



UNIVERSIDAD DE LEÓN

INSTITUTO DE MEDIO AMBIENTE, RECURSOS NATURALES Y BIODIVERSIDAD

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA Y FÍSICA APLICADAS

ÁREA DE INGENIERÍA QUÍMICA

TESIS DOCTORAL

COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE BIOMASA PROCEDENTE DE CULTIVOS ENERGÉTICOS CONVENCIONALES Y NUEVOS CULTIVOS

*<<Thermal behaviour of biomass derived from
traditional and new energy crops>>*

Dirigida por:

Dr. Luis Fernando Calvo Prieto

Dra. Ana Isabel García Pérez

Dra. Marta Otero Cabero

Presentada por

Sergio Paniagua Bermejo

para optar al grado de Doctor

León, 2019

Tesis Doctoral por compendio de publicaciones

Effect of waste organic amendments on *Populus* sp biomass production and thermal characteristics

S. Paniagua, L. Escudero, C. Escapa, R.N. Coimbra, M. Otero, L.F. Calvo.

Renewable Energy, (2016), 94, doi:10.1016/j.renene.2016.03.019.

Effect of Applying Organic Amendments on the Pyrolytic Behavior of a *Poplar* Energy Crop.

S. Paniagua, L. Escudero, R.N. Coimbra, C. Escapa, M. Otero, L.F. Calvo.

Waste and Biomass Valorization, (2018), 9(8), doi:10.1007/s12649-017-9885-1.

Chlorella sorokiniana thermogravimetric analysis and combustion characteristic indexes estimation.

S. Paniagua, L.F. Calvo, C. Escapa, R.N. Coimbra, M. Otero, A.I. García

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, (2018), 131(3), doi:10.1007/s10973-017-6734-1.

*“No es lo hondo que caíste lo que cuenta,
sino lo alto que rebotaste”*

(Zig Ziglar, 1926 - 2012)

Agradecimientos

“Agradecer siempre es difícil. No debes quedar mal con nadie”. ¿Cuántas veces habré podido decir esta frase en los últimos meses?, muchas. La verdad es que ahora no me parece tan difícil: tengo muy claro a quien quiero dedicar esta tesis. Antes, debo realizar una advertencia. Como en las antiguas películas en las que se podía mostrar contenido que hería la sensibilidad de los espectadores, este apartado de agradecimientos va a ser extenso, luego, si el lector así lo considera, puede acometer directamente la lectura de la tesis omitiendo este apartado. Una vez aclarado esto, vamos allá:

>< A ti, a la única persona sin la cual esta tesis no habría existido, al tío más loco y a la vez inteligente y constante que he conocido, al mismo que de repente te dice que le ajustes los parámetros cinéticos de un perfil térmico como que te invita al cine para ver la última peli de, como no, su querido hombre araña. Si esta tesis dura 100 caras necesitaría otras 100 para agradecer todo lo que has hecho y sigues haciendo por mí. Como sé que no te gustan todas estas “parafernalias”, vamos a dejarlo aquí; pero tranquilo: me vaya donde me vaya, ten por seguro que siempre voy a seguir a tu lado tirándome al río porque seguro que habrá peces ><.

A mi tío Chema. Mi familia me va a perdonar, pero en el orden de prioridades ahora vienes tú. ¿Te acuerdas de cuando íbamos a pescar verano tras verano? ¿o de cuando veíamos los partidos del Madrid y sufríamos como tontos? ¿las noches en la bodega? Y... sobre todo, ¿te acuerdas de cuando tuve que venir de León y me ponía a llorar como un condenado? Pues sí, yo sí que me acuerdo, y nunca olvidaré tu frase: “Sergio, ¡coge piedras que van a por ti!”. Lo cierto es que espero haber cogido las piedras suficientes para que, aunque no pueda contártelo en persona, puedas estar lo suficientemente orgulloso de mí como te mereces y que, ahí donde estés, me sigas dando fuerzas para todos los retos que me depare la vida. Yo, mientras tanto, seguiré cogiendo piedras como tú me aconsejaste. Esta tesis es tuya, nunca lo olvides.

A mi familia, a toda ella, pero en especial al trío calavera: mi madre, mi padre y mi hermana. No quiero pensar la “pasta” que os habréis dejado en mí. Ni las preocupaciones, ni los dolores de cabeza, etc. Pero... al final todo ha merecido la pena. Mama, aunque no pueda recetar ibuprofenos, ya puedes decir que tu hijo es doctor. Papa, tranquilo que voy a

seguir sacando fines de semana para ir a descansar a la orilla del río. Natalia, seguiré viendo pelis de Disney contigo, no te preocupes. Además, y aunque esto no os lo puedo prometer, intentaré estar lo más cerca de vosotros siempre que pueda.

A mi abuelo “Chen”. No me preguntéis por qué, pero mi abuelo y yo siempre hemos tenido una afinidad especial. La verdad es que mi vida habría sido mucho más complicada sin esas cenas con huevos con perejil (cuya receta no voy a desvelar), sin esos paseos en bici, sin todas esas historias que le contaba y que me hacían sentir importante, sin todo, ¡gracias abu!

A mis abuelas, vosotras sois parte viva de todo el camino que he tenido que recorrer para llegar a este punto. Pediros perdón en primer lugar por no haber podido pasar con vosotras todo el tiempo que merecíais y en segundo por esconderos esas tijeras del pajar que, aun a día de hoy, nadie sabe dónde están, y por hacer rabiar a las gallinas. Así era yo ☺. Lo dicho, me acuerdo mucho de vosotras.

A mi directora de tesis Ana I, por haberme “dado el empujón” en su momento a iniciar esta aventura (aún recuerdo nuestra conversación en tu despacho) y por darme luz y apoyo en tantos y tantos momentos.

A mi directora Marta, por su ayuda durante estos años.

A todos mis compañeros de laboratorio, en especial a Luis Escudero (¡qué grande eres bailable!), Mario, Samuel, Carla, Ricardo y las titis. Sin ellos el día a día habría sido muy diferente.

A Guzmán. Perdóname amigo, pero tú te mereces un (es)párrafo en exclusividad. Ocho años de calvario, 11, 51, Jesús Rubio 4, etc. Y encima... tenemos que aguantarnos en el laboratorio. He conocido matrimonios que han durado menos. Mi vida en León ha sido como es gracias a ti, a nuestras discusiones filosóficas de casi todo, a nuestros encontronazos, a nuestras calentadas... en fin, gracias por haber estado y estar ahí. ¡Si tú sabes más...!

A CR, por esas visitas exprés que curiosamente coincidían con fiestas en León, por esos baños “free” en la piscina, por ofrecerse de sparring en el frontón... Nos vemos en Villada city.

A todas esas personas especiales de las “Sanchas” y “Los Isidoros”. Super, Lara, JJ, Barrio, Chuco, Jose, la Comonte, Mantas, las Nurias, Rosa, Dulce, Mari.... Y a María José, uno de los grandes descubrimientos a nivel personal de estos últimos años.

Y como no podía ser menos, a todo el mundo del arbitraje. Una de mis pasiones ocultas para aquellos que me ven en el laboratorio día tras día, pero sin la cual no sería como soy. Xabel, Edu, Hernán, estoy seguro de que nuestra promesa en algún momento se cumplirá, hacerme caso. Nombrar al estamento arbitral es nombrar a Torres, Vega, Santi, Celes, de la Torre, Zumeta, Natalia, Silvi, Vicente, Miguel, Zai, Bea, Santos, Pablo, Juan, David ... a todos. Gracias por tener tanta paciencia conmigo y, como he dicho en anteriores ocasiones, esta tesis ha sido posible gracias a los *breaks* que teníamos cada finde.

À todas as pessoas que passaram tempo comigo em Aveiro. Graças a eles me senti em casa em todo o momento e me trataram como da família desde o primeiro dia (embora sem a comida da minha mãe :) Sobre tudo a Estela, a Professora Teresa Nunes, a Ana Calvo e a Dra. Célia Alves.

Da mesma forma, não posso esquecer a professora Margarida Arrobas e o professor Manuel Ângelo Rosa e todo o apoio recebido em Bragança. Da mesma forma, a Valkiria, a Soraia, a Rita e a Ana. Graças a eles, eu fui trabalhar todos os dias com um sorriso, tudo embora eu robei a mesa de trabalho :) E não menos importante foi o Bruno, meu parceiro de batalhas lá além de um bom amigo.

致所有让我在湘潭拥有了一次难忘的经历的好朋友，特别是江瑞轩

Y a todos aquellos de los que de forma inconsciente me he olvidado.

Muchas gracias

Muito obrigado

谢谢

Financiación

La presente tesis se ha podido llevar a cabo gracias a la ayuda concedida al doctorado por parte la Universidad de León dentro del *programa de ayudas para la realización de estudios de doctorado en el marco del programa propio de investigación de la Universidad de León* así como gracias a la concesión de una beca del *Programa de Formación de Profesorado Universitario (FPU)* del Ministerio de Educación, Cultura y Deporte (FPU14/05846).

Índice de contenidos

Resumen.....	XIII
Abstract.....	XV
Listado de abreviaturas.....	XVII
Capítulo 1. PRESENTACIÓN	1
1.1. Justificación de las unidades temáticas	3
1.2. Referencias bibliográficas	5
1.3. Resumen de las publicaciones	6
Capítulo 2. INTRODUCCIÓN	9
2.1. Generalidades	11
2.1.1. <i>El uso de la energía: no sólo un problema para los científicos</i>	11
2.1.2. <i>Combustibles fósiles: S. O. S.</i>	11
2.1.3. <i>Energías renovables: primer contacto</i>	12
2.2. Biomasa.....	14
2.2.1. <i>Composición de la biomasa</i>	14
2.2.2. <i>Biomasa agrícola</i>	16
2.2.3. <i>Biomasa procedente de residuos</i>	16
2.2.4. <i>Biomasa forestal</i>	18
2.3. Energía biomásica.....	19
2.3.1. <i>Cultivos energéticos</i>	19
2.3.2. <i>Obtención de la energía</i>	20
2.3.3. <i>Tratamientos previos</i>	21
2.3.4. <i>Procesos térmicos</i>	23
2.3.4.1. <i>Combustión</i>	23
2.3.4.2. <i>Gasificación</i>	26
2.3.4.3. <i>Pirólisis</i>	30
2.3.5. <i>Ventajas e inconvenientes de la energía biomásica</i>	33
2.4. Fuentes biomásicas seleccionadas	35

2.4.1. Cultivo energético de chopo (<i>Populus</i> sp.).....	36
2.4.2. Cultivo energético de <i>Chlorella sorokiniana</i>	37
2.5. Referencias bibliográficas.....	41
Capítulo 3. OBJETIVOS.....	49
3.1. Relativos al cultivo de chopo (<i>Populus</i> sp) durante combustión y pirólisis	51
3.2. Relativos al cultivo de la especie de microalga <i>Chlorella sorokiniana</i>	51
Capítulo 4. MATERIAL Y METODOLOGÍA.....	53
4.1. Cultivo energético de <i>Populus</i> sp.	55
4.1.1. Material	55
4.1.2. Metodología.....	55
4.2. Cultivo energético de <i>Chlorella sorokiniana</i>	56
4.2.1. Material	56
4.2.2. Metodología.....	56
Capítulo 5. ARTÍCULO I	59
“Effect of waste organic amendments on <i>Populus</i> sp biomass production and thermal characteristics”	61
Capítulo 6. ARTÍCULO II.....	79
“Effect of Applying Organic Amendments on the Pyrolytic Behavior of a Poplar Energy Crop”	81
Capítulo 7. ARTÍCULO III	97
“ <i>Chlorella sorokiniana</i> thermogravimetric analysis and combustion characteristic indexes estimation”	99
Capítulo 8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	111
8.1. Cultivo energético de <i>Populus</i> sp	113
8.2. Cultivo energético de <i>Chlorella sorokiniana</i>	115
8.3. Referencias bibliográficas	117
Capítulo 9. CONCLUSIONES.....	119
9.1. Relativas al cultivo de chopo (combustión)	121
9.2. Relativas al cultivo de chopo (pirólisis)	121

9.3. <i>Relativas al cultivo de Chlorella sorokiniana</i>	122
Capítulo 10. CONCLUSIONS	123
10.1. <i>Related to poplar crop (combustion)</i>	125
10.2. <i>Related to poplar crop (pyrolysis)</i>	125
10.3. <i>Related to Chlorella sorokiniana</i>	126

Resumen

Mediante este documento se lleva a cabo un estudio de investigación donde los cultivos energéticos son los protagonistas. En concreto, se ha analizado un cultivo de chopo (*Poplar* sp) y de una especie de microalga (*Chlorella sorokiniana*). De esta forma, se valorizaron energéticamente cultivos de diferente naturaleza que, además, son catalogados como cultivos convencionales (chopo) o nuevos cultivos (microalgas). Así, fue la *valorización energética de un cultivo de chopo y microalga* el principal objetivo de esta tesis.

En el caso concreto del *cultivo de chopo*, se empleó una parcela con aproximadamente 1400 árboles mantenida durante cuatro años. Se usaron ejemplares de cuatro clones diferentes para analizar la influencia de los mismos bien sobre el rendimiento energético y agronómico. Al margen de contar con la variable tipo de clon, se introduzco una segunda: fertilización orgánica sobre el terreno. En concreto, y al margen de las subparcelas control, se emplearon dos tipos de fertilizantes: uno procedente de la estación depuradora de aguas residuales (EDAR) de León y otro derivado de la depuradora de una industria láctea. La valorización energética se realizó para los tratamientos térmicos de combustión y pirólisis. Dicha valorización se efectuó mediante la analítica de las muestras, el análisis termogravimétrico y la estimación de una serie de parámetros cinéticos e índices térmicos. Los resultados concluyeron que los distintos clones tenían una composición similar en base a su analítica. Así mismo, la aplicación de fertilizante orgánico supuso un incremento en el volumen de biomasa obtenido. Los perfiles termogravimétricos fueron diferentes para la combustión y pirólisis. Los valores de los parámetros cinéticos analizados también sufrieron variaciones según el proceso térmico empleado. Estos parámetros son los que aconsejan el empleo de la combustión en detrimento del proceso pirolítico debido a la menor energía requerida y la mayor velocidad en las reacciones. Además, no existió una combinación de clon–tratamiento con mejores resultados energéticos para ambos procesos, sino que cada uno contó con una combinación como más favorable.

La especie seleccionada de microalga, *Chlorella sorokiniana*, fue cultivada en fotobiorreactores. Así mismo, la biomasa fue muestreada para diferentes días de cultivo. Al igual que sucediera con el cultivo de chopos, la analítica de las muestras junto al análisis termogravimétrico y parámetros cinéticos e índices fueron estimados. Los resultados denotaron valores de poder calorífico para esta especie de microalga deshidratada similares

a los de la biomasa del chopo y ligeramente superiores a los de la biomasa herbácea. En relación a los días de muestreo, el mejor comportamiento (mayores índices térmicos, así como mayores valores de DTG_{max}) para prácticamente todos los casos aconteció a los días 19 y 21 del ensayo.

Abstract

Through this document, a research study was carried out having as protagonists the energy crops. Specifically, a poplar (*Poplar* sp) and a microalgae (*Chlorella sorokiniana*) crop were analysed. In this way, crops of different nature (conventional and new crops) were valued energetically. Thus, the main objective of this thesis was the *energy valorisation of these certain crops*.

For *poplar crop*, a four years plot with approximately 1400 trees was used. Different clones were planted to analyse their influence either on energy yield or on agronomic yield. Apart from having the clone type variable, a second one was added: organic fertilization. Apart from the control subplots, two types of fertilizers were used: one from the WWTP of Leon and another derived from a treatment plant for a dairy industry. The energy study was carried out for thermal combustion and pyrolysis treatments. It was carried out through the samples fuel analysis as well as thermogravimetric analysis and the estimation of a series of kinetic parameters and thermal indexes. Results concluded that the different clones had a similar composition based on their analytical. Likewise, the application of organic fertilizer implied an increase in the volume of biomass obtained. The thermogravimetric profiles were different for combustion and pyrolysis. The values of the kinetic parameters analyzed also suffered variations according to the thermal process used. These parameters are those that advised the use of combustion instead of the pyrolytic process in order to the lower energy required and higher speed in the reactions. In addition, there was no a clone-treatment combination with better energy results for both processes. Each one had a combination as more favourable.

The microalgae species selected, *Chlorella sorokiniana*, was cultured in photobioreactors; in the same way, algae biomass samples were taken for different culture days. Following the same protocol as in the case of the poplar, fuel analysis together with the thermogravimetric analysis and kinetic parameters and indexes were estimated. The results denoted HHV values for this dehydrated microalgae species similar to those of poplar biomass and slightly higher than those of herbaceous biomass. In relation to the sampling days, the best performance (higher thermal indices, as well as higher values of DTG_{max}) for practically all cases, occurred on days 19 and 21 of the trial.

Listado de abreviaturas.

Abreviatura	Significado
A o k_0	Factor de frecuencia
AF-2	Clon de <i>Populus x euramericana</i> con el mismo nombre (AF-2)
AF-8	Clon de <i>Populus x euramericana</i> con el mismo nombre (AF-8)
B_i	Índice <i>burnout</i> para la pirólisis
BIOSOLIDS	Tratamiento donde se aplicó lodo deshidratado de depuradora
CONTROL	Nombre del tratamiento en el cual no se aplicó ningún fertilizante al suelo
D	Índice de desvolatilización
D_f	Índice <i>burnout</i> para la combustión
D_i	Índice de ignición
DTA	Análisis térmico diferencial
DTG	Termogravimetría derivada
DTG _{max}	Valor asociado a la DTG máxima de un perfil termogravimétrico
E_a	Energía de activación
EDAR	Estación depuradora de aguas residuales
EERE	Oficina de Eficiencia Energética y Energía Renovable
FAO	Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura
GEI	Gases de efecto invernadero
HHV	Poder calorífico superior
I-214	Clon de <i>Populus x interamericana</i> con el mismo nombre (I-214)
LARECOM	Laboratorio regional de combustibles
LHV	Poder calorífico inferior
LTI	Laboratorio de técnicas instrumentales
MUD	Tratamiento donde se aplicó lodo procedente de una industria láctea
S o CCF	Índice característico de combustión
SD	Desviación estándar
P	Índice característico de la pirólisis
PBRs	Fotobiorreactores
PET	Polietileno
P_i	Índice pirolítico
T_0	Temperatura inicial del proceso

TA	Análisis térmico
T_{DTGmax}	Temperatura a la cual se alcanza el máximo valor para la DTG
T_e	Temperatura de ignición
T_f	Temperatura final del proceso
TG	Termogravimetría
TGA	Análisis termogravimétrico
T_p	Temperatura asociada a la pirólisis
UNAL	Clon de <i>Populus x interamericana</i> con el mismo nombre (UNAL)

Capítulo 1

••

Presentación

1. Presentación.

1.1. JUSTIFICACIÓN DE LAS UNIDADES TEMÁTICAS.

Abastecer energéticamente a la humanidad es uno de los principales problemas de la sociedad actual. El rápido crecimiento de la población y el desarrollo tecnológico llevan asociado un aumento en la demanda energética. Se cree que esta demanda aumentará en un 50% antes de alcanzar el año 2030 (Maness *et al.*, 2009). Considerando que los combustibles fósiles, en los cuales ha recaído hasta ahora la tarea de hacer frente a esta demanda, son finitos (Abas *et al.*, 2015), es necesario buscar nuevas alternativas energéticas para que se pueda garantizar una solución a este problema. Lo cierto es que pese a ser considerado como un problema capital, pocos países han adoptado la postura de empezar una disminución drástica en su consumo (Covert *et al.*, 2016). Es en este momento cuando los cultivos energéticos pueden desempeñar un rol importante. Se endiente por estos a aquellos cuya finalidad es la obtención de energía mediante el empleo de la biomasa que se extrae de ellos. Son múltiples las especies vegetales que se han usado con este fin. En esta tesis doctoral se empleó, por una parte, el chopo (*Populus sp.*) y, por otra, un cultivo de la microalga (*Chlorella sorokinana*). De rápido crecimiento y características térmicas óptimas, el chopo ha sido ampliamente estudiado por la comunidad científica (Gamalero *et al.*, 2012; Carmona *et al.*, 2015; Pardon *et al.*, 2018). Lo que diferencia las investigaciones aquí realizadas con las ya existentes es, por un lado, el empleo de 4 clones distintos (UNAL, I-214, AF-2 y AF-8) y, por otro, el uso de un fertilizante orgánico como aporte de nutrientes (lodo deshidratado de depuradora). La utilización de estos lodos supone el aprovechamiento de un residuo generado en las EDAR que, de otra forma, y muy rara vez, contaría con una segunda utilidad. En estas estaciones depuradoras existe una línea de fangos a la que van a parar una serie de residuos que acabarán constituyendo una cantidad considerable de este material cuyo potencial como fertilizante puede ser aceptable. Lo aconsejable es reducir el contenido en humedad de estos lodos para, al margen de facilitar su transporte, lograr una densificación de los mismos y disminuir la dosis durante el fertilizado. Así, una plantación de chopos fue diseñada considerando como fertilizante diferentes lodos de depuradora: uno proveniente de la EDAR de la ciudad de León (España) y otro lodo procedente de una industria alimentaria. La biomasa obtenida fue empleada para la valorización térmica de los clones de

chopo bajo procesos térmicos de combustión y pirólisis. Las publicaciones relacionadas con el cultivo de chopos son las mostradas en este documento en los **capítulos 5 y 6**.

Al margen del empleo de una especie lignocelulósica tradicional, también se estudió (**capítulo 7**) el rendimiento energético durante combustión de la microalga *Chlorella sorokiniana*. El término genérico “microalgas” se refiere a un gran grupo de microorganismos fotosintéticos muy diversos de dimensiones microscópicas (2-200µm). Aunque poco estudiadas, estas algas ubiquestas ofrecen un alto potencial como nuevas fuentes de energía (Shuba and Kifle, 2018). A la hora de ser empleadas como biocombustibles, estas microalgas han recibido más atención que las macroalgas. Posiblemente este hecho sea debido a que las microalgas pueden cultivarse de forma simple empleando estanques o fotobiorreactores con suministro de nutrientes o aguas residuales y a que, además, la producción de microalgas no requiere de tierra cultivable de alta calidad (Sanchez-Silva *et al.*, 2013). Si a todo ello le sumamos que, además de tener en su composición una cantidad de aceite para producir biodiesel superior en 15-300 veces al de los cultivos tradicionales (Chisti, 2007), cuentan con un ciclo de cosecha mucho más corto (de 1 a 10 días dependiendo de la especie y el proceso) que el de los cultivos tradicionales (Schenk *et al.*, 2008), el potencial como nuevo combustible de las microalgas es, cuanto menos, digno de valorar. Así, hay autores como Demirbas (2010) que afirman que las algas pueden llegar a producir entre 30 y 100 veces más energía por hectárea que la que pudiera proporcionar un cultivo terrestre.

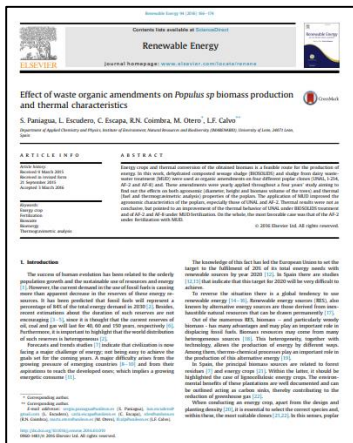
1.2. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- Abas, N., Kalair, A. and Khan, N. (2015) "Review of fossil fuels and future energy technologies", *Futures*. Pergamon, 69, pp. 31–49. doi:10.1016/J.FUTURES.2015.03.003.
- Carmona, R., Nuñez, T. and Alonso, M. F. (2015) "Biomass yield and quality of an energy dedicated crop of poplar (*Populus* spp.) clones in the Mediterranean zone of Chile", *Biomass and Bioenergy*. Pergamon, 74, pp. 96–102. doi:10.1016/J.BIOMBIOE.2015.01.004.
- Chisti, Y. (2007) "Biodiesel from microalgae", *Biotechnology Advances*, 25(3), pp. 294–306. doi:https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2007.02.001.
- Covert, T., Greenstone, M. and Knittel, C. R. (2016) "Will we ever stop using fossil fuels?", *Journal of Economic Perspectives*, 30(1), pp. 117–138.
- Demirbas, A. (2010) "Use of algae as biofuel sources", *Energy Conversion and Management*. Pergamon, 51(12), pp. 2738–2749. doi:10.1016/J.ENCONMAN.2010.06.010.
- Gamalero, E., Cesaro, P., Ciatelli, A., Todeschini, V., Musso, C., Castiglione, S., Fabiani, A. and Lingua, G. (2012) "Poplar clones of different sizes, grown on a heavy metal polluted site, are associated with microbial populations of varying composition", *Science of The Total Environment*. Elsevier, 425, pp. 262–270. doi:10.1016/J.SCITOTENV.2012.03.012.
- Maness, P.-C., Yu, J., Eckert, C. and Ghirardi, M. L. (2009) "Photobiological hydrogen production—prospects and challenges", *Microbe*, 4(6), pp. 659–667.
- Pardon, P., Reubens, B., Mertens, J., Verheyen, K., Frenne, P. de, Waes, C. van and Reheul, D. (2018) "Temperate agroforestry: yield of five key arable crops near tree rows of *Populus* × *canadensis*.", *Temperate agroforestry: yield of five key arable crops near tree rows of Populus* × *canadensis*. European Agroforestry Federation/University of Santiago de Compostela, pp. 471–475.
- Sanchez-Silva, L., López-González, D., Garcia-Minguillan, A. M. and Valverde, J. L. (2013) "Pyrolysis, combustion and gasification characteristics of *Nannochloropsis gaditana* microalgae", *Bioresource Technology*. Elsevier, 130, pp. 321–331. doi:10.1016/J.BIORTECH.2012.12.002.
- Schenk, P. M., Thomas-Hall, S. R., Stephens, E., Marx, U. C., Mussgnug, J. H., Posten, C., Kruse, O. and Hankamer, B. (2008) "Second Generation Biofuels: High-Efficiency Microalgae for Biodiesel Production", *BioEnergy Research*, 1(1), pp. 20–43. doi:10.1007/s12155-008-9008-8.
- Shuba, E. S. and Kifle, D. (2018) "Microalgae to biofuels: 'Promising' alternative and renewable energy, review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Pergamon, 81, pp. 743–755. doi:10.1016/J.RSER.2017.08.042.

1.3. RESUMEN DE LAS PUBLICACIONES.

La tesis doctoral que se presenta constituye un compendio de tres publicaciones. La totalidad pertenecen a revistas indexadas en el JCR que hacen alusión a la valorización energética de la biomasa procedente de diversos cultivos energéticos. A continuación, se presentan las publicaciones que posteriormente serán expuestas.

CAPÍTULO (5)



Título: Effect of waste organic amendments on *Populus sp* biomass production and thermal characteristics,

Revista: Renewable Energy, (2016), 94,

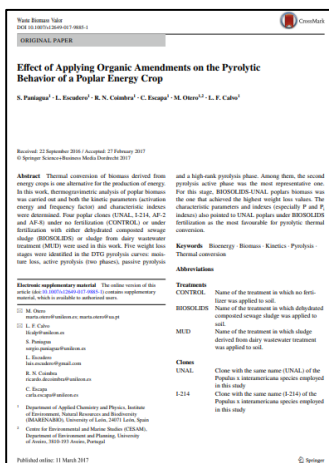
doi:10.1016/j.renene.2016.03.019.

Autores: S. Paniagua, L. Escudero, C. Escapa, R.N. Coimbra, M. Otero, L.F. Calvo.

Breve reseña: En esta publicación se valorizó energéticamente la biomasa procedente de una plantación de chopos situada

en León (España). Las especies vegetales fueron fertilizadas orgánicamente recorriendo a lodos de depuradora. El proceso térmico que se estudió fue la *combustión*. Así mismo, se analizó el rendimiento agronómico para los distintos clones y tratamientos.

CAPÍTULO (6)



Título: Effect of Applying Organic Amendments on the Pyrolytic Behavior of a Poplar Energy Crop,

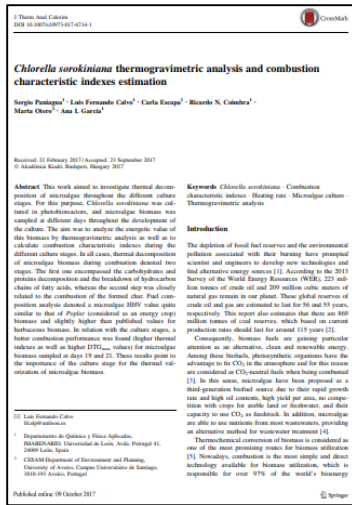
Revista: Waste and Biomass Valorization, (2018), 9(8),

doi:10.1007/s12649-017-9885-1.

Autores: S. Paniagua, L. Escudero, R.N. Coimbra, C. Escapa, M. Otero, L.F. Calvo.

Breve reseña: Recurriendo a la misma parcela de la publicación asociada al capítulo anterior, las muestras de biomasa de chopo se sometieron a un proceso *pirólitico*. Además, en este artículo

se incorpora el cálculo de una serie de índices térmicos que facilitan la interpretación de la cinética.



Título: *Chlorella sorokiniana* thermogravimetric analysis and combustion characteristic indexes estimation.

Revista: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, (2018), 131(3), doi:10.1007/s10973-017-6734-1.

Autores: S. Paniagua, L.F. Calvo, C. Escapa, R.N. Coimbra, M. Otero, A.I. García.

Breve reseña: Es en este capítulo en el que se aborda todo lo relativo al cultivo energetico asociado a la microalga *Chlorella sorokiniana*. Considerando la evolución del cultivo y llevando

a la practica un proceso térmico de combustión, se estimó el rendimiento enegético de la especie algal seleccionada.

Capítulo 2

•

Introducción

2. Introducción.

2.1. GENERALIDADES.

2.1.1. El uso de la energía: no sólo un problema para los científicos.

El 14 de marzo del pasado 2018 fallece uno de los científicos más emblemáticos del último siglo (XX), Stephen Hawking (1942 – 2018). Si bien es cierto que su legado en el campo de la astrofísica y física teórica es un dogma para la comunidad científica actual, no menos importante es la frase que promulgó en el año 2016 en la VII Edición de los Premios Fundación BBVA Fronteras del Conocimiento: *“¿cómo alimentaremos a una población en crecimiento, cómo proporcionaremos agua y generaremos energía renovable, cómo ralentizaremos el cambio climático? Espero que la ciencia y la tecnología nos den la respuesta”*.

Prácticamente de forma coetánea, posiblemente uno de los personajes actuales más influyentes, Bill Gates (1955), realizó la siguiente afirmación: *“casi todas las maneras de producir electricidad hoy en día, a excepción de las energías renovables emergentes y nucleares, liberan CO₂. Y así, lo que vamos a tener que hacer a escala global, es crear un nuevo sistema. Por ello, necesitamos milagros con la energía”* (Gates, 2019). Si bien es cierto que esta sentencia no es del todo cierta (la biomasa, por ejemplo, es considerada una energía renovable y genera CO₂), resulta, cuanto menos curioso, ver como dos representantes de campos de trabajo completamente diferentes se preocupan por el bienestar de la sociedad focalizándose en la energía.

Si, retomando la frase de Bill Gates, al hecho de la mencionada liberación de CO₂, el cual conlleva un incremento del efecto invernadero y por ende un mayor calentamiento global y problemas de salud (Farhad *et al.*, 2008), le sumamos el uso masivo de combustibles fósiles en la sociedad actual, se hace imprescindible la búsqueda de fuentes de energía alternativas que contribuyan a marcar una senda que sea capaz de alcanzar, o por lo menos intentarlo, el *milagro* al que hacía alusión.

2.1.2.- Combustibles fósiles: S.O.S.

El uso masivo de los combustibles fósiles no es algo reciente. El éxito de la evolución humana ha estado ligado a la disponibilidad de los recursos y a la energía (Meadowcroft, 2009). Sin embargo, la demanda energética actual está causando una disminución severa en las reservas de este tipo de combustibles. Actualmente, tal es la importancia de este tipo de

energía que se prevé para el año 2030 el 84% de la energía estará íntimamente relacionada con los combustibles fósiles (Shafiee y Topal, 2009). El problema radica en que estimaciones recientes sobre la duración de las reservas no son para nada alentadoras (Covert *et al.*, 2016). Se cree que, al ritmo de consumo actual, las reservas de aceite, carbón y gas podrían durar 40, 60 y 150 años respectivamente (Lior, 2010).

Si a los aspectos anteriores le sumamos que los países (tanto desarrollados como emergentes) tienden a incrementar su nivel de desarrollo y que necesariamente este desarrollo está estrechamente relacionado con un crecimiento en el consumo energético, se intensifica la necesidad de buscar alternativas energéticas capaces de lograr un nuevo modelo en el que los combustibles fósiles dejen de ser prioritarios.

Aclarados estos aspectos, en este primer apartado de la tesis se pretende acercar al lector a una serie de conceptos que serán de gran utilidad para lograr una comprensión completa de dicho documento. Aspectos que no por ser conocidos dejan de ser relevantes y merecen ser recordados.

2.1.3.- Energías renovables: primer contacto.

En los párrafos anteriores se ha venido haciendo alusión al término de “energías alternativas”. Estas pueden ser renovables o no renovables. Son las primeras las que son objeto de este apartado.

Energías renovables son *aquellas que derivan de recursos naturales inagotables a los que se puede recurrir de manera permanente* (Rathore y Panwar, 2007). Dentro de estos recursos destacan el viento, el sol, la lluvia, las mareas de los océanos, los recursos geotérmicos y la biomasa.

En 2008, aproximadamente 19% del consumo de energía global procedía de fuentes no asociadas con el uso de combustibles fósiles, estando presentes la biomasa con un 13% de ese 19% y la energía hidroeléctrica con un 3,2%. La proporción de las energías renovables en lo que a la producción de electricidad se refiere oscila el 18%. En términos generales, puede decirse que las renovables sustituyen a los combustibles convencionales en cuatro áreas distintas: generación de energía, agua caliente, combustibles para el transporte y servicios de energía rural (Khalil, 2012).

El seleccionar un tipo de energía u otro tiene sus implicaciones globales que afectan a las emisiones de gases de efecto invernadero, a la distribución de los recursos hídricos, al

consumo de minerales y a la fabricación y transporte de equipos. Entre la comunidad científica se cree que las tecnologías asociadas a las energías renovables son más sostenibles que muchas fuentes de energía actuales. Sin embargo, la aplicación de cualquier energía renovable requiere un análisis de sostenibilidad que se centre principalmente en los efectos ambientales, los costes de externalidades y la economía y financiación de su implantación. Con todo, queda demostrado que antes de profesar información sobre esta tema es necesario antes realizar una investigación exhaustiva para tener una seguridad ambiental y económica (Mohtasham, 2015).

Tal y como puede leerse el trabajo de Kralova y Sjöblom (2010), se prevé que la importancia de las energías renovables vaya en aumento a medida que avancemos en el presente siglo (XXI) (Tabla I).

Tabla I – Evolución y estimación de las principales energías renovables hasta el año 2040 – Modificado de (Kralova and Sjöblom, 2010).

	2001	2010	2020	2030	2040
Consumo total	10038	10549	11425	12352	13310
<i>Biomasa</i>	1080	1313	1791	2483	3271
Geotérmica	43,2	86	186	333	493
Viento	4,7	44	266	542	688
Solar térmica	4,1	15	66	244	480
Solar térmica (electricidad)	0,1	0,4	3	16	68
Hidroeléctrica (Gran escala)	22,7	266	309	341	358
Hidroeléctrica (Pequeña escala)	9,5	19	49	106	189
Fotovoltaica	0,1	2	24	221	784
Marina	0,05	0,1	0,4	3	20
Total Energías Renovables	1365,5	1745,5	2964,4	4289	6351
Contribución Energías Renovables (%)	13,6	16,6	23,6	34,7	47,7

* Datos expresados en millones de toneladas de petróleo equivalente (tep).

Con los datos de la tabla anterior, puede decirse que se espera que la contribución de las energías renovables sea cada vez más notoria, pasando de un valor porcentual del 13% a principios del siglo XXI a un valor próximo al 50% para la mitad del mismo siglo.

Para que la importancia de es este tipo de energías haya sido tal, la madurez tecnológica alcanzada ha sido esencial (sobre todo en el caso de la tecnología eólica, solar y de

combustión de biomasa). Es precisamente de esta última fuente energética, la biomasa, de la que se ocupará la presente tesis doctoral.

2.2. BIOMASA.

A la hora de definir el término *biomasa* muchas son las posibles acepciones que nos podemos encontrar dependiendo de la fuente consultada. De este modo, la Oficina de Eficiencia Energética y Energía Renovable (EERE, de sus siglas en inglés) define biomasa como un *recurso energético derivado de la materia orgánica*; por su parte, la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) lo hace como *un material de origen biológico excluyendo aquel inmerso en las formaciones geológicas y transformado en fósiles* (Dahiya, 2015). No obstante, el autor de la presente tesis prefiere adoptar la definición que dieron Jarabo y sus colaboradores en el año (2000) por ser, según su punto vista, una de las más intuitivas y sencillas. Estos autores definieron la biomasa como el *conjunto de materia orgánica que haya tenido su origen inmediato como consecuencia de un proceso biológico, ya sea de origen animal o vegetal*. De esta forma se rompe con la creencia erróneamente adoptada de que la biomasa necesariamente tiene su origen en organismos exclusivamente vegetales.

Pese a que en nuestro planeta existen grandes cantidades de biomasa, la cantidad real disponible para energía es el resultado de un balance entre la producción y el autoconsumo de los seres vivos (Nomiyama *et al.*, 2014). Estos mismos autores dictaminaron una clasificación para los distintos productos que podían obtenerse de la biomasa. Según su criterio, estos productos serían (i) abono y pienso, (ii) materias primas de productos químicos, como aminoácidos y sustancias químicas útiles, (iii) materiales como plásticos y resinas, (iv) combustibles como etanol, diésel, pelets de madera, biogás y combustibles sólidos, (v) energía térmica y (vi) energía eléctrica.

2.2.1.- Composición de la biomasa.

Desde el punto de vista químico, la biomasa es un material compuesto constituido por una mezcla de hemicelulosa, celulosa, lignina y extractos. La proporción de las sustancias anteriores así como su estructura química depende de la especie (Di Blasi, 2008).

La celulosa es el polímero más abundante a nivel mundial (Sun, 2010). La celulosa de los diferentes tipos de biomasa es químicamente indistinguible excepto por su grado de polimerización. Además de celulosa, los organismos vegetales (bien sean leñosos o

herbáceos) contienen una serie de compuestos que les confieren sus propiedades características. Estos componentes son la hemicelulosa y la lignina (Figura 1).

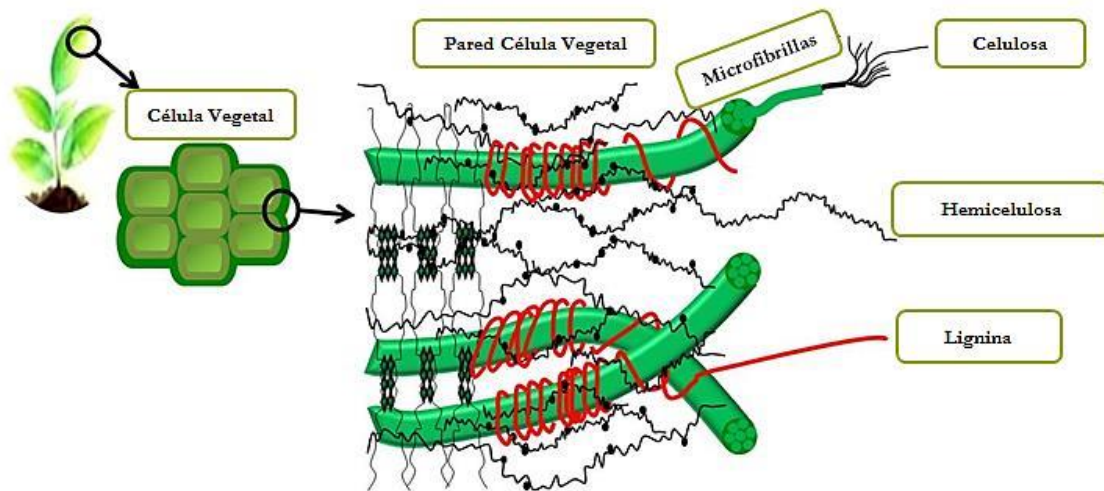


Figura 1.- Composición y estructura de la biomasa lignocelulósica. Modificado por (Gurdo, 2016) de (Tomme, Warren, & Gilkes, 1995).

A diferencia de la celulosa, la composición de la hemicelulosa y lignina es heterogénea y puede variar considerablemente incluso dentro de la misma especie. La hemicelulosa es una molécula compleja de carbohidratos que ayuda a asociar las fibras de celulosa en las paredes celulares de las plantas. Por su parte, la lignina es un polímero no carbohidratado que rellena los espacios entre la celulosa y la hemicelulosa. Cuando ambos compuestos (celulosa, hemicelulosa y lignina) aparecen juntos, es a lo que se conoce como lignocelulosa (Gurdo, 2016). La hemicelulosa se puede descomponer en azúcar fermentable y luego convertirse en alcohol (etanol) y otros combustibles. En cambio, la lignina es difícil de convertir en otras formas utilizables y, por tanto, se considera un subproducto. A medida que las tecnologías para transformar la lignina mejoran pueden surgir nuevos mercados para su uso.

Gran parte de la materia prima (biomasa) empleada para obtener energía proviene de tres fuentes: forestal, agricultura y residuos. Mientras que la agricultura y los residuos proporcionan biomasa de naturaleza dispar, los bosques ofrecen material leñoso cuya homogeneidad está más identificada. Cada una de estas fuentes tiene limitaciones de disponibilidad y calidad, así como cuestiones de accesibilidad. Estos parámetros pueden afectar el precio de esta biomasa (Suntana *et al.*, 2009).

A estas fuentes biomásicas anteriores deben añadirse los cultivos acuáticos. Dentro de estos cultivos acuáticos, las microalgas se han convertido en los últimos años en una incipiente fuente bioenergética (Zhang *et al.*, 2000; Pane *et al.*, 2001; Peng *et al.*, 2001; Shuba y Kifle, 2018). Por ello, uno de los artículos incluidos en esta tesis doctoral hace alusión directa al comportamiento térmico de *Chlorella sorokiana*, una microalga cuyo uso está generalizado.

En los siguientes sub-apartados se detallan los distintos tipos de biomasa.

2.2.2.- Biomasa agrícola.

Este tipo de biomasa proviene de cultivos específicos para la producción de bioenergía así como de residuos agrícolas. Estos residuos son, por una parte, material no comestible para el ser humano y, por otra, materiales con alto contenido en celulosa que quedan después de la cosecha de los cultivos. Los cultivos bioenergéticos incluyen plantas anuales cultivadas por sus azúcares, almidones o aceites, y plantas no comestibles herbáceas perennes. Los residuos agrícolas incluyen hojas y tallos. Cultivos anuales como el maíz también pertenecen a este tipo de biomasa.

Los cultivos perennes son plantas herbáceas y plantas leñosas que viven durante más de un periodo de crecimiento y por tanto no tienen que ser plantados cada año. Estos son la principal fuente de biomasa lignocelulósica para biocombustibles de segunda generación (2G). Son considerados biocombustibles de este tipo aquellos que derivan de biomasa procedente de residuos; mientras que, en los biocombustibles de primera generación o 1G, a diferencia de los anteriores, los residuos agrícolas pueden ser usados para alimentación de población humana o ganado. La mayoría del bioetanol de primera generación en el mundo se produce con materias primas derivados de cultivos alimentarios anuales (Kim y Dale, 2004; Williams *et al.*, 2012). Los biocombustibles 2G se obtienen con materias primas no aprovechables para alimentación humana, como residuos forestales y agrícolas, que tienen elevado contenido de celulosa y lignina, principales componentes de las paredes celulares de las plantas (Ramos *et al.*, 2016). Estos últimos han recibido una considerable atención porque no son cultivos destinados a la alimentación y proporcionan un rendimiento potencial a largo plazo así como beneficios ambientales que no son alcanzados normalmente en la agricultura de cultivos anuales (Anex *et al.*, 2007; Sanderson y Adler, 2008). Estos

beneficios ambientales potenciales incluyen protección de los hábitats de vida silvestre, prevención de la erosión del suelo y mejora de la calidad del agua (Glover *et al.*, 2010).

2.2.3.- Biomasa procedente de residuos.

Los residuos de biomasa están formados por materiales orgánicos excedentes de procesos industriales, líquidos agrícolas y residuos sólidos (por ejemplo, el estiércol), residuos sólidos municipales y residuos de construcción. Muchos procesos industriales y operaciones de fabricación producen residuos, desperdicios o co-productos que pueden utilizarse potencialmente para la bioenergía. Las principales fuentes de residuos no leñosos incluyen los residuos de papel y la fabricación textil. Las fuentes de materiales de desecho leñoso incluyen subproductos de aserraderos (serrín, virutas, etc.). Las tecnologías de conversión para estos desechos son potencialmente los mismos que para la madera virgen (Antizar-Ladislao y Turrion-Gomez, 2008).

Mención especial merecen los residuos agrícolas. Estos incluyen materiales que quedan en los campos después que han sido cosechados, subproductos de procesos industriales y estiércol de ganado. Son una fuente importante de materias primas celulósicas. Pese a la gran cantidad existente de ellos, su disponibilidad difiere según la ubicación (región, país y dentro de los países) debido a variaciones de clima y suelo. Variaciones que afectan a la idoneidad de crecimiento de los cultivos particulares. El uso de residuos agrícolas deber ser cuidadosamente planificado y gestionado por su importante papel en el control de la erosión y mantenimiento de la calidad del suelo y su uso como forraje. Los restos de poda de cultivos leñosos pueden ser considerados residuos agrícolas. Estos materiales presentan un contenido hídrico y mineral variable, elevado contenido en materia orgánica, y una relación C/N generalmente alta (Williams *et al.*, 2012).

Dentro de los residuos biomásicos debemos incluir también los residuos ganaderos y los residuos urbanos. Debido a su productividad, las granjas producen grandes cantidades de estiércoles (residuos húmedos) de animales. Normalmente estos residuos ganaderos se suelen aplicar al campo para fertilizarlos. Esta práctica, de no ser acometida con una serie de analíticas y cálculos previos, puede conllevar a una sobre-fertilización del terreno y/o a una contaminación de las masas de agua colindantes. En lo que respecta a los residuos urbanos, los centros urbanos generan diferentes formas de biomasa, como, por ejemplo: residuos alimenticios, papel, cartón, madera, etc. Por otro lado, la basura orgánica en descomposición

produce compuestos volátiles (metano, dióxido de carbono, etc.) que contribuyen al efecto invernadero. Estos compuestos tienen un alto valor energético que puede ser empleado para generar energías limpias. Posiblemente estos últimos residuos son, a día de hoy, los menos estudiados en virtud a la heterogeneidad de los mismos.

2.2.4.- Biomasa forestal.

En términos porcentuales, la biomasa leñosa de origen forestal juega un papel importante dentro de la bioenergía (Demirbas, 2004). Esta sigue siendo la fuente más usada como combustible para calentar las dependencias (sobre todo en las zonas rurales) (Cooke *et al.*, 2008). Pese a la importancia de dicha biomasa, pocos bosques de rotación extendida (se conocen así a aquellos que presentan ciclos de crecimiento y cuya cosecha dura décadas) son administrados específicamente para proveer biomasa para bioenergía (Hedenus y Azar, 2009). En cambio, la biomasa para bioenergía es típicamente un co-producto de las actividades de manejo forestal (por ejemplo, eliminación de combustibles peligrosos) o actividades comerciales que suponen un alto valor de los materiales como la madera comercializable (Williams *et al.*, 2012).

2.3. ENERGÍA BIOMÁSICA.

A la energía que se obtiene de la biomasa se la conoce como *energía biomásica*. Esta tiene su origen en el crecimiento de la planta, que fija el CO₂ atmosférico mediante la fotosíntesis, proceso que se lleva a cabo gracias a la clorofila presente en los cloroplastos de las plantas. Aunque la obtención de este tipo de energía es una práctica muy generalizada, en los países subdesarrollados no se han obtenido rendimientos similares a los países desarrollados (Madruga, 2008).

2.3.1.- Cultivos energéticos.

Con este sub-apartado la visión de las fuentes de biomasa experimenta un cambio radical. Mientras que las fuentes de biomasa anteriores no habían sido concebidas para fines energéticos (los objetivos que se perseguían eran otros¹), los cultivos energéticos se establecen con la única finalidad de obtener biomasa que posteriormente sea empleada para producir energía.

Se entiende por *cultivo energético* a aquel cultivo agrícola, forestal o acuático, cuya producción parcial o total se utiliza como materia prima para generar energía aprovechable (Nava García y Doldán García, 2014).

Este tipo de cultivos puede clasificarse en:

- Agrícolas. Muchas son las especies que se han cultivado. Las regiones con más superficie destinada a cultivos energéticos agrícolas son Estados Unidos (EUA) Unión Europea (UE) y Brasil. En EUA existen más de 10 millones de ha, principalmente de maíz (*Zea mays*) y soja (*Glycine max*). La UE cuenta con alrededor de 6 millones de hectáreas de cultivos agrícolas, destacando la colza (*Brassica napus*) la remolacha azucarera (*Beta vulgaris altissima*) (Rosillo-Calle *et al.*, 2009). En Brasil son 4 millones de hectáreas, de las cuales el 90% están ligadas a la caña de azúcar (*Saccharum officinarum*) y el 10 % a la soja. China tiene poco más de 1 millón de hectáreas, Canadá, India, Indonesia y Malasia no llega ni siquiera a esa cifra (Williams *et al.*, 2015).
- Forestales. Hablar de cultivos energéticos forestales es hacerlo de especies con rápido de crecimiento y capacidad de rebrote después de la poda. El chopo (*Populus spp.*) y

¹ Normalmente estos objetivos van ligados a obtener un alto rendimiento (t/ha) del cultivo implantado.

el roble (*Quercus* spp.) son dos de las especies más cultivadas (Ceotto *et al.*, 2016; Shangguan *et al.*, 2018). Se suele asociar este tipo de cultivos con especies arbóreas. Esta afirmación no es cierta. Existen especies arbustivas que también pueden ser utilizadas como especies energéticas; entre otras el escobón (*Cytisus striatus*), la escoba negra (*Cytisus scoparius*) y el tojo (*Ulex* spp.), especies muy presentes en la gran mayoría de los montes del norte de la península ibérica.

- Acuáticos. Estos son los cultivos de los que se tiene menos información. Posiblemente sea por las condiciones de cultivo (no tan sencilla como los cultivos anteriores) o por la dificultad de la selección de las especies. Al margen de lo anterior, este tipo de cultivos ofrecen una serie de ventajas que puede hacer vislumbrar una línea presente/futura de investigación. Entre otras, las especies acuáticas cuentan con una mayor eficiencia fotosintética que los cultivos convencionales (Najafi *et al.*, 2011) y precisan de menores superficies de cultivo sobreviviendo en condiciones más adversas (Milano *et al.*, 2016).

Conocidos los diferentes tipos de cultivos energéticos, en el documento que abarca la presente tesis se va a trabajar con el chopo (*Populus* spp.) como representante de un cultivo forestal y con la microalga *Chlorella sorokiniana* como especie seleccionada de un cultivo acuático. Las características de ambas especies serán pormenorizadas en apartados venideros.

2.3.2.- Obtención de la energía.

Dependiendo de su naturaleza, la biomasa será sometida a un proceso de transformación u otro con el fin de poder aprovechar al máximo la energía obtenida. Así, podemos llevar a cabo la obtención de energía mediante:

- Extracción directa. En la naturaleza hay plantas en cuyo metabolismo se generan compuestos de alto poder energético que pueden extraerse fácilmente si se recurre a la utilización de disolventes. Este método de obtención es el más inusual debido al limitado número de organismos vegetales que reúnan estas características. El girasol (*Helianthus annuus*) o la soja (*Glycine max*) son ejemplos de plantas de las cuales puede realizarse extracción directa.
- Procesos bioquímicos. Este tipo de procesos tiene por objetivo obtener etanol (mediante una fermentación alcohólica), metanol (a través de una digestión

anaerobia) o biogás (procesos de digestión). Para llevar a cabo este tipo de procesos es necesaria la presencia de determinados organismos que, bien se pueden encontrar de forma intrínseca en las distintas fuentes biomásicas, o que hay que adicionar. Estos organismos tratan biomasa de alto contenido en humedad.

- Procesos termoquímicos. Este tipo de procesos conllevan reacciones químicas irreversibles que acontecen, y esto es lo que diferencia a un proceso de otro, a diferentes temperaturas y atmósferas (contenido de oxígeno). Dentro de estos procesos podemos diferenciar la combustión, gasificación y pirólisis. Estos procesos serán abordados en apartados posteriores, estando las principales diferencias entre ellos en el tipo de atmósfera con la que se trabaja así como en la temperatura del proceso. Estas características pueden ser observadas en la Tabla II.

Tabla II – Procesos térmicos. Principales características.

Proceso térmico	Atmósfera	Temperatura máxima del proceso
Combustión	Con oxígeno	1000 °C
Gasificación	Pobre en oxígeno	700 - 800 °C
Pirólisis	Inerte (sin oxígeno)	600 °C

2.3.3.- Tratamientos previos.

Normalmente la biomasa no se suele usar sin tratamientos previos ya que es húmeda y poco densa. Por ello, hay que transformarla en combustibles sólidos, líquidos o gaseosos que cumplan las siguientes condiciones:

- Alto contenido energético por unidad de volumen.
- Bajo contenido en cenizas.
- Fácilmente transportable.

Por lo tanto, dependiendo de las características, tipo y procedencia de la biomasa, suele ser necesaria la aplicación de ciertos tratamientos físicos previos que, en muchos casos, son de gran importancia para que la biomasa pueda competir de forma real con otras fuentes de energía que son, a priori, más eficientes (Caputo *et al.*, 2005). Los pretratamientos más comunes son el secado, el astillado y la peletización.

- Reducir el contenido en humedad. La humedad de la biomasa y la duración del correspondiente secado dependerán de la naturaleza de la misma, el clima, la elaboración, la forma en la que vaya a ser almacenada o la época de obtención entre otros. Altos valores de humedad no son deseables cuando se habla de combustiones (un mayor contenido en agua implica una menor proporción de los elementos cuya oxidación proporcionan energía). Sin embargo, al llevar a cabo la gasificación o pirólisis son necesarios determinados valores mínimos de humedad que garanticen la viabilidad de las reacciones que acontecen en estos procesos.

A fin de reducir el contenido de humedad hasta valores recomendados de entre 8-15% (García-Maraver *et al.*, 2015) se llevan a cabo procesos de secado. Existen muchas técnicas de secado que no son Técnicas que no son objeto del presente documento. Simplemente matizar que, en la última década, a los secadores convencionales se les ha sumado el secado solar; siendo esta última una alternativa que permite la reducción del consumo de energía en el proceso (Montero, 2005).

- Densificación del material. Al aumentar la densidad estamos reduciendo el volumen de las muestras, con lo que el espacio necesario para albergar el material será menor. Densificar está estrechamente relacionado con los procesos de astillado y peletizado.

El astillado consiste en cortar y moler la madera hasta reducirla a partículas de pequeño tamaño (astillas). Para producir una unidad de peso seco de astillas, la cantidad inicial a utilizar variará en función de la densidad del producto que se astilla.

En el caso de la fabricación de pelets o peletizado, el proceso se lleva a cabo mediante un sistema de rodillos que rotan sobre la superficie de una matriz (dependiendo de la disposición de la matriz se habla de un tipo de peletizado u otro) generándose así presión sobre un manto de materia prima y forzándose el flujo de la biomasa a través de orificios. El producto final es cortado por los rodillos a medida que sale la biomasa compactada (Arranz, 2011; Justo, 2014). El empleo de material lignocelulósico permite la no utilización de aditivos a la hora de peletizar. De otra manera sería necesaria la utilización de estos aditivos para lograr una correcta cohesión de los materiales. Estos aditivos que aumentarían la contaminación de estos pelets cuando sean sometidos a procesos térmicos (Marcos, 1994). Posteriormente, y una vez

enfriado, el pelet adquiere su consistencia final. Además, a la hora de peletizar, es importante que los niveles de humedad y tamaño de partícula sean óptimos para obtener una buena consistencia del material final y que la peletizadora pueda operar a un determinado rendimiento (Miranda *et al.*, 2010; Justo, 2014).

Como puede apreciarse son muchas las etapas que han de seguirse para lograr un material procedente de biomasa para que sus propiedades puedan asemejarse a las de los combustibles fósiles. Sin embargo, todas estas ventajas que denotan los productos densificados hacen rentable el procesado de los mismos (Obidziński, 2014; Guo *et al.*, 2015).

2.3.4.- Procesos térmicos.

Los procesos térmicos más importantes a los que puede ser sometida la biomasa son la combustión, gasificación y pirólisis (Figura 2). En los siguientes sub-apartados se efectúa una síntesis de los mismos.

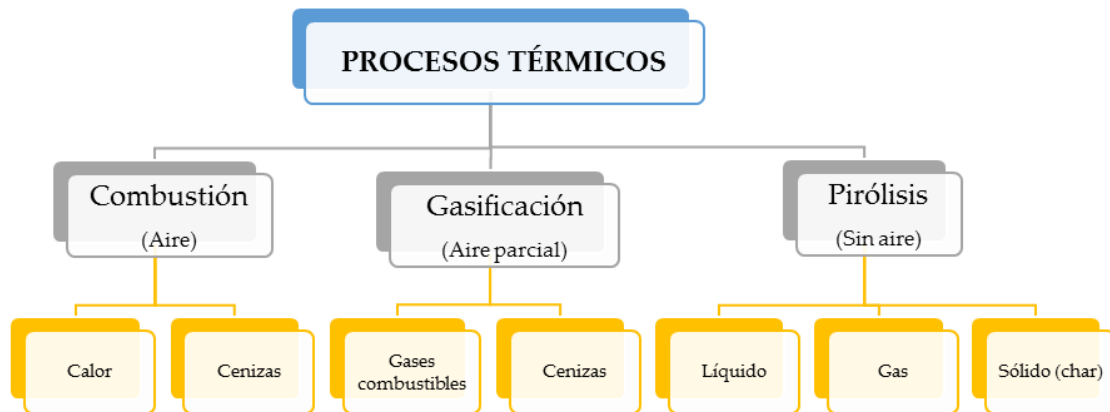


Figura 2.- Esquema de los procesos térmicos y productos resultantes de los mismos.

2.3.4.1.- Combustión.

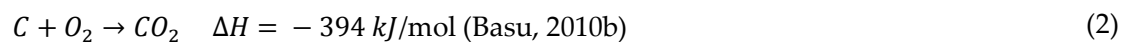
Se define como un conjunto de reacciones químicas exotérmicas, relativamente veloces, acompañadas de emisión de energía radiante en la región visible, que se producen entre las sustancias combustibles (C, H principalmente) y el comburente (O₂). De forma más intuitiva puede decirse que es un proceso de transformación de la materia en presencia de oxígeno, dando lugar a la formación de nuevas sustancias y a la liberación de energía en forma de calor y luz. También aparece material incombustible al que denominamos cenizas. La combustión se lleva a cabo con un exceso de oxígeno sobre el teórico calculado (estequiométrico) para garantizar la combustión completa.

La reacción típica de combustión sería la reflejada en la expresión (1):



El carácter exotérmico de la ecuación anterior nos indica que en la combustión se está liberando energía. La biomasa que se combustiona lo hace a temperaturas en torno a los 1000°C.

En los procesos de combustión un aspecto a considerar será el contenido en carbono. Cuanto mayor sea este, se estará favoreciendo en mayor medida la reacción (2):



La combustión se puede diferenciar en tres fases que pueden darse de forma consecutiva o pueden solaparse. Estas fases son:

- Evaporación de la humedad presente en las muestras de biomasa. Este contenido hídrico no aporta energía al proceso; con lo que es conveniente realizar un tratamiento previo de secado de las muestras para que esta fase sea lo menos acusada posible.
- Liberación de volátiles². Estos elementos empiezan a eliminarse a partir de los 200°C. Aproximadamente un 80 % de la biomasa se convierte en compuestos volátiles a esta temperatura.
- Combustión del residuo carbonoso a partir de 500 °C.

Por otra parte, el proceso de combustión está afectado por una serie de factores (que suelen depender los unos de los otros) tales como el porcentaje de oxígeno, la temperatura del proceso así como por una serie de características físicas, químicas y térmicas que se detallan a continuación (Miranda, 2005):

Características físicas:

- Granulometría. Un tamaño de partícula más pequeño hace que exista una mayor superficie de contacto entre el combustible y el comburente, con lo que se favorece la transferencia de calor y, por consiguiente, la combustión.

² Material gaseoso que se volatiliza bajo una atmósfera inerte o reductora

- Densidad. Una alta densidad y contenido de carbono fijo facilitan la combustión y el rendimiento del proceso global. Es por ello que es tan importante acometer el tratamiento previo de densificado.
- Humedad. Un mayor contenido en humedad provoca un menor rendimiento de la combustión. El tratamiento previo de secado minimiza este problema.

Relacionado con *las características químicas*, la biomasa debe contener bajos niveles de azufre, cloro y flúor (de forma general se cumplen estas condiciones), ya que de lo contrario se propiciaría la formación de ácidos que pueden provocar problemas de corrosión en el equipo además de la emisión de subproductos tóxicos perjudiciales para la salud y el medio ambiente. La biomasa de naturaleza herbácea tiene un mayor contenido en cloro y azufre (Demirbas, 2004). Este mayor contenido en azufre afecta a las reacciones de oxidación de este elemento (ecuaciones 3 y 4).



Por su parte, un alto contenido en cloro estaría relacionado con problemas de *fouling*; entendiéndose por este proceso a aquella deposición y acumulación de materiales no deseados en las partes internas o externas de la maquinaria donde se llevan a cabo los procesos térmicos (incluyendo calderas e intercambiadores de calor) (Ibrahim, 2012). Tal es la preocupación por la aparición del *fouling* que gran parte de los esfuerzos de innovación en procesos térmicos están siendo encaminados a eliminar o minimizar esta acumulación de materiales indeseados en las calderas (Romeo y Gareta, 2009; Bartolomé y Gil, 2013).

La principal *característica térmica* de las muestras bajo condiciones de oxidación es el poder calorífico (energía por unidad de masa). Dentro de este debemos hacer una distinción entre poder calorífico superior e inferior:

- Poder calorífico superior (*higher heating value, HHV*). Cantidad de energía desprendida en la combustión completa de la biomasa considerándose la condensación del vapor de agua originado en la propia reacción de combustión (ecuación 1).

- Poder calorífico inferior (lower heating value LHV). Energía desprendida en la combustión completa de una muestra de biomasa sin tener en cuenta el calor latente de la condensación del vapor de agua.

Aunque la tecnología avanza en los últimos años, la mayoría de las calderas no son capaces de recuperar este vapor de agua, con lo que se debería trabajar con valores de poder calorífico inferior. Digo se debería porque la comunidad científica especializada usa, a efectos comparativos, valores de HHV. La Tabla IV muestra característicos de distintas fuentes energéticas.

Tabla III – Valores medios de poder calorífico superior para los materiales combustibles más comunes.

Material combustible	Higher heating value HHV (MJ/kg)	Referencia
Carbón	18-25	(Majumder <i>et al.</i> , 2008)
Biomasa herbácea	15-19	(Jenkins <i>et al.</i> , 1998)
Biomasa lignocelulósica	17-20	(Paniagua <i>et al.</i> , 2016)
Microalga deshidrata	19-22	(Rizzo <i>et al.</i> , 2013; Raheem, Sivasangar, <i>et al.</i> , 2015)

2.3.4.2.- Gasificación.

Se denomina gasificación a un conjunto de reacciones termoquímicas que se producen en un ambiente pobre en oxígeno (aquí está una de las diferencias con la combustión) y que da como resultado la transformación de un sólido en una serie de gases susceptibles de ser utilizados en una caldera (síntesis de productos), en una turbina de gas o en un motor de combustión interna, tras ser debidamente acondicionados. Se pueden distinguir dos tipos de gasificación:

- Con aire. Se obtiene un gas pobre con alto contenido en N₂ (gas inerte que por sí solo no tiene valor energético). La ventaja de utilizar aire es que las temperaturas del proceso no son muy elevadas (en torno a 700 - 800 °C).
- Sin aire. El proceso se lleva a cabo con oxígeno puro. Los gastos económicos del proceso se incrementan al utilizar este gas. Se emplea cuando el usuario tiene el objetivo de lograr productos selectos (como metanol o gasolina).

En el proceso de gasificación la celulosa se transforma en hidrocarburos más ligeros (pudiéndose obtener monóxido de carbono e hidrógeno). Esta mezcla de gases tiene un poder calorífico equivalente a la sexta parte del poder calorífico del gas natural cuando se emplea aire como agente gasificante.

Son múltiples las distintas clasificaciones de las fases que engloban la gasificación. A continuación se expone una que, sin ser la más exhaustiva, puede proporcionar al lector unas nociones elementales de dicho proceso térmico.

- Combustión de parte del combustible (exotérmica).
- Gasificación del resto del material (CO y H₂).
- Formación de CH₄ y otros hidrocarburos.

La gasificación no es una tecnología desarrollada recientemente, sino que ha sido un recurso habitual en periodos de carencia o escasez de combustibles ligeros. Esta permite convertir sólidos (carbón, biomasa) en gases que pueden ser empleados en motores de combustión interna, calderas y turbinas. Por otro lado, la gasificación como concepto de proceso puede aplicarse para sintetizar combustibles líquidos de alta calidad en el proceso denominado Fischer-Tropsch (Tijmensen *et al.*, 2002).

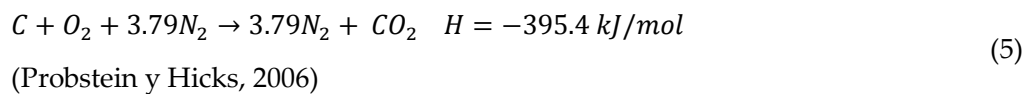
Además de sustituir a combustibles ligeros de origen fósil, la gasificación permite obtener altos rendimientos eléctricos a partir de biomasa; cuestión ésta muy difícil mediante combustión directa para generación de vapor y posterior expansión en un turbo alternador. Mediante gasificación se pueden alcanzar rendimientos eléctricos de hasta un 30-32% mediante el uso de moto-generadores mientras que con un ciclo Rankine convencional simple las cifras rondan un 20% de rendimiento eléctrico (BESEL, 2007).

La gran variedad de combustibles que son gasificados parece hacer imposible la presentación de una teoría válida para todos ellos. Sin embargo, los fenómenos predominantes de la pirólisis o desvolatilización y la gasificación del char³ que queda son similares en todos estos combustibles. En el desarrollo de la teoría de la gasificación es posible centrarse en el caso de la gasificación del carbón puro, y discutir las influencias que ocasionan las características del resto de los combustibles en el proceso. El proceso de gasificación se lleva a cabo en rangos

³ Material sólido carbonoso, normalmente con propiedades combustibles, que surge a modo de residuo de los diferentes procesos térmicos.

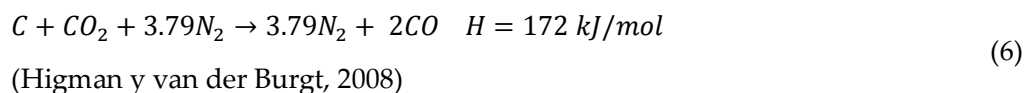
de temperatura de 650 °C a 1100 °C (Estrada y Meneses, 2004). El proceso de gasificación de carbón sólido, ya sea en forma de carbón, coque o char, involucra en las reacciones a los componentes de carbono, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno, agua y metano. Las reacciones producidas son las siguientes:

1. Combustión completa de parte del material carbonoso (ecuación 1). El residuo que se combustiona completamente es un 20-30 %. El 80 % que queda sin combustionar se encuentra a una temperatura de 700 °C – 800 °C debido a que se ha elevado la temperatura pero no cuenta con oxígeno suficiente para oxidarse completamente.

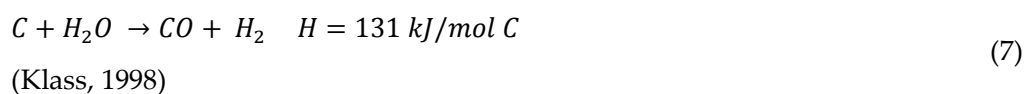


La energía liberada en esta reacción es la que se empleará como fuente energética en el resto del proceso.

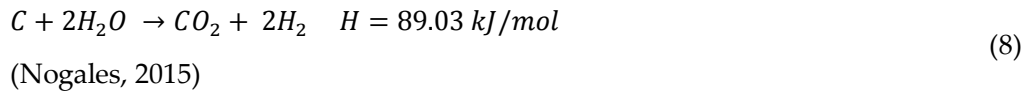
2. Precisamente el residuo carbono que no se ha combustionado puede reaccionar con CO₂ de la anterior combustión generándose monóxido de carbono, CO (expresión 6). El CO es un gas muy energético. La energía para esta reacción se obtiene de la expresión 5.



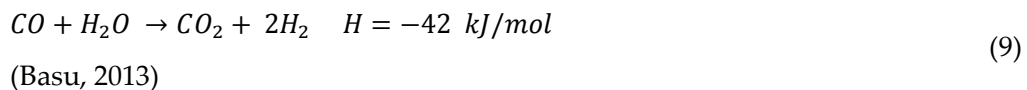
3. En el proceso de gasificación se requiere que la muestra contenga un contenido mínimo de humedad (10 – 15 %). Si el combustible está seco hay que adicionarle agua. En los puntos donde la temperatura sea superior a 900°C, el carbono incandescente reacciona con el vapor de agua (H₂O), para formarse CO e H₂. Energéticamente el H₂ y el CH₄ proporcionan más energía que el CO. La reacción a la que alude este sub-apartado 3 (expresión 7) también es endotérmica.



4. En zonas donde la temperatura del reactor es 500-600 °C, el carbono incandescente reacciona con dos moléculas de H₂O. La reacción 8 vuelve a ser endotérmica y en ella se forma CO₂, gas sin interés energético que, además, es uno de los principales culpables del cambio climático (González Elizondo *et al.*, 2003; Hernández, 2008).



5. Si la muestra de biomasa contara con mayor contenido en humedad (H₂O), ese CO reaccionaría con H₂O. Al consumir el CO la eficiencia del proceso disminuiría. Gracias a esta expresión 9 el lector puede percibir la importancia de tratar con valores óptimos de humedad merced a la realización de un correcto tratamiento previo de secado.



6. A temperaturas de unos 500 °C, el char reacciona con H₂, para dar lugar a CH₄ a través de la reacción



Los *principales factores* que juegan un papel importante en la gasificación, tal y como afirman Basu (2010a) y Nogales (2015), son:

- Temperatura. La temperatura es un parámetro importante en todas las etapas y, por tanto, en el rendimiento final del proceso. Como idea general puede decirse que a altas velocidades de calentamiento y alta temperatura final se produce mayoritariamente gas; mientras que a temperaturas finales y velocidades de calentamiento menores se producen mayoritariamente líquidos y sólidos.
- Presión. El aumento de la presión no favorece las reacciones de gasificación, haciendo aumentar las proporciones de hidrocarburos y alquitranes. Algunos tipos de gasificadores trabajan a presión atmosférica y otros pueden trabajar a presiones de hasta 3000 kPa.

- Relación agente gasificante/biomasa. Este es uno de los parámetros más importantes en la gasificación. Valores muy bajos de este parámetro pueden indicar que no se genera la cantidad suficiente de energía para mantener el proceso en las condiciones adecuadas, produciendo una disminución del rendimiento.
- Análisis elemental e inmediato de las muestras. El primero (elemental) influye en la proporción agente gasificante/biomasa óptima así como en la delimitación de la producción de contaminantes del tipo óxidos de nitrógeno y/o azufre o de cloruro de hidrógeno. El segundo (inmediato) nos facilita el contenido en contenido de cenizas, material volátil y carbono fijo entre otros. El aspecto más crítico para la gasificación son las cenizas: no es deseable sobrepasar un contenido del 10%. Estas cenizas hay que retirarlas del gasificador para evitar su acumulación. Una propiedad importante de las cenizas es su punto de fusión. Si este se sobrepasa de valores límite pueden formarse escorias que van a obstruir los equipos. Las cenizas, al ser inertes, no intervienen en los equilibrios químicos de las reacciones de gasificación, pero pueden tener un efecto catalítico acelerando la reacción de gasificación del residuo carbonoso con vapor de agua, especialmente al existir óxidos metálicos como K_2O , CaO , MgO , P_2O_5 , etc.
- Tamaño y características de la partícula. El tamaño de la partícula influye en el tiempo necesario para que el proceso tenga lugar. Para variar el tamaño de la partícula se pueden considerar los procesos de densificación y de molienda. Estos procesos elevan los costos de operación.
- Humedad. Influye sobre la viabilidad del proceso y el balance térmico del proceso. Una parte del calor producido debe utilizarse para evaporar esa cantidad de agua. También influye sobre la composición del gas de salida llegando incluso a desplazar algunas reacciones.

2.3.4.3.- Pirólisis.

Es la descomposición térmica de un material en atmósfera inerte (en ausencia de oxígeno). Los valores de temperaturas con los que se trabajan son inferiores a los de los procesos térmicos anteriores. De esta forma, se obtienen combustibles líquidos o sólidos, además del gas, en función de la composición de la biomasa y otras condiciones.

La pirólisis es un proceso endotérmico (entalpía positiva) en el que el reactor no mantiene por sí solo la temperatura, requiere de un aporte térmico que, aunque puede tener diferentes orígenes, se suele realizar con el mismo material con el que se trabaja.

Las reacciones químicas de la pirólisis son más complejas que las del proceso de gasificación. Complejidad de la que no es objeto el presente documento, con lo que, al contrario de lo que se hizo con la gasificación, no se pormenorizaran las distintas reacciones, sino que simplemente se dará a continuación una noción de las etapas de un proceso pirolítico convencional (Castells y García, 2012). Etapas que están supeditadas al valor de temperatura alcanzada (Nogales 2015).

- Hasta los 200 °C se produce una pérdida de agua y otros productos volátiles.
- Entre 200 y 250 °C los constituyentes menos estables se descomponen desprendiendo agua y óxidos de carbono formándose hidrocarburos líquidos oxigenados.
- Hacia los 275 °C se genera la mayor parte de los hidrocarburos líquidos. Reacción exotérmica que recalienta la masa hasta 300-350 °C.
- Por encima de los 300 °C comienza la formación de productos carbonosos de alto peso molecular (alquitranes y coque).

Esta temperatura será, junto con el tiempo de residencia, los parámetros que permitan diferenciar un tipo de pirólisis de otro. La Tabla IV muestra un resumen de los principales tipos.

Tabla IV - Principales tipos de pirólisis y características asociadas. Modificado de (Castells and García 2012).

	Lenta	Convencional	Rápida	Flash
Temperatura (°C)	< 400	< 500	> 600	400 - 800
Rampa de calentamiento	Baja	Baja	Muy Elevada	Elevada
Tiempo de residencia	Muy Largo	Largo	Muy corto	Corto

Conocidos los requerimientos de este proceso, y sobre todo las desventajas del mismo (requerimiento de atmósfera inerte, endotérmico, etc.), su llevada a la práctica se justifica desde el punto de vista de (1) ser el único tratamiento térmico capaz de generar productos

en los tres estados (sólido, líquido y gaseoso) y (2) en la utilización de los carbonizados derivados del mismo cuya capacidad de adsorción de contaminantes puede ser empleada, sino al mismo nivel que el carbón activo comercial, en procesos de biorremediación.

Del proceso pirolítico surgen una serie de *productos* que se englobarían en los siguientes epígrafes:

1. Residuo sólido carbonoso que contiene carbones, alquitranes y cenizas denominado biosólido o biochar.
2. Líquido que contiene compuestos hidrocarbonados (biolíquido o bioaceite). Mezcla compleja de compuestos orgánicos de entre 5 y 20 átomos de carbono, con una gran proporción de compuestos aromáticos.
3. Gas compuesto por hidrógeno, óxido de carbono e hidrocarburos gaseosos. Mezcla de hidrocarburos ligeros, predominando los compuestos de 1 a 4 átomos de carbono, además de CO, CO₂, H₂ y pequeñas cantidades de H₂S.

Así mismo, también existen una serie de *factores* que pueden afectar a la pirólisis de las muestras de biomasa:

- Temperatura. Es uno de los parámetros más importantes. En buena medida será el responsable de los productos finales que se obtengan.
- Tiempo de residencia. Tiempo que las muestras están en el reactor.
- Rampa de calentamiento. Aumento de la temperatura por unidad de tiempo en el reactor.

Los tres parámetros anteriores son los que determinan el tipo de pirólisis (Tabla IV) que se está llevando a cabo (Jesus, 2014)

- Análisis del material. El análisis elemental, inmediato y poder calorífico de las muestras de biomasa deber tenerse muy presente a la hora de utilizar un proceso térmico u otro. Así, materiales con alto poder calorífico no se recomendarían para pirolizar, ya que el rendimiento energético que se obtendría con los mismos en una combustión o, en menor medida, en una gasificación, serían superiores a los de la pirólisis.

- Presión. La pirólisis en atmósfera inerte a presión reducida aumenta el rendimiento en alquitranes.
- Tamaño de la partícula. Influye sobre los mecanismos de transferencia de calor. A mayor tamaño de la partícula, menor velocidad de reacción y menor rendimiento en gases y líquidos.

2.3.5.- Ventajas e inconvenientes de la energía biomásica.

Comparándola con los combustibles fósiles, la energía biomásica ofrece una serie de ventajas.

Algunas de ellas se citan a continuación:

1. Reducción de las emisiones a la atmósfera. Someter la biomasa a procesos térmicos no está exenta de la emisión de gases de efecto invernadero, GEI. Sin embargo, se dice que la cantidad de GEI emitida por este tipo de energía (biomásica) es menor en comparación con las energías convencionales. Entre la comunidad científica se hace esta afirmación debido a que las especies vegetales son capaces de capturar CO₂ antes de ser sometidas a cualquier proceso térmico. Es por ello que el balance de GEI se minimiza si consideramos este dióxido de carbono capturado por los ejemplos vegetales como parte de su proceso fotosintético.
2. Minimización de las emisiones de contaminantes hidrogenados o sulfurados (Nogales, 2016).
3. El aprovechamiento de la masa forestal con fines biomásicos hace que las zonas forestales estén más saneadas a la vez que se evita la propagación de incendios y se mejora la calidad de las ejemplares vegetales (Nogales, 2016).
4. Estrechamente ligado con el punto anterior, al reforestar las zonas deforestadas o las tierras agrícolas con cultivos con fines biomásicos, se contribuye a la retención del agua y por lo tanto se disminuyen los procesos erosivos y la desertificación (Nogales, 2016).
5. Aspecto socio-económico. Al emplear la biomasa se está dando un impulso a todas aquellas áreas rurales o en desarrollo a través de la creación directa de puestos de trabajo de la misma forma que se establece un mercado con una demanda continua

y sin fluctuaciones importantes que revaloriza los recursos de las zonas afectadas (Marrison y Larson, 1996).

6. Menor dependencia del uso de combustibles fósiles. Quizás sea esta la principal ventaja, o por lo menos en lo que al ámbito de este documento se refiere. Al emplear biomasa estamos ofreciendo nuevas alternativas energéticas que hacen que la importancia de las energías convencionales disminuya
7. Generalmente, durante su crecimiento, los cultivos energéticos presentes en los países europeos secuestran carbono de la atmósfera (Schulze *et al.*, 2010) siendo, además, un sumidero de metano (Ciais *et al.*, 2010).

Conocidas las principales ventajas asociadas a este tipo de energía, y para analizar la situación desde un punto de vista objetivo, se entra ahora a valorar en las líneas siguientes algunos de los inconvenientes del empleo de este tipo de energía; ya se adelanta que gran parte están relacionados con las instalaciones que se emplean:

1. El emplear energía biomásica requiere de una mayor inversión inicial por parte de los usuarios que la que pueda suponer la asociada a las energías convencionales (energiasrenovablesinfo, 2018)
2. Menor rendimiento energético. Normalmente los recursos biomásicos cuentan con menor rendimiento (referido en términos de poder calorífico) que los combustibles convencionales, con lo que se precisa de una mayor cantidad para igual el comportamiento de estos (McKendry 2002). Además, el rendimiento en caldera va a depender estrechamente de la calidad del combustible que se utilice como fuente de energía.
3. Al margen de ocupar más espacio, las instalaciones relacionadas con energía procedente de la biomasa se limpian peor y necesitan mayor mantenimiento (Hargassner, 2016).

2.4. FUENTES BIOMÁSICAS SELECCIONADAS.

La superficie dedicada para cultivos energéticos se incrementó diez veces durante la primera década de siglo XXI (Miralles, 2007). En España, la superficie de cultivos energéticos ha aumentado hasta situarse en 200000 ha a inicios de siglo (Martin Mateo, 2008). La literatura es bastante escasa en lo que a cultivos exclusivamente dedicados a fines energéticos se refiere (Zegada-Lizarazu y Monti, 2011). Sí que existen más publicaciones de este tipo de plantaciones estudiando los beneficios ocasionados a los agricultores: motivando la inversión en las zonas rurales y revalorizándolas. De esta forma se está contribuyendo al desarrollo de zonas marginadas evitando la emigración rural y el abandono de la tierra. Así mismo, se reduce la dependencia del petróleo y se solucionan problemas de excedentes agrícolas y abandono de tierras de cultivo (Camps Michelena y Marcos Martín, 2002; Zuurbier y Van de Vooren, 2008).

La clasificación de este tipo de cultivos se aprecia en la Tabla V.

Tabla V – Criterio de clasificación de los cultivos energéticos. Modificado de (Diehl *et al.*, 1978)

Criterio de clasificación	Características
Duración	<i>Corto.</i> El ciclo de rotación se alarga 2-3 años.
	<i>Largo.</i> El ciclo de rotación dura más de 3 años.
Área cultivada	<i>Regular.</i> El área asignada para cada cultivo es la misma
	<i>Irregular.</i> El área asignada para cada cultivo es diferente.
Secuencia de los cultivos	<i>Cíclico.</i> La secuencia de rotación de cultivos sigue el mismo orden temporal.
	<i>Acíclico.</i> La secuencia de cultivos varía con el tiempo.
Uso del suelo	<i>Continuo.</i> El terreno está siempre ocupado por un cultivo durante la rotación.
	<i>Discontinuo.</i> El terreno no está ocupado por un cultivo durante algún momento de la rotación.
Esquema cíclico	<i>Abierto.</i> Un nuevo cultivo puede ser introducido en la rotación.
	<i>Cerrado.</i> Ningún nuevo cultivo puede entrar en la rotación.
Naturaleza de la especie	<i>Herbácea.</i> Especies con un contenido en lignina nulo o muy reducido.
	<i>Lignocelulósica.</i> Especies con alto contenido en lignina.
	<i>Acuáticos.</i> Especies adaptadas a la vida en el medio acuático (microalgas, nenúfares, etc.).

Precisamente esta última jerarquización (en base a la naturaleza de la especie con la que se trabaja) es la que se ha tomado como referencia para la presente tesis. Al margen de emplear una fuente lignocelulósica al uso (madera de chopo) se ha estudiado cómo se comporta la microalga *Chlorella sorokiniana*.

2.4.1.- Cultivo energético de chopo (*Populus sp.*).

✓ A esta especie biomásica hacen alusión los capítulos 5 y 6 de la presente tesis doctoral.

El chopo (*Populus sp.*) es, junto con el eucalipto (*Eucalyptus sp.*), uno de los cultivos forestales más empleado en España (Camps Michelena y Marcos Martín, 2002; Cereijo *et al.*, 2008; Facciotto, 2008). Es por ello que se han escogido cuatro clones diferentes de este género para analizar su comportamiento bajo diferentes abonados orgánicos y procesos térmicos.

El estudio del rendimiento energético de multitud de especies biomásicas con alto contenido en lignina ha sido objeto de estudio de varias publicaciones, entre otras la de Zegada-Lizarazu y Monti (2011). De hecho, existe, entre la comunidad científica, una metodología a seguir para verificar el potencial combustible de materias primas de diversa índole. Esta metodología se fundamenta en el análisis termogravimétrico y en la medición de una serie de parámetros derivados de las analíticas de las muestras (Saldarriaga *et al.*, 2015).

El rendimiento energético del chopo, especie seleccionada, ha sido ya estudiado tanto para combustiones (Kok y Özgür, 2013) como para pirólisis (Słowiecka *et al.*, 2012). Los resultados obtenidos por estos autores denotaron tres pérdidas de masa para ambos procesos térmicos. En el caso de la combustión, estas pérdidas se encontraban ligadas a (1) una pérdida del agua, (2) combustión de los volátiles ligeros y (3) combustión del carbono fijo. Para la pirólisis, la primera etapa continuaba siendo una deshidratación pero la segunda y tercera tenían distinta naturaleza (pirólisis activa y pirólisis pasiva). Así mismo, los valores de E_a calculados por el método Kissinger (Ozawa, 1992) para los dos procesos fueron de para 129.2 kJ/mol para la combustión y de 153.92 kJ/mol para la pirólisis.

La *novedad* de esta tesis en lo que respecta al cultivo de chopos radica en la utilización de una misma parcela durante 4 años para estudiar ambos procesos térmicos sobre los mismos ejemplares e incluir, además, dos nuevas variables: una primera relacionada con el empleo de 4 clones diferentes de chopo y una segunda ligada al empleo de fertilizantes de naturaleza orgánica consistente en lodos de depuradora.

Los lodos de aguas residuales son un subproducto de los procesos de tratamiento de aguas residuales. Su aplicación al terreno es una de las alternativas para su eliminación. Las características de los lodos de depuración dependen de la calidad de las aguas residuales y del tratamiento seguido (Singh y Agrawal, 2008). Generalmente, este tipo de residuos está compuesto por elementos orgánicos, macronutrientes, micronutrientes, metales traza, microcontaminantes orgánicos y microorganismos (Kulling *et al.*, 2001). La aplicación de este tipo de lodos, aunque no es correcto generalizar, mejora ciertas propiedades del suelo (porosidad, densidad aparente, estabilidad del agregado y capacidad de retención de agua) así como aumenta la producción de una variedad de plantas que incluyen vegetales, cereales, pastos y árboles (Qasim *et al.*, 2001; Morera *et al.*, 2002; Antolín *et al.*, 2005). El uso de lodos de aguas residuales también da como resultado plantas más robustas con un desarrollo más rápido y una mayor producción de biomasa (Bozkurt y Yarılgaç, 2003). Sin embargo, es necesario tener en consideración algunas de las desventajas de la utilización de este tipo de residuos; a destacar la adicción de metales pesados al medio así como que el consumo de las plantas que han sido tratadas con lodos podría suponer un grave riesgo para la salud humana (Singh y Agrawal, 2008). Existen ensayos previos con chopo (Tsakou *et al.*, 2003) en los que se analizaron, entre otros, la variación en altura y diámetro de los árboles. Una vez aplicados este tipo de lodos, estos autores concluyeron que, estadísticamente hablando, existían diferencias significativas entre la altura de los árboles tratados y los que no. Estadística que no se mantenía para el caso del diámetro, donde no existían diferencias.

2.4.2.- Cultivo energético de *Chlorella sorokiniana*.

✓ El capítulo 7 de la tesis se centra en este cultivo.

Las microalgas son uno de los recursos naturales más importantes de la Tierra (Sambusiti *et al.*, 2015). En los últimos años, el cultivo de estos organismos ha aumentado debido a su auge en aspectos farmacéuticos, nutricionales, cosméticos y acuícolas (Zhu, 2015). Además de crecer en ambientes naturales, las microalgas pueden crecer en medio artificiales y se cultivan comercialmente en sistemas de agua dulce, marinos y de aguas residuales dentro de estanques abiertos y fotobiorreactores (Sambusiti *et al.*, 2015). Determinadas microalgas pueden adaptarse y tolerar una amplia variedad de condiciones ambientales teniendo capacidad de reproducción anual. Con su cultivo, se puede usar el CO₂ de los gases de combustión para su crecimiento (Raheem, Wan Azlina, *et al.*, 2015). Como consecuencia, la

fijación biológica de CO₂ basada en microalgas es un medio prometedor para mitigar las emisiones de CO₂ antropogénicas (Bach y Chen, 2017).

Las microalgas se pueden agrupar en microalgas procariotas, eucariotas (algas verdes), algas rojas (Rhodophyta) y diatomeas (Bacillariophyta) (Sambusiti *et al.*, 2015). A diferencia de la biomasa lignocelulósica, que está compuesta principalmente por celulosa (40–60%), hemicelulosa (20–40%) y lignina (10–25%) (Yang *et al.*, 2007), la composición química principal en microalgas es de carbohidratos (8-30%), proteínas (40-60%) y lípidos (5-60%) (Uggetti *et al.*, 2014). Las microalgas también están compuestas por pigmentos, antioxidantes, ácidos grasos y vitaminas. Así, la composición química de las microalgas es muy variable y depende principalmente de las especies, las condiciones ambientales y los métodos de cultivo (Sambusiti *et al.*, 2015).

Chlorella es un género de microalgas verdes unicelulares de forma esférica de 2.0–10.0 µm de diámetro que viven tanto en agua dulce como marina. Generalmente se puede encontrar en estanques, zanjas, u otros emplazamientos con altos niveles de humedad (Phukan *et al.*, 2011). *Chlorella* es cosmopolita, adaptándose a diversas condiciones ambientales y nutricionales. Cuenta con ocho especies y *Chlorella sorokiniana* es una de ellas. Esta especie, de agua dulce, ha sido estudiada en lo que a su fisiología y genética. De igual forma, su producción de biomasa con alto contenido de lípidos, específicamente ácidos grasos insaturados omega 3, 6 y 9, útiles para la obtención de suplementos nutricionales, cosméticos, farmacéuticos y biocombustibles, ha incentivado su estudio (Wehr *et al.*, 2015).

Los cultivos de algas están emergiendo como una fuente importante para la producción de combustible (Schenk *et al.*, 2008). El someter a la biomasa algal a una serie de tratamientos térmicos hace de estas una fuente alternativa de energía (Miao *et al.*, 2004; Wang *et al.*, 2007).

A fin de valorar su rendimiento energético, se empleó el análisis termogravimétrico (TGA). Varios autores han demostrado la capacidad de este análisis para el estudio de especies de microalgas.

Pane y colaboradores (2001), por ejemplo, recurriendo a una atmósfera de aire, estudiaron los perfiles de la microalga marina *Tetraselmis suecica*, informado de la existencia de distintas pérdidas de peso asociadas con la presencia de diferentes moléculas producidas durante el crecimiento algal y con las diferencias térmicas en las propiedades de esas moléculas. Estos

autores identificaron tres pérdidas de peso en los perfiles: la primera pérdida (40–180 °C) corresponde a la pérdida de agua libre y el agua ligada a las biomoléculas. En este proceso, la estructura celular se destruye progresivamente y se producen fenómenos como la alteración de las estructuras lipídicas y el despliegue térmico proteico. La segunda etapa (180–400 °C) involucra la descomposición de proteínas y carbohidratos y es la que implica una mayor pérdida de peso. Finalmente, la última pérdida (400–760 °C) corresponde a la oxidación completa de la materia orgánica.

Por su parte, Peng *et al.* (2001) pirolizaron dos tipos de microalgas autótrofas (*Spirulina platensis* y *Chlorella protothecoides*). Estos autores, al igual que los anteriores, identificaron tres etapas de descomposición (deshidratación, desvolatilización y descomposición sólida) a la vez que realizaron un estudio cinético para caracterizar cada especie. Obtuvieron valores de energía de activación (kJ/mol) de 42.2 –52.5 para el caso de la especie del género *Chlorella* y de 76.2 – 97 para *Spirulina platensis*.

El análisis termogravimétrico también fue utilizado por Zhang *et al.* (2000) para el estudio de un compuesto de polietileno (PET)-*Chlorella*. Pese a que la adición de un elemento externo de origen sintético no va a ser uno de los objetivos de la presente tesis cuando se valore el rendimiento energético de la microalga a estudiar, sí que es reseñable alguno de los resultados que obtuvieron estos autores. Entre otros, los perfiles obtenidos concluyeron que *Chlorella* tenía una mayor estabilidad térmica que la celulosa, presentado una pequeña pérdida de peso por debajo de los 180 °C (atribuible a la pérdida de agua junto con determinadas sustancias volátiles). El resto de pérdidas de peso para la combinación PET-microalga estaba claramente influenciada por la parte sintética y no se puede establecer un patrón comparativo con respecto a muestras de microalgas puras.

Si, al margen de lo anterior, se tiene en cuenta que esta biomasa es capaz de mejorar las características del suelo mejorando el estado nutricional de las plantas (Al-Gosaibi, 1994); es comprensible que cada vez existan más estudios destinados a analizar el potencial fertilizante de las microalgas. Así, estudios como el de Uysal y colaboradores (2015) han demostrado que con la aplicación de un fertilizante algal se conseguía mejorar tanto la altura como la germinación del maíz y del trigo. Por su parte, Dineshkumar *et al.* (2018), empleando como biofertilizante a las microalgas *Chlorella vulgaris* y *Spirulina platensis*

consiguieron mejorar el rendimiento de un cultivo de arroz a la vez que identificaron una mejora en las propiedades físicas y biológicas del suelo.

En muchas ocasiones las microalgas son empleadas para tratar aguas. Además de cumplir esa función, la incorporación de fertilizantes derivados del cultivo de algas en aguas residuales puede conllevar a la sustitución de estos por los convencionales sintéticos mejorándose el rendimiento de determinados cultivos hortícolas (Gimondo, 2018).

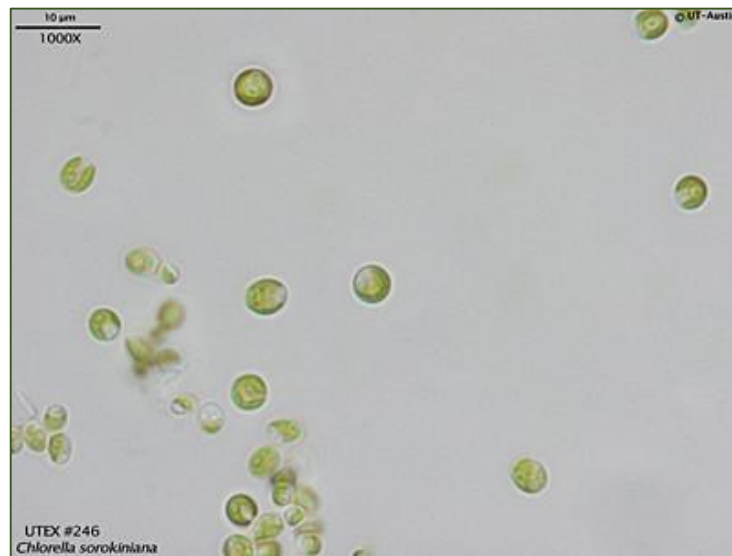


Figura 3 - Cepa de *Chlorella sorokiniana* (imagen microscopio electrónico). – (UTEX, 2019).

2.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- Al-Gosaibi, A. M. (1994) "Use of algae as a soil conditioner for improvement of sandy soils in Al-Ahsa, Saudi Arabia", *Journal of Agricultural Sciences, Mansoura Univ.(Egypt)*.
- Anex, R. P., Lynd, L. R., Laser, M. S., Heggenstaller, A. H. y Liebman, M. (2007) "Potential for enhanced nutrient cycling through coupling of agricultural and bioenergy systems", *Crop Science*, 47(4), p. 1327.
- Antizar-Ladislao, B. y Turrion-Gomez, J. L. (2008) "Second-generation biofuels and local bioenergy systems", *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2(5), pp. 455-469.
- Antolín, M. C., Pascual, I., García, C., Polo, A. y Sánchez-Díaz, M. (2005) "Growth, yield and solute content of barley in soils treated with sewage sludge under semiarid Mediterranean conditions", *Field Crops Research*. Elsevier, 94(2-3), pp. 224-237. doi:10.1016/J.FCR.2005.01.009.
- Arranz, J. I. (2011) *Análisis del densificado de la combinación de diferentes residuos biomásicos*. Universidad de Extremadura.
- Bach, Q.-V. y Chen, W.-H. (2017) "Pyrolysis characteristics and kinetics of microalgae via thermogravimetric analysis (TGA): A state-of-the-art review", *Bioresource Technology*. Elsevier, 246, pp. 88-100. doi:10.1016/J.BIORTECH.2017.06.087.
- Bartolomé, C. y Gil, A. (2013) "Ash deposition and fouling tendency of two energy crops (cynara and poplar) and a forest residue (pine chips) co-fired with coal in a pulverized fuel pilot plant", *Energy and Fuels*, 27(10), pp. 5878-5889. doi:10.1021/ef401420j.
- Basu, P. (2010a) "Biomass Characteristics", *Biomass Gasification and Pyrolysis*. Academic Press, pp. 27-63. doi:10.1016/B978-0-12-374988-8.00002-7.
- Basu, P. (2010b) *Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory*. Academic press.
- Basu, P. (2013) "Gasification Theory", en *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction*. Academic Press, pp. 199-248. doi:10.1016/B978-0-12-396488-5.00007-1.
- BESEL, S. A. (2007) "Biomasa, Cultivos Energéticos", *Energías Renovables, Energías de la Biomasa*, 5.
- Di Blasi, C. (2008) "Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis", *Progress in Energy and Combustion Science*, 34(1), pp. 47-90.
- Bozkurt, M. A. y Yarılgaç, T. (2003) "The effects of sewage sludge applications on the yield, growth, nutrition and heavy metal accumulation in apple trees growing in dry conditions", *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*. The Scientific and Technological Research Council of Turkey, 27(5), pp. 285-292.
- Camps Michelena, M. y Marcos Martín, F. (2002) "Los biocombustibles", *Ediciones Mundi-Prensa*.
- Caputo, A. C., Palumbo, M., Pelagagge, P. M. y Scacchia, F. (2005) "Economics of biomass energy utilization in combustion and gasification plants: effects of logistic variables", *Biomass and Bioenergy*, 28(1), pp. 35-51.
- Castells, X. E. y García, E. V (2012) *La pirolisis: Tratamiento y valorización energética de residuos*. Editorial Díaz de Santos, S.A. Disponible en: https://books.google.com/books?id=29Vl_0IqlnoC.
- Ceotto, E., Castelli, F., Moschella, A., Diozzi, M. y Di Candilo, M. (2016) "Poplar short rotation
-

- coppice is not a first choice crop for cattle slurry fertilization: biomass yield and nitrogen-use efficiency", *Industrial Crops and Products*. Elsevier, 85, pp. 167-173.
- Cereijo, D., Domínguez, J., Prada, A., Soliño, M. y Vázquez, M. (2008) "Análisis del potencial de producción de biocarburantes en Galicia", *Galicia, España: Fundación Caixa Galicia*.
- Ciais, P., Wattenbach, M., Vuichard, N., Smith, P., Piao, S. L., Don, A., Luysaert, S., Janssens, I. A., Bondeau, A. y Dechow, R. (2010) "The European carbon balance. Part 2: croplands", *Global Change Biology*. Wiley Online Library, 16(5), pp. 1409-1428.
- Cooke, P., Köhlin, G. y Hyde, W. F. (2008) "Fuelwood, forests and community management—evidence from household studies", *Environment and Development Economics*, 13(1), pp. 103-135.
- Covert, T., Greenstone, M. y Knittel, C. R. (2016) "Will we ever stop using fossil fuels?", *Journal of Economic Perspectives*, 30(1), pp. 117-138.
- Dahiya, A. (2015) "Introduction", en *Bioenergy*. Boston: Academic Press, pp. 1-4. doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-407909-0.02001-0>.
- Demirbas, A. (2004) "Combustion characteristics of different biomass fuels", *Progress in Energy and Combustion Science*. Pergamon, 30(2), pp. 219-230. doi:10.1016/J.PECS.2003.10.004.
- Diehl, R., Box, J. M. M. y Terrón, P. U. (1978) *Fitotecnia general*. Mundi-Prensa Madrid.
- Dineshkumar, R., Kumaravel, R., Gopalsamy, J., Sikder, M. N. A. y Sampathkumar, P. (2018) "Microalgae as bio-fertilizers for rice growth and seed yield productivity", *Waste and biomass valorization*. Springer, 9(5), pp. 793-800.
- energiasrenovablesinfo (2018) *Biomasa: ventajas y desventajas*, *Energías Renovables*. Disponible en: <http://www.energiasrenovablesinfo.com/biomasa/biomasa-ventajas-desventajas/> (Accedido: 10 de diciembre de 2018).
- Estrada, C. A. y Meneses, A. Z. (2004) "Gasificación de biomasa para producción de combustibles de bajo poder calorífico y su utilización en generación de potencia y calor", *Scientia et Technica*, 2(25).
- Facciotto, G. (2008) "Cultivos leñosos de corta rotación. Congreso Internacional de Biocarburantes de Segunda Generación, enero. Pamplona, España: Instituto Técnico y de Gestión Agrícola de Navarra".
- Farhad, S., Saffar-Avval, M. y Younessi-Sinaki, M. (2008) "Efficient design of feedwater heaters network in steam power plants using pinch technology and exergy analysis", *International journal of energy research*, 32(1), pp. 1-11.
- García-Maraver, A., Pérez-Jiménez, J. A., Serrano-Bernardo, F. y Zamorano, M. (2015) "Determination and comparison of combustion kinetics parameters of agricultural biomass from olive trees", *Renewable Energy*, 83, pp. 897-904. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2015.05.049>.
- Gates, B. (2019) *gatesnotes - The blog of Bill gates*. Disponible en: <https://www.gatesnotes.com/Energy/> (Accedido: 24 de febrero de 2019).
- Gimondo, J. (2018) *The horticultural potential of wastewater-grown algae fertilizers*. Iowa State University.
- Glover, J. D., Culman, S. W., DuPont, S. T., Broussard, W., Young, L., Mangan, M. E., Mai, J.

- G., Crews, T. E., DeHaan, L. R. y Buckley, D. H. (2010) "Harvested perennial grasslands provide ecological benchmarks for agricultural sustainability", *Agriculture, ecosystems & environment*, 137(1), pp. 3-12.
- González Elizondo, M., Jurado Ybarra, E., González Elizondo, S., Aguirre Calderón, Ó. A., Jiménez Pérez, J. y Návar Cháidez, J. de J. (2003) "Cambio climático mundial: origen y consecuencias", *Ciencia uanl*, 6(3).
- Guo, M., Song, W. y Buhain, J. (2015) "Bioenergy and biofuels: History, status, and perspective", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42, pp. 712-725.
- Curdo, N. (2016) *Mejoramiento de la levadura Saccharomyces cerevisiae Y138 por ingeniería evolutiva para la producción de bioetanol de segunda generación*. doi:10.13140/RG.2.1.4246.3602.
- Hargassner (2016) *Importancia del mantenimiento en una caldera de biomasa*. Disponible en: <https://www.hargassner.es/2016/05/16/importancia-del-mantenimiento-en-una-caldera-de-biomasa/> (Accedido: 10 de diciembre de 2018).
- Hedenus, F. y Azar, C. (2009) "Bioenergy plantations or long-term carbon sinks?—A model based analysis", *Biomass and Bioenergy*, 33(12), pp. 1693-1702.
- Hernández, F. H. (2008) "VI. Comunicar el cambio climático", *¿ En qué estamos fallando?: Cambio social para ecologizar el mundo*, 281, p. 201.
- Higman, C. y van der Burgt, M. (2008) "Gasification", en *Gulf Professional Publishing*. 2.^a ed. Elsevier, p. 12.
- Ibrahim, H. A.-H. (2012) "Fouling in heat exchangers", en *MATLAB-A Fundamental Tool for Scientific Computing and Engineering Applications-Volume 3*. InTech.
- Jarabo, F., Elortegui, N., Jarabo, J., Jarabo, F., Fernández, J., Trujillo, D., Elortegui, N., Pérez, C., Jarabo, F. y Elortegui, N. (2000) "Energías renovables", *SAPT Publicaciones Técnicas, SL Madrid*.
- Jenkins, B. ., Baxter, L. ., Miles, T. . y Miles, T. . (1998) "Combustion properties of biomass", *Fuel Processing Technology*. Elsevier, 54(1-3), pp. 17-46. doi:10.1016/S0378-3820(97)00059-3.
- Jesus, A. (2014) *Pirólisis*, *ingenieríaquímica.net*. Disponible en: <http://www.ingenieriaquimica.net/articulos/361-pirolisis> (Accedido: 10 de diciembre de 2018).
- Justo, F. J. S. (2014) *Aprovechamiento selectivo para la valorización integral de residuos de la industria del corcho*. Universidad de Extremadura.
- Khalil, E. E. (2012) "The Role of Solar and Other Renewable Energy Sources on the Strategic Energy Planning: AFRICA'S Status & Views", *Ashrae Transactions*, 118, p. 64.
- Kim, S. y Dale, B. E. (2004) "Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues", *Biomass and Bioenergy*, 26(4), pp. 361-375.
- Klass, D. L. (1998) "Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals", en Elsevier.
- Kok, M. V. y Özgür, E. (2013) "Thermal analysis and kinetics of biomass samples", *Fuel Processing Technology*. Elsevier, 106, pp. 739-743. doi:10.1016/J.FUPROC.2012.10.010.
- Kralova, I. y Sjöblom, J. (2010) "Biofuels—Renewable Energy Sources: A Review", *Journal of Dispersion Science and Technology*. Taylor & Francis, 31(3), pp. 409-425. doi:10.1080/01932690903119674.

-
- Kulling, D., Stadelmann, F. y Herter, U. (2001) "Sewage sludge–fertilizer or waste", en *UKWIR Conference, Brussels*, pp. 9-11.
- Lior, N. (2010) "Energy resources and use: The present (2008) situation and possible sustainable paths to the future", *Energy*, 35(6), pp. 2631-2638. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2009.06.049>.
- Madruga, R. P. (2008) *Cambio climático: globalización y subdesarrollo*. Editorial Científico-Técnica.
- Majumder, A. K., Jain, R., Banerjee, P. y Barnwal, J. P. (2008) "Development of a new proximate analysis based correlation to predict calorific value of coal", *Fuel*, 87(13), pp. 3077-3081. doi:<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.04.008>.
- Marcos, F. (1994) "Pélets y briquetas", *Ecología. Revista de la Asociación de Investigación de las Industrias de la Madera.*, 171.
- Marrison, C. I. y Larson, E. D. (1996) "A preliminary analysis of the biomass energy production potential in Africa in 2025 considering projected land needs for food production", *Biomass and Bioenergy*, 10(5), pp. 337-351. doi:[https://doi.org/10.1016/0961-9534\(95\)00122-0](https://doi.org/10.1016/0961-9534(95)00122-0).
- Martin Mateo, R. (2008) "La verde energía de la biomasa", *Aranzadi, Cizur Menor*, 23.
- Meadowcroft, J. (2009) "What about the politics? Sustainable development, transition management, and long term energy transitions", *Policy sciences*, 42(4), p. 323.
- Miao, X., Wu, Q. y Yang, C. (2004) "Fast pyrolysis of microalgae to produce renewable fuels", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Elsevier, 71(2), pp. 855-863. doi:10.1016/J.JAAP.2003.11.004.
- Milano, J., Ong, H. C., Masjuki, H. H., Chong, W. T., Lam, M. K., Loh, P. K. y Vellayan, V. (2016) "Microalgae biofuels as an alternative to fossil fuel for power generation", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Pergamon, 58, pp. 180-197. doi:10.1016/J.RSER.2015.12.150.
- Miralles, R. (2007) "Cultivos energéticos", *Revista Energía y Empresa*, 18, pp. 41-43.
- Miranda, M. T. (2005) *Utilización térmica de biomasa. Aplicación al caso del alpechín*. Universidad de Extremadura.
- Miranda, T., Román, S., Arranz, J. I., Rojas, S., González, J. F. y Montero, I. (2010) "Emissions from thermal degradation of pellets with different contents of olive waste and forest residues", *Fuel Processing Technology*, 91(11), pp. 1459-1463.
- Mohtasham, J. (2015) "Renewable Energies", *Energy Procedia*, 74, pp. 1289-1297.
- Montero, I. (2005) "Modelado y construcción de un secadero solar híbrido para residuos biomásicos", *Universidad de Extremadura, España*.
- Morera, M. T., Echeverría, J. y Garrido, J. (2002) "Bioavailability of heavy metals in soils amended with sewage sludge", *Canadian journal of soil science*. NRC Research Press, 82(4), pp. 433-438.
- Najafi, G., Ghobadian, B. y Yusaf, T. F. (2011) "Algae as a sustainable energy source for biofuel production in Iran: A case study", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Pergamon, 15(8), pp. 3870-3876. doi:10.1016/J.RSER.2011.07.010.
- Nava García, F. y Doldán García, X. (2014) "Cultivos energéticos", *Agricultura, Sociedad y*
-

- Desarrollo (ASyD)*, 11(1), pp. 25-34.
- Nogales, S. (2015) "Reducción de las emisiones asociadas a la combustión y pirólisis de la biomasa mediante diversos métodos". Tesis en opción al título de Doctor. Universidad de Extremadura.
- Nogales, S. (2016) *Reducción de las emisiones asociadas a la combustión y pirólisis de biomasa mediante diversos métodos*. Universidad de Extremadura. Disponible en: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=54189> (Accedido: 20 de abril de 2019).
- Nomiyama, T., Aihara, N., Chitose, A., Yamada, M. y Tojo, S. (2014) "Biomass as local resource", *Research approaches to sustainable biomass systems*, Academic Press, Boston, pp. 7-17.
- Obidziński, S. (2014) "Pelletization of biomass waste with potato pulp content", *International Agrophysics*, 28(1), pp. 85-91.
- Ozawa, T. (1992) "Estimation of activation energy by isoconversion methods", *Thermochimica Acta*. Elsevier, 203, pp. 159-165.
- Pane, L., Franceschi, E., De Nuccio, L. y Carli, A. (2001) "Applications of Thermal Analysis on the Marine Phytoplankton, Tetraselmis Suecica", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 66(1), pp. 145-154. doi:10.1023/A:1012443800271.
- 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. doi:10.1016/j.renene.2016.03.019.
- Peng, W., Wu, Q., Tu, P. y Zhao, N. (2001) "Pyrolytic characteristics of microalgae as renewable energy source determined by thermogravimetric analysis", *Bioresource Technology*. Elsevier, 80(1), pp. 1-7. doi:10.1016/S0960-8524(01)00072-4.
- Phukan, M. M., Chutia, R. S., Konwar, B. K. y Kataki, R. (2011) "Microalgae Chlorella as a potential bio-energy feedstock", *Applied Energy*, 88(10), pp. 3307-3312. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.11.026.
- Probstein, R. F. y Hicks, R. E. (2006) "Synthetic fuels", en. Courier Corporation, pp. 63-64.
- Qasim, M., Javed, N. y Subhan, M. (2001) "Effect of sewage sludge on the growth of maize crop". Citeseer.
- Raheem, A., Sivasangar, S., Wan Azlina, W. A. K. G., Taufiq Yap, Y. H., Danquah, M. K. y Harun, R. (2015) "Thermogravimetric study of Chlorella vulgaris for syngas production", *Algal Research*. Elsevier, 12, pp. 52-59. doi:10.1016/J.ALGAL.2015.08.003.
- Raheem, A., Wan Azlina, W. A. K. G., Taufiq Yap, Y. H., Danquah, M. K. y Harun, R. (2015) "Thermochemical conversion of microalgal biomass for biofuel production", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Pergamon, 49, pp. 990-999. doi:10.1016/J.RSER.2015.04.186.
- Ramos, F. D., Díaz, M. S. y Villar, M. A. (2016) "Biocombustibles". Asociación Civil Ciencia Hoy.
- Rathore, N. S. y Panwar, N. L. (2007) *Renewable Energy Sources for Sustainable Development*. New India Publishing Agency. Disponible en: http://books.google.es/books?id=pTJ1Ey%5C_GPIAC.
- Rizzo, A. M., Prussi, M., Bettucci, L., Libelli, I. M. y Chiamonti, D. (2013) "Characterization of microalga Chlorella as a fuel and its thermogravimetric behavior", *Applied Energy*, 102,

-
- pp. 24-31. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.08.039>.
- Romeo, L. M. y Garetta, R. (2009) "Fouling control in biomass boilers", *Biomass and Bioenergy*, 33(5), pp. 854-861. doi:<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.01.008>.
- Rosillo-Calle, F., Pelkmans, L. y Walter, A. (2009) "A global overview of vegetable oils, with reference to biodiesel", *A report for the IEA Bioenergy Task*, 40.
- Saldarriaga, J. F., Aguado, R., Pablos, A., Amutio, M., Olazar, M. y Bilbao, J. (2015) "Fast characterization of biomass fuels by thermogravimetric analysis (TGA)", *Fuel*. Elsevier, 140, pp. 744-751. doi:10.1016/J.FUEL.2014.10.024.
- Sambusiti, C., Bellucci, M., Zabaniotou, A., Beneduce, L. y Monlau, F. (2015) "Algae as promising feedstocks for fermentative biohydrogen production according to a biorefinery approach: A comprehensive review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Pergamon, 44, pp. 20-36. doi:10.1016/J.RSER.2014.12.013.
- Sanderson, M. A. y Adler, P. R. (2008) "Perennial forages as second generation bioenergy crops", *International Journal of Molecular Sciences*, 9(5), pp. 768-788.
- Schenk, P. M., Thomas-Hall, S. R., Stephens, E., Marx, U. C., Mussgnug, J. H., Posten, C., Kruse, O. y Hankamer, B. (2008) "Second Generation Biofuels: High-Efficiency Microalgae for Biodiesel Production", *BioEnergy Research*, 1(1), pp. 20-43. doi:10.1007/s12155-008-9008-8.
- Schulze, E.-D., Ciais, P., Luysaert, S., Schrumppf, M., Janssens, I. A., Thiruchittampalam, B., Theloke, J., Saurat, M., Bringezu, S. y Lelieveld, J. (2010) "The European carbon balance. Part 4: integration of carbon and other trace-gas fluxes", *Global Change Biology*. Wiley Online Library, 16(5), pp. 1451-1469.
- Shafiee, S. y Topal, E. (2009) "When will fossil fuel reserves be diminished?", *Energy Policy*, 37(1), pp. 181-189. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.enpol.2008.08.016>.
- Shangguan, W., Chen, Z., Zhao, J. y Song, X. (2018) "Thermogravimetric analysis of cork and cork components from *Quercus variabilis*", *Wood Science and Technology*. Springer, 52(1), pp. 181-192.
- Shuba, E. S. y Kifle, D. (2018) "Microalgae to biofuels: 'Promising' alternative and renewable energy, review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Pergamon, 81, pp. 743-755. doi:10.1016/J.RSER.2017.08.042.
- Singh, R. P. y Agrawal, M. (2008) "Potential benefits and risks of land application of sewage sludge", *Waste Management*. Pergamon, 28(2), pp. 347-358. doi:10.1016/J.WASMAN.2006.12.010.
- Slopiecka, K., Bartocci, P. y Fantozzi, F. (2012) "Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis", *Energy Solutions for a Sustainable World - Proceedings of the Third International Conference on Applied Energy, May 16-18, 2011 - Perugia, Italy*, 97, pp. 491-497. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.12.056>.
- Sun, R. (2010) *Cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels: chemistry, extractives, lignins, hemicelluloses and cellulose*. Elsevier.
- Suntana, A. S., Vogt, K. A., Turnblom, E. C. y Upadhye, R. (2009) "Bio-methanol potential in Indonesia: forest biomass as a source of bio-energy that reduces carbon emissions", *Applied Energy*, 86, pp. S215-S221.
-

- Tijmensen, M. J. A., Faaij, A. P. C., Hamelinck, C. N. y van Hardeveld, M. R. M. (2002) "Exploration of the possibilities for production of Fischer Tropsch liquids and power via biomass gasification", *Biomass and Bioenergy*. Pergamon, 23(2), pp. 129-152. doi:10.1016/S0961-9534(02)00037-5.
- Tsakou, A., Roulia, M. y Christodoulakis, N. S. (2003) "Growth parameters and heavy metal accumulation in poplar tree cultures (*Populus euramericana*) utilizing water and sludge from a sewage treatment plant", *Bulletin of environmental contamination and toxicology*. Springer, 71(2), pp. 330-337.
- Uggetti, E., Sialve, B., Trably, E. y Steyer, J. P. (2014) "Integrating microalgae production with anaerobic digestion: A biorefinery approach", *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 8(4), pp. 516-529. doi:10.1002/bbb.1469.
- UTEX (2019) *UTEX 246 Chlorella sorokiniana*. Disponible en: <https://utex.org/products/utex-0246> (Accedido: 15 de febrero de 2019).
- Uysal, O., Uysal, F. O. y Ekinici, K. (2015) "Evaluation of microalgae as microbial fertilizer", *European Journal of Sustainable Development*, 4(2), pp. 77-82.
- Wang, S., Jiang, X. M., Wang, N., Yu, L. J., Li, Z. y He, P. M. (2007) "Research on Pyrolysis Characteristics of Seaweed", *Energy & Fuels*. American Chemical Society, 21(6), pp. 3723-3729. doi:10.1021/ef700214w.
- Wehr, J. D., Sheath, R. G. y Kocielek, J. P. (2015) *Freshwater algae of North America: ecology and classification*. Elsevier.
- Williams, C., Dahiya, A. y Porter, P. (2012) "Introduction to bioenergy".
- Williams, C. L., Dahiya, A. y Porter, P. (2015) "Introduction to bioenergy", en *Bioenergy*. Elsevier, pp. 5-36.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H. y Zheng, C. (2007) "Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis", *Fuel*. Elsevier, 86(12-13), pp. 1781-1788. doi:10.1016/J.FUEL.2006.12.013.
- Zegada-Lizarazu, W. y Monti, A. (2011) "Energy crops in rotation. A review", *Biomass and Bioenergy*, 35(1), pp. 12-25. doi:<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.08.001>.
- Zhang, F., Kabeya, H., Kitagawa, R., Hirotsu, T., Yamashita, M. y Otsuki, T. (2000) "A novel polyethylene-chlorella composite. I. Characterization of chlorella biologically fixing CO₂", *Journal of Applied Polymer Science*. John Wiley & Sons, Ltd, 77(10), pp. 2278-2284. doi:10.1002/1097-4628(20000906)77:10<2278::AID-APP21>3.0.CO;2-Z.
- Zhu, L. (2015) "Biorefinery as a promising approach to promote microalgae industry: An innovative framework", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Pergamon, 41, pp. 1376-1384. doi:10.1016/J.RSER.2014.09.040.
- Zuurbier, P. y Van de Vooren, J. (2008) "Introduction to sugarcane ethanol contributions to climate change mitigation and the environment", *Sugarcane ethanol*, p. 19.

Capítulo 3



Objetivos

3. Objetivos.

El posible potencial energético de los cultivos energéticos de *Populus* sp y *Chlorella sorokiniana* deja patente la necesidad de investigar en profundidad todos los aspectos asociados a los mismos. Por tanto, el objetivo principal de esta tesis es la **valorización energética de un cultivo de chopo y un cultivo de microalga**. Así mismo, y recurriendo a cada una de las publicaciones que componen este documento, se pueden definir una serie de objetivos específicos asociados a las mismas.

3.1. Relativos al cultivo de chopo (*Populus* sp) durante combustión y pirólisis.

- ✓ Comparar las propiedades como combustible para las distintas combinaciones clones-tratamientos.
- ✓ Identificar las distintas fases de pérdida de peso asociadas a cada proceso térmico, así como las temperaturas a las que acontecen estas.
- ✓ Estudiar los parámetros cinéticos de las muestras.
- ✓ Determinar la posible existencia de un clon-tratamiento que denote mejores resultados tanto agronómicos como térmicos.

3.2. Relativos al cultivo de la especie de microalga *Chlorella sorokiniana*.

- ✓ Analizar las propiedades como combustible de la microalga.
- ✓ Identificar pérdidas de peso y temperaturas para los perfiles termogravimétricos.
- ✓ Estudiar los parámetros cinéticos.
- ✓ Determinar los mejores resultados globales dentro de la evolución del cultivo.

Capítulo 4



Material y metodología

4. Material y metodología.

Al tratarse esta una tesis defendida en la modalidad de compendio de publicaciones, la metodología seguida, así como el material empleado para su correcto desempeño, será especificada en la sección de *Material y métodos* de las diferentes publicaciones que componen este documento. Independientemente de este hecho, se realiza, a continuación, una enumeración del material y metodología más relevantes:

4.1. CULTIVO ENERGÉTICO DE *POPULUS SP.*

4.1.1. Material.

- Parcela de 720 m² (45 m x 16 m) situada en la localidad de Hospital de Órbigo (42 27.183N, 05 53.650W).
- 4 clones distintos de *Populus sp* denominados (UNAL, I-214, AF-2 y AF-8) para hacer un total de, aproximadamente, 1440 ejemplares.
- 2 fertilizantes de naturaleza orgánica. Por una parte, lodos de depuradora (denominados BIOSOLIDS) y, por otra, lodos provenientes de una industria láctea (MUD).
- Calibre digital Powerfix®
- Laser de alta precisión Haglöf Vertex® v3 201 DME
- Estufa Memmert® GmbH + Co. KG
- Bomba colorimétrica Parr® 6300
- Molino convencional Fritsch® P-19
- Molino de bolas Retch® MM200 con sus respectivos recipientes de acero.
- Termobalanza TA Instruments® SDT 2960

4.1.2. Metodología.

- El laboratorio de técnicas instrumentales de la universidad de León (LTI) fue el encargado de llevar a cabo la analítica tanto de los suelos como de los distintos fertilizantes. A destacar los parámetros de conductividad (UNE 77308:2001), pH (UNE-ISO 10390:2012), NO₃⁻ (UNE 77318:2001) y amonio (UNE 103302:1994).
- Tratamientos previos de la biomasa. Aproximadamente 200 g de madera seca (secado al aire durante 72 h) fue reducida de tamaño empleando un molino convencional y posteriormente recurriendo a un molino de bolas operando con 10 mg de biomasa durante 4 min a 30 rpm.

- Propiedades combustibles de la biomasa. Estas propiedades fueron determinadas por un laboratorio externo, laboratorio regional de combustibles (LARECOM), acorde a una serie de normas estandarizadas.
 - Humedad: método de secado en estufa hasta alcanzar peso constante según lo establecido en la norma UNE-ISO 18134-1:2015.
 - Poder calorífico superior (HHV): siguiéndose el protocolo dictaminado en la norma ISO 18125:2017 con bomba adiabática.
 - Análisis elemental: carbono (UNE-EN ISO 16948:2015), azufre-cloro (UNE-EN ISO 16994:2015), hidrógeno-nitrógeno (UNE-EN ISO 16948:2015).
 - Análisis inmediato: cenizas (ASTM D1102 - 84(2013)), volátiles (ASTM E872 - 82(2013)).
- Perfiles termogravimétricos. Para operar con la información relativa al estudio termogravimétrico se usó el programa informático TA® Universal Analysis 2000 junto con la hoja de cálculo Microsoft® Excel.
- El análisis estadístico se llevó a cabo con el software estadístico IBM SPSS® v.24.

4.2. CULTIVO ENERGÉTICO DE *CHLORELLA SOROKIANIA*.

4.2.1. Material.

- Cepas de la especie de microalga *Chlorella sorokiniana*.
- Matraces Erlenmeyer de 250 ml.
- Medio de cultivo Mann and Myers.
- Fotobiorreactores (PBRs) tubulares de 1.2 l (8.75 cm de diámetro y 30 cm de altura).
- Espectrofotómetro de rango UV/Visible BECKMAN® DU640.
- Centrífuga SIGMA® 2-16P.

4.2.2. Metodología.

- El cultivo de la microalga se efectuó en los estadios iniciales en matraces Erlenmeyer y posteriormente en PBRs que operaron tanto en batch como en discontinuo. Con un sistema de CO₂ y de iluminación adecuados, el cultivo de la microalga se desarrolló tomándose muestra de biomasa algal en 4 puntos de muestreo (a los días 4, 17, 19 y 21 respectivamente). Esa muestra de biomasa algal fue la que se valorizó energéticamente.

- Tanto el material como la metodología empleados para llevar a cabo el análisis termogravimétrico de las muestras de la microalga así como la interpretación de los resultados fue idéntica a la del cultivo de chopos.

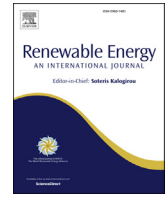
Capítulo 5



Artículo 1

*Effect of waste organic amendments on *Populus* sp biomass production*

and thermal characteristics



Effect of waste organic amendments on *Populus sp* biomass production and thermal characteristics



S. Paniagua, L. Escudero, C. Escapa, R.N. Coimbra, M. Otero*, L.F. Calvo**

Department of Applied Chemistry and Physics, Institute of Environment, Natural Resources and Biodiversity (IMARENABIO), University of León, 24071 León, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 March 2015
Received in revised form
21 September 2015
Accepted 3 March 2016

Keywords:

Energy crop
Fertilization
Biowaste
Bioenergy
Thermogravimetric analysis

ABSTRACT

Energy crops and thermal conversion of the obtained biomass is a feasible route for the production of energy. In this work, dehydrated composted sewage sludge (BIOSOLIDS) and sludge from dairy wastewater treatment (MUD) were used as organic amendments on four different poplar clones (UNAL, I-214, AF-2 and AF-8) and. These amendments were yearly applied throughout a four years' study aiming to find out the effects on both agronomic (diameter, height and biomass volume of the trees) and thermal (fuel and thermogravimetric analysis) properties of the poplars. The application of MUD improved the agronomic characteristics of the poplars, especially those of UNAL and AF-2. Thermal results were not as conclusive, but pointed to an improvement of the thermal behavior of UNAL under BIOSOLIDS treatment and of AF-2 and AF-8 under MUD fertilization. On the whole, the most favorable case was that of the AF-2 under fertilization with MUD.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The success of human evolution has been related to the orderly population growth and the sustainable use of resources and energy [1]. However, the current demand in the use of fossil fuels is causing more than apparent decrease in the reserves of these energy resources. It has been predicted that fossil fuels will represent a percentage of 84% of the total energy demand in 2030 [2]. Besides, recent estimations about the duration of such reserves are not encouraging [3–5], since it is thought that the current reserves of oil, coal and gas will last for 40, 60 and 150 years, respectively [6]. Furthermore, it is important to highlight that the world distribution of such reserves is heterogeneous [2].

Forecasts and trends studies [7] indicate that civilization is now facing a major challenge of energy; not being easy to achieve the goals set for the coming years. A major difficulty arises from the growing pressure of emerging countries [8–10] and from their aspirations to reach the developed ones; which implies a growing energetic consume [11].

The knowledge of this fact has led the European Union to set the target to the fulfilment of 20% of its total energy needs with renewable sources by year 2020 [12]. In Spain there are studies [12,13] that indicate that this target for 2020 will be very difficult to achieve.

To reverse the situation there is a global tendency to use renewable energy [14–16]. Renewable energy sources (RES), also known by alternative energy sources are those derived from inexhaustible natural resources that can be drawn permanently [17].

Out of the numerous RES, biomass – and particularly woody biomass – has many advantages and may play an important role in displacing fossil fuels. Biomass resources may come from many heterogeneous sources [18]. This heterogeneity, together with technology, allows the production of energy by different ways. Among them, thermo-chemical processes play an important role in the production of this alternative energy [19].

In Spain, the principal biomass sources are related to forest residues [7] and energy crops [21]. Within the latter, it should be highlighted the case of lignocellulosic energy crops. The environmental benefits of these plantations are well documented and can be outlined acting as carbon sinks, thereby contributing to the reduction of greenhouse gas [22].

When conducting an energy crop, apart from the design and planting density [20], it is essential to select the correct species and, within these, the most suitable clones [21,22]. In this senses, poplar

* Corresponding author.

** Corresponding author.

E-mail addresses: sergio.paniagua@unileon.es (S. Paniagua), luis.escudero@gmail.com (L. Escudero), carla.escapa@unileon.es (C. Escapa), rdes@unileon.es (R.N. Coimbra), marta.otero@unileon.es (M. Otero), lfcald@unileon.es (L.F. Calvo).

(*Populus* sp) is one of the most studied species [23–27]. In fact, several UE countries are considering the use of this species within energy crops [28,29]. Comparative benefits of this species are widely referenced [24,30]. As for the species considered in short rotation forestry (SRF) crops, poplars have (i) high energy and fuel quality, (ii) high yields of biomass dry weight, (iii) rapid juvenile growth, (iv) good regrowth capacity, (v) narrow glasses or large leaves at the top of the cup and, (vi) high adaptability to different areas and resistance to biotic and abiotic stresses [31].

Fertilization is another important aspect to consider in order to successfully establishing an energy crop. In this paper we worked with organic amendments due to their biological and economical potential [32,33] as well as their contribution to the closure of certain cycles (nutrients and pollutants) and to providing a use for a waste that previously had none. Furthermore, this type of fertilizer could increase rates of soil microbial biomass [34] and improve soil structure [35]. Still, in the specific case of poplars, it has been proved that the application of a waste organic amendment significantly increased the trees growth without denoting changes in the nitrate or in the phosphate concentrations in soil solution [36]; something that help to conserve the adjacent aquatic ecosystems.

In this context, the present work, which was conducted during a four years' time period (2010–2013), aimed to study the effects of the application of different organic fertilizations onto different poplar clones. The main purpose was to determine under which conditions (clones and organic fertilizations) the best thermal and agronomic performance of the energy crop were obtained.

2. Materials and methods

2.1. Plots, poplar clones and fertilization

This study was carried out in a plot of 720 m² (45 m × 16 m) at the North-West of Spain (42 27.183 N, 05 53.650 W). Selecting the correct genotype of the species is very important in successfully establishing a plantation [37]. For this reason, four different clones of genus *Populus* were used. Two of these clones were Spanish: *Populus x interamaricana* UNAL and *Populus x euramericana* I-214, which in this work were designated as UNAL and I-214, respectively. Also, two Italian clones specifically imported for biomass production were used: *Populus x euramericana* AF-2 and *Populus x euramericana* AF-8, which were designated as AF-2 and AF-8.

Two different organic amendments together with a control, in the absence of any fertilization, were considered in this work for comparison purposes. The first organic treatment, which was here designated as BIOSOLIDS, was a dehydrated sludge from the León (Spain) sewage treatment plant (STP). The second treatment, which was designated as MUD, was a liquid organic sludge from the wastewater treatment plant of a dairy industry. Both amendments were obtained from the respected sources and applied immediately. According to the number of poplar clones and organic amendments considered in this work, the experimental plot was subdivided into 12 subplots, each of which corresponding to a different poplar clone and a different organic treatment or control (Fig. 1). The characteristics of the organic amendments used in this work can be seen in Table 1.

The above organic amendments were applied once a year throughout the four years duration (from September 2009 to September 2013) of this study. The first fertilization was applied in September 2009 and then annually until the end of the project; whereas poplars were established in April 2010 after the sanitation of the plot. Taking into account the treatments characteristics (Table 1), as well as the agronomic requirements of the crop, each year, a total amount of 143.8 kg of BIOSOLIDS and 1200 L of MUD were applied to the corresponding subplots.

Agronomic requirements of the crop were estimated according [38] and were of 29417 mg N/kg wet soil, taking into account the annual organic matter mineralization there is an availability of annual nitrogen of 15021 mg N/kg wet soil. The BIOSOLIDS treatment was employed as a basal dressing and the MUD treatment as a top dressing.

2.2. Soil sampling and characterization

Throughout the duration of this study, soil was sampled every year in September. Soil samples were collected following a standard soil sampling protocol [39], each subplot constituting a sampling unit. An amount of approximately 1 kg of soil in each of the subplots was collected. Along each subplot land surface, soil sampling was done in a zigzag pattern. Every 15 steps a sample was taken by wiping the surface of the land. Soil from 15 to 25 cm depth was sampled by opening a “V” hole in the ground. Each of the sampled portions of soil were deposited in micro perforated plastic bags and labelled. Stones and other impurities were removed from soil samples by a reciprocating sieve with a mesh size of 2 mm, discarding the material that has not gone through the sieve. Soil samples were analyzed for conductivity (UNE 77308: 2001), pH (UNE-ISO 10390:2012), NO₃⁻ (UNE 77318:2001) and ammonia (UNE 103302:1994).

2.3. Lignocellulosic growth

Throughout the duration of the study, lignocellulosic growth was related with differences from year to year in the trees height and diameter besides biomass volume. The estimation of the biomass volume may be done by different methods. Among them are those based on the utilization of satellite images [40–42] and those employing mathematical expressions [43–45]. Belonging to this last group, it is the model proposed by Refs. [46], which was used in this work for the calculation of the biomass volume, as described in Eq. (1):

$$V_U = 0.3D^2H \quad (1)$$

where V_U the biomass volume (cm³), D is tree diameter at basal height over bark (cm) and H is the tree height (cm).

During the study, height (H) and diameter (D) of the trees were measured once a year, in September. A caliper ‘Powerfix’ was used to determine the basal diameter at a height of 5 cm from the seedling. Then, the height was measured by a high precision laser (Haglöf Vertex v3 201 DME), as the distance between the base of the seedling and the apical sprout. Then, H and D were used for calculating approximate volumes of wood biomass, according equation (1).

For the different clones and treatments, differences between these parameters related to lignocellulosic growth, namely D , H and V_U , were compared using an ANOVA. Then, the Tukey's HSD test was used to compare treatment means, for which significant ($p < 0.05$) differences were determined by ANOVA.

2.4. Biomass sampling

At each subplot, biomass sampling was yearly carried out in September as described elsewhere [47] and following the guidelines by Ref. [48]. Analogously to soil sampling, for the collection of biomass, subplots were considered as sampling units. Within each subplot, biomass sampling was carried out so to ensure that two consecutive trees were never sampled. The sampled branches were taken at approximately half the height of the tree, carrying out sampling at different orientations. The sampled mass was 150 g of

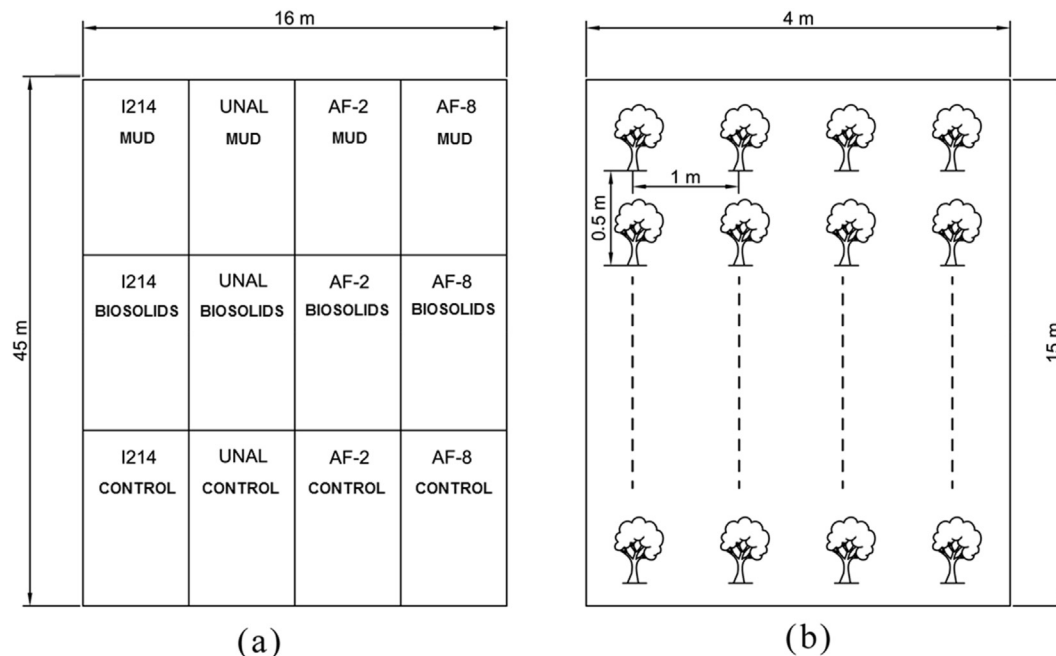


Fig. 1. Main plot (a) and one of the subplots (b).

wood for each subplot. The samples were deposited in perforated plastic bags, which had been previously labelled.

2.5. Biomass fuel analysis

The fuel properties of biomass were approached by elemental analysis and proximate analyses and by the determination of the calorific value. Biomass from the tree branches was analyzed to determine these main properties affecting to thermal conversion. Moisture content was determined gravimetrically by the oven drying method. Higher heating value (HHV) at a constant volume was measured by means of an adiabatic oxygen bomb calorimeter. Proximate determinations were made according to modified procedures from ASTM D3172 to D3175 (Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke), E 870 (Standard Methods for Analysis of Wood Fuels), D 1102 (ash in wood) and E 872 (volatile matter). Elemental analysis of the biomass samples was carried out by a commercial laboratory, where standard analytical methods were used (Carbon, UNE-EN ISO 16948:2015, Sulfur and Chlorine, UNE-EN ISO 16994:2015, Hydrogen and Nitrogen, UNE-EN ISO 16948:2015).

Table 1
Physicochemical characteristics of the organic amendments used.

Elements	BIOSOLIDS	MUD
Dry matter (%)	92.0	1.4
pH	7.5	7.7
Conductivity (mS/cm)	1.72	0.47
Organic matter (%)	37.5	60.0
Total nitrogen (%)	3.2	6.9
C/N ratio	7.0	5.0
N-NH ₄ ⁺ (mg/kg) ^a	896.56	2282.61
N-NO ₃ ⁻ (mg/kg) ^a	314.71	588.22
Phosphorus (mg/kg) ^a	31.1	16.0
Calcium (mg/kg) ^a	45.8	16.0
Magnesium (mg/kg) ^a	6.1	3.8
Potassium (mg/kg) ^a	3.2	5.3
Sodium (mg/kg) ^a	8.52	13.12

^a On a dry basis.

2.6. Biomass thermogravimetric analysis and modeling of results

Before thermogravimetric analysis, biomass samples were dried by air-drying for a minimum of 72 h. Then, samples were milled on a Fritsch mill Model P-19 to a 1 mm particle size. Afterward, by using a Retch ball mill model MM200, particle sizes around about 0.2 mm were obtained. After these pretreatments, samples were stored before thermogravimetric analysis (for a period of time no longer than 2 days) in airtight containers at 291 ± 5 K.

Thermogravimetric analysis was carried out using a TGA Instrument SDT2960, which is able to supply a continuous measurement of sample weight as a function of time or temperature. Milled samples weighing 6–8 mg were placed in a pottery crucible and heated at 10 K/min from ambient to 1273 K. This heating was carried out under a flow of 100 mL/min of air (at a gauge pressure of 1 atm) to achieve the oxidative process that takes place during combustion. Thermogravimetric (TG) profiles of the samples were so obtained. Then, through the derivation of these TG profiles, the derivative (DTG) curves; in which may be seen the different combustion steps, were determined. At these DTG curves, the temperature at which occurred each stage was noted, this parameter pointing to the operating temperature of the boiler. Also, the mass lost at each stage was determined. From DTG and TG curves, both the temperature and mass lost at each stage was determined for each clone and treatment.

In order to study the kinetic characteristics and to determine the activation energy (E_a) and the frequency factor (k_0) values, the approximate integral method (AIM) was employed [49], as described in [Supplementary Material](#). This information is essential and complementary to that provided by the thermogravimetric analysis. The E_a is associated with the energy required to start a chemical reaction while k_0 is identified as the number of collisions between molecules involved in a reaction. The larger number of collisions, the higher the reaction rate; consequently, the time associated with the chemical reaction will be lower. This parameter (k_0) is a key tool for the interpretation of results when temporary differences are apparent in DTG profiles.

Table 2
Edaphic properties of the soil from the subplots under the different applied treatments (CONTROL, BIOSOLIDS or MUD).

	CONTROL				BIOSOLIDS				MUD			
	First year ^a		Last year ^b		First year ^a		Last year ^b		First year ^a		Last year ^b	
	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
N-NH ₄ ⁺ (mg/kg)	14.05 ^a	0.33	2.44^e	0.50	13.92 ^a	0.50	2.77 ^f	0.36	15.06 ^a	0.27	3.98 ^f	0.40
Conductivity (uS/cm)	33.98 ^a	7.80	41.10 ^e	1.77	37.28 ^a	8.71	45.58 ^e	1.76	37.13 ^a	7.90	44.88 ^e	1.76
N-NO ₃ ⁻ (mg/kg)	2.24 ^a	0.23	9.10^e	0.93	2.21 ^a	0.40	26.44^f	1.34	2.39 ^a	0.43	20.69^g	1.97
pH	7.70 ^a	0.22	6.91 ^e	0.09	7.68 ^a	0.14	6.82 ^e	0.11	7.64 ^a	0.11	6.58^f	0.08

SD.: Standard deviation. Values obtained from data derived from the subplots in which each treatment was determined. Note: the non-parametric Kruskal–Wallis test was used to find out significant differences between the three treatments, followed by a Mann–Whitney U-test. Significantly different values ($p < 0.05$) are marked with different superscripts (a, b, c for the First year; d, e, f for the Last year), while the same superscript is used in the case of no significant differences ($p > 0.05$). Those properties for which significantly different values have been determined are in bold.

^a First year: values obtained for soils sampled in September 2009 (before fertilization).

^b Last year: values obtained for soils sampled in September 2013.

3. Results and discussion

Results from the experimentation carried out, as above described, have been divided in two main groups, agronomic and thermal results.

3.1. Agronomic results

3.1.1. Edaphic properties

Table 2 shows the analyzed properties for the three treatments here considered, namely CONTROL, BIOSOLIDS and MUD. The characterization of the soil showed a non-relevant variation of pH values related to the application of organic amendments, as

compared to the CONTROL. The results of this value are virtually identical to the first and last year of planting. Only a very light soil acidification is perceived related with the decrease of N–NH₄⁺. Acidification also occurs in Ref. [50]. Regarding conductivity, as a way to estimate the soluble salts from a soil, although an increasing trend was observed under the three treatments, this is not significant due to the large standard deviation of the results corresponding to the first year. About the N-NO₃⁻ content, there was an increase for the three treatments, but, compared to the CONTROL, this increase was much more evident after the application of MUD and, especially, BIOSOLIDS. The N-NH₄⁺ levels showed a reduction from the first to the last year of the study under the three treatments. Thus, compared to the CONTROL, the application of the

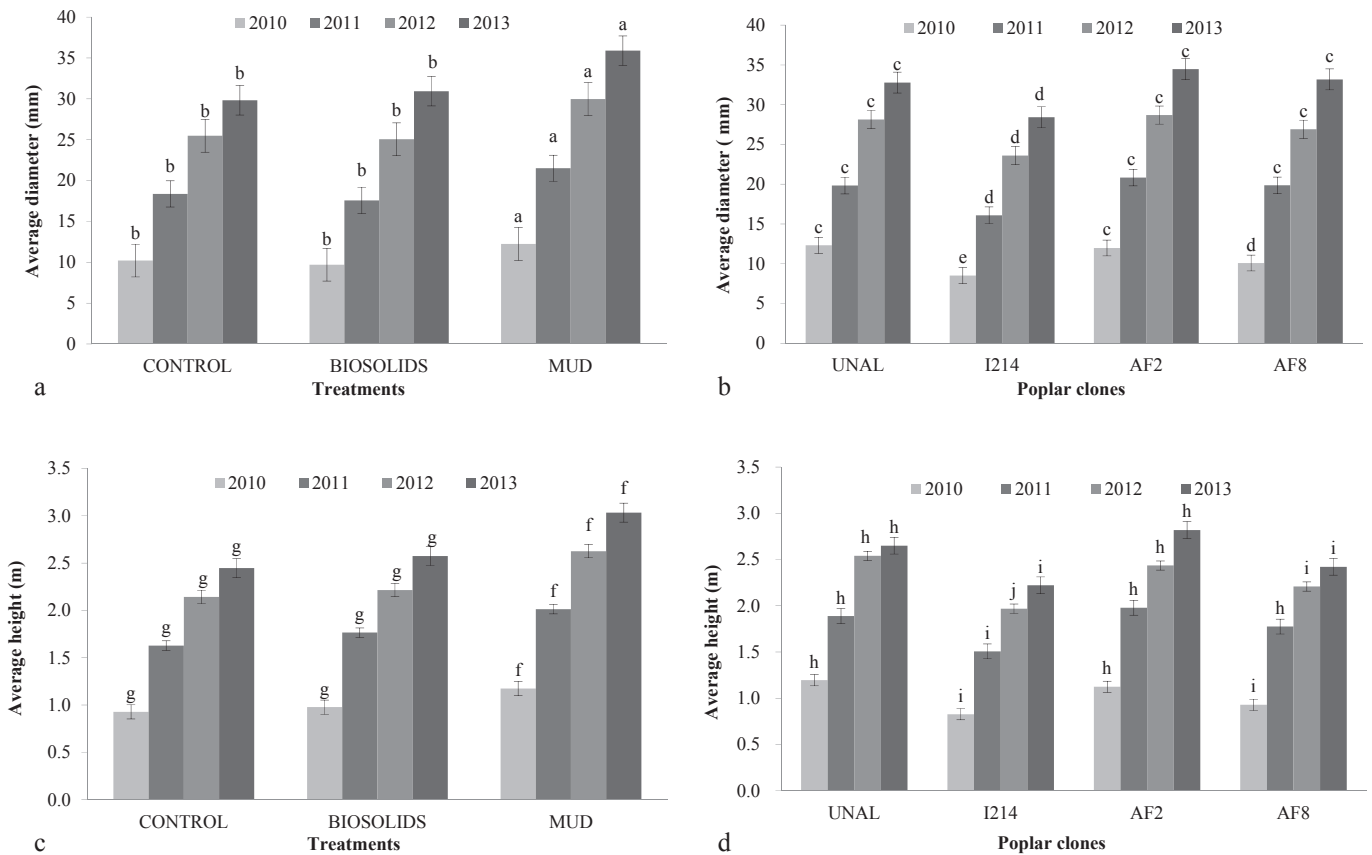


Fig. 2. Average diameter (Fig. 2a,b) and height (Fig. 2c,d) of trees from the different treatments (Fig. 2a, c) and clones (Fig. 2b, d) subplots at each of the four years of the study. SD calculated from data obtained for all clones deviation about a particular treatment or, for all treatments received for a particular clone. For each year, means with different letters are significantly different (Tukey's HSD, $p < 0.05$).

Table 3
Biomass volume data (cm³) calculated for each treatment and poplar clone.

	Treatments					
	CONTROL		BIOSOLIDS		MUD	
	First year ^a	Last year ^b	First year ^a	Last year ^b	First year ^a	Last year ^b
CLONE	Mean	Mean	Mean	Mean	Mean	Mean
UNAL	57	845	51	880	110	1530
I-214	19	652	26	538	41	748
AF-2	54	942	57	1174	144	1679
AF-8	27	716	46	861	69	1271
Treatment mean (cm³)	39	789	45	863	91	1402
Treatment SD	19	130	13	61	45	441

SD.: Standard deviation of the mean data for each particular subplot.

^a First year: values obtained for 2010.

^b Last year: values obtained for 2013.

waste organic amendments meant an increase of the nitrate content of soil.

3.1.2. Trees diameter and height

With respect to the diameter of trees under the different treatments, behavior of these parameters (Fig. 2) as well as the statistical analysis (Appendix I-IV) can be observed. It is to highlight that, for each year of the study, the average diameter increased significantly when applying the treatment MUD, compared to the diameter of trees under the other treatments. Differences between the average diameter of trees under the CONTROL and BIOSOLIDS treatments were not significant neither in the first year (2010), neither in the following years. Nevertheless, there is an average diameter increase for trees under MUD treatment. With respect to the clones (Fig. 2b), significantly smaller diameter values are related to the I214 clone compared to the rest of clones, namely AF2, UNAL and AF8 clones, which displayed a similar behavior as the diameter regards. Average diameter (around 3.0 cm) values are between the interval of data obtained by other authors [22]. However, comparing our diameter results with other studies in which authors did not applied an amendment [51,52], poplar basal diameter for the species employed in this paper is slightly higher.

Regarding the trees height under the different treatments (Fig. 2c), the average growth rate of fertilized trees was greater than that of CONTROL trees. As well as trees did not grew as the same rate during the 4 years. Similar results were obtained in Ref. [50]. Also, no significant differences were found between BIOSOLIDS and CONTROL treatments throughout the duration of the study. However, and as it happened with the diameter, the average height of trees under the MUD treatment was significantly higher than that

under BIOSOLIDS or CONTROL for each year. With regard to the response of the different clones (Fig. 2d), as stated by Refs. [22], selection of clones, along with the technique of tillage, are one of the key parameters in order to establish an energy growth of the genus *Populus*. In this work, the AF-2 and UNAL clones have an average height slightly larger than the two other clones, being these differences statistically significant. The I214 and the AF8 clones showed similar heights in the first and in the last year, but I214 trees were significantly shorter than AF8 in 2011 and 2012. Average height was higher than data showed in certain papers than employed only new agroforestry system [51] even being a more durable planting (6 years in the case of the above cited work).

3.1.3. Biomass volume

Biomass volume results, calculated by Eq. (1), are depicted in Table 3. As it may be seen, for all the clones, the biomass volume at the last year is larger than at the first year. Also, for all the clones, the average biomass volume of the poplars at subplots fertilized with organic amendments was greater than at control subplots. The only exception to this trend occurred under fertilization with BIOSOLIDS and for the last year of the I-214 clone. Comparing both the waste organic fertilizations here used, MUD was the one providing a greater increase in the biomass volume for all the clones. Globally, considering all the clones together, an increase from 90.98 cm³ to 1402.16 cm³ of biomass volume occurred under fertilization with MUD between the first and the last year. Under this treatment, except for I-214, the rest of clones here considered provided biomass volumes of the same order of magnitude at the last year of the study. On the other hand, it must be highlighted that AF-2 was the clone showing the largest increase of biomass volume under

Table 4
Fuel properties of biomass sampled from each subplot.

		Elemental analysis				Proximate analysis			Calorific value
		C ^a	H ^a	N ^a	S ^a	Volatiles ^a	Ash ^a	Moisture ^a	HHV ^b
CONTROL	UNAL	49.5	5.80	0.56	0.11	79.9	3.28	7.9	19.78
	I-214	48.9	5.66	0.68	0.10	80.3	3.62	8.6	19.48
	AF-2	49.7	5.81	0.66	0.11	79.3	2.93	8.5	19.80
	AF-8	49.1	5.70	0.53	0.12	78.5	3.82	8.2	19.60
BIOSOLIDS	UNAL	49.6	5.86	0.55	0.11	81.3	2.49	8.9	19.73
	I-214	49.0	5.74	0.74	0.10	79.0	3.43	8.5	19.46
	AF-2	49.6	5.80	0.69	0.12	81.1	3.12	6.0	19.75
	AF-8	49.5	5.82	0.60	0.09	79.0	3.23	6.3	19.77
MUD	UNAL	49.6	5.95	0.40	0.08	81.2	2.65	8.2	19.70
	I-214	49.1	5.87	0.56	0.16	80.1	2.57	10.4	19.55
	AF-2	49.4	5.91	0.67	0.09	79.7	2.90	6.6	19.78
	AF-8	49.7	5.78	0.64	0.09	78.8	3.61	8.8	19.83

^a In percentage. All values are in dry basis except moisture.

^b HHV: high heating value (MJ/kg).

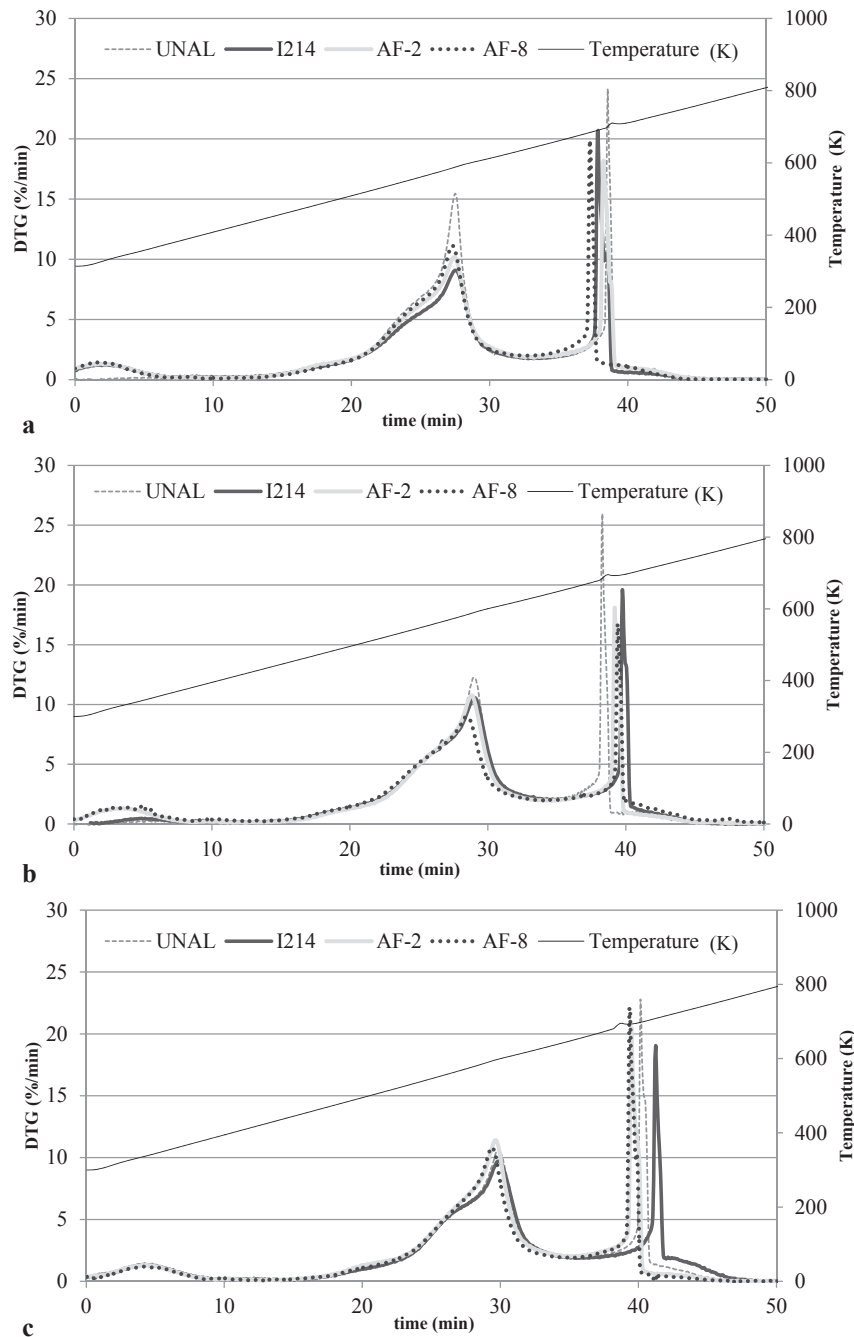


Fig. 3. DTG curves corresponding to each of the four clones under the CONTROL (3a), BIOSOLIDS (3b) and MUD (3c) treatments.

organic fertilization, either with BIOSOLIDS or with MUD.

Average biomass volume obtained in this paper is between 17 and 33 m³/ha. These values are relationship with studies that are employed another organic fertilizer (like hog manure) [50] but are lower than other work in which authors wanted to study the potential of poplar in the riparian zone [53]. The lesser extent of our data can be derived in shorter planting (4 years versus 6) and the lower initial height of the trees planted.

3.2. Thermal results

3.2.1. Elemental, proximate and heating value analysis

Results from the elemental and proximate analyses of the

poplars biomass are shown in Table 4 together with the high heating value (HHV). Regarding the elemental analysis, to select a biofuel, high contents of carbon and hydrogen are desirable, since oxidation of both elements is exothermic. Also, low sulfur content is preferred, because it does not provide energy and its reaction generates sulfur oxides, which are potent air pollutants. All the samples show very uniform values for the elemental analysis, so it does not enable the selection of a particular clone. Something similar occurs when we review the proximate analysis. It is not possible to select the clone with the highest volatile content and lowest ash content, since these values are similar for all the clones and treatments considered. The heating value (energy produced when a fuel is completely oxidized) is one of the key parameters to

Table 5
Characteristic parameters obtained from the DTG combustion curves obtained for the biomass from the different subplots.

	CONTROL				BIOSOLIDS				MUD			
	UNAL	I-214	AF-2	AF-8	UNAL	I-214	AF-2	AF-8	UNAL	I-214	AF-2	AF-8
<i>Devolatilization</i>												
T ₀ (K)	543.93	541.03	554.58	550.30	562.40	545.32	546.72	545.67	550.68	547.02	551.94	546.48
T _f (K)	644.43	646.53	609.08	615.80	599.90	641.82	612.72	641.67	608.68	609.52	631.44	599.48
DTG _{max} (%/min)	12.250	10.570	10.760	8.589	15.450	9.079	10.170	11.140	10.550	9.708	11.410	10.830
T _{DTGmax} (K)	589.93	590.53	588.58	590.80	584.90	589.82	588.72	587.67	589.18	589.52	587.94	584.48
<i>Ignition</i>												
T ₀ (K)	682.43	697.53	691.58	696.30	698.90	691.82	696.22	686.67	692.18	702.02	685.44	683.43
T _f (K)	684.43	683.53	693.08	717.80	700.40	693.82	698.22	687.67	693.18	704.02	687.44	684.48
DTG _{max} (%/min)	25.960	18.720	18.090	3.636	24.150	20.690	18.200	19.900	22.780	19.040	20.510	22.140
T _{DTGmax} (K)	683.43	698.53	692.58	710.30	699.90	692.82	697.22	687.17	692.68	703.02	686.44	683.98

T₀: initial temperature of the process; T_f: final temperature of the process; DTG_{max}: largest value of DTG in the considered process; T_{DTGmax}: temperature associated to DTG_{max}.

characterize a biofuel but, again, HHV in Table 4 are very close for all clones and treatments, although the I-214 was the clone showing the lowest HHV under the three treatments. HHV obtained are similar to the results denoted by other authors who had worked with similar lignocellulosic biomass species like poplar [54] or pine [55]. Furthermore, in comparison with other biomass sources which boom is having significance in recent years, for example peanut shell, wheat straw [56] or rice straw [57], HHV data of this work was higher. Although it is true that the calorific value of the poplars cannot reach the values provided by fossil fuels such as coal [54,58].

3.2.2. Thermogravimetric analysis

The curves of derivative weight loss (DTG (%/min)) versus time (minutes) obtained for the biomass of the different clones considered under the different treatments here applied are shown in Fig. 3. A third axis has been incorporated to show the temperature. As it may be seen, these DTG curves reveal the existence of three stages throughout heating under oxidizing atmosphere. These stages are coincident with those described by Refs. [49,59], although the typical temperatures at which they occurred are different. In the present study the drying step took place at 373 K; then, the devolatilization stage occurred at between 500 and 600 K; and finally, the ignition phase occurred at around 640–760 K.

Characteristic temperatures and the maximum DTG values from these figures are depicted in Table 5. For a matter of clearness, only the values corresponding to the main devolatilization peak and to the main ignition peak are shown.

From a practical point of view, both for devolatilization and ignition, large weight losses are desirable, with low initial and final temperatures and low associated energy. Thus, for the CONTROL (Fig. 3a), the best performance was that of the UNAL clone, which devolatilization and ignition DTG_{max} values are quite higher than for the rest of the clones. Under fertilization with BIOSOLIDS (Fig. 3b), again the UNAL is which values denotes the highest

DTG_{max}. Analyzing the results obtained under the application of this BIOSOLIDS treatment during devolatilization phase, it is appreciated that this DTG_{max} happened at similar temperatures for all clones during devolatilization and ignition phase. Finally, under fertilization with MUD (Fig. 3c), there is a very similar behavior among clones UNAL, AF-2 and AF-8. All of them show very similar DTG_{max} values that are reached at similar temperatures. The clone I-214 showed the lowest DTG_{max} under MUD treatment, this DTG_{max} occurring at higher temperatures than for the other clones. If we compare the three treatments (Fig. 3), it may be appreciated that, under fertilization with waste organic amendments, the devolatilization and the ignition occurred at higher temperatures than for the control; being this control DTG obtained values so close in relation with the achieved by other authors at a similar heating rate [55,60] and higher than the denoted ones for other biomass sources like corn cobs [61] or eucalyptus wood [60].

For the determination of the activation energy (E_a) and the frequency factor (k_0) associated with each DTG stage, AIM was applied to thermogravimetric data as described by Ref. [52]. The obtained results are shown in Table 6. For eight cases out of twelve, the E_a values corresponding to ignition were higher than those corresponding to devolatilization. Average E_a values (around 170 kJ/mol) are similar to pine values [55] and higher than obtained these papers in which authors used olive biomass [62]. In comparison with other thermal process like pyrolysis, values derived from possible co-pyrolysis with coal, although it is a different depends on the type of coal and conversion, the results we got were lower compared to this co-combustion. Fact probably derived by the high content of C within the coal and not presented in our poplar elemental analysis [54].

As regards to k_0 , the values were lower during the devolatilization than during ignition phase, as it corresponds to more narrow and pronounced ignition peaks. This fact indicates that the reactions that occur during the ignition phase are much faster than reactions at devolatilization phase. Average k_0 values are higher

Table 6
Kinetic parameters obtained for the combustion of poplar biomass by the application of the approximate integral method (AIM) -

	CONTROL				BIOSOLIDS				MUD			
	UNAL	I-214	AF-2	AF-8	UNAL	I-214	AF-2	AF-8	UNAL	I-214	AF-2	AF-8
<i>Devolatilization</i>												
E_a (kJ/mol)	123	118	153	150	266	125	136	141	153	146	147	158
k_0 (1/s)	3.50E+8	1.26E+08	2.18E+11	1.42E+11	OR ^a	4.69E+08	5.94E+09	2.03E+10	2.25E+11	5.37E+10	5.44E+10	8.15E+11
<i>Ignition</i>												
E_a (kJ/mol)	182	360	222	122	211	158	152	183	166	142	129	187
k_0 (1/s)	OR ^a	OR ^a	OR ^a	OR ^a	OR ^a	OR ^a	OR ^a	OR ^a	OR ^a	OR ^a	OR ^a	OR ^a

E_a : activation energy; k_0 : frequency factor.

^a OR: out of range. $k_0 \geq E+30$ frequency factor values are considered as out of range.

than estimated values for pine branch thermal processes (both combustion and pyrolysis) [63], something that also happened in comparison with other pyrolysis kinetic parameter data [54].

Taking into account kinetics parameters focusing on the different treatments, it can be said that under CONTROL treatment (Table 6) the clone that denotes the lowest E_a value for devolatilization was I-214 (118.41 kJ/mol). This peak occurred at a similar speed for the four clones ($E+8 < k_0 < E+11$). During the ignition peak of this CONTROL treatment, the I-214 clone showed a higher E_a value (359.75 kJ/mol) in relation with the other clones. On the contrary, AF-8 clone showed the lowest E_a value (121.70 kJ/mol). For the four clones, the speeds for this peak were equal and very high ($k_0 \geq E + 30$).

Regarding BIOSOLIDS treatment and data show in Table 6, the energy required by I-214 clone for the devolatilization peak (124.48 kJ/mol) was lower than for the rest of the clones. Furthermore, for this devolatilization peak, the UNAL clone denoted the highest E_a and k_0 value. Something that also occurs in the ignition phase. In this ignition phase, reaction rates are very high ($k_0 \geq E + 30$) for the four clones.

For MUD treatment (Fig. 3c), and in particular for the devolatilization peak, E_a and k_0 were very similar for all the clones, as it may be seen in Table 6. During the ignition peak, the values of k_0 were all very high ($k_0 \gg E + 30$) and out of range. Also, and comparing with the other treatments, E_a values were quite similar for all the clones, none of them being higher than 200 kJ/mol.

On the whole, there was not a consistent trend associated to the application of waste organic amendments that could be observed for all clones.

4. Conclusions

The application MUD caused a relative increase of the average poplars biomass volume, which was especially evident for UNAL and AF-2. Concerning the biomass fuel properties, HHV values were very close, those corresponding to I-214 being slightly lower than for the rest of the clones. Thermogravimetric results revealed that, under MUD fertilization, devolatilization and ignition of AF-8 and AF-2 occurred at lower relative temperatures but with similar intensity than for UNAL. However, the activation energy (E_a) and frequency factor (k_0) did not shown any particular trend. On the whole, in this study, AF-2 clone under fertilization with MUD was the most favorable case from an energy crop point of view.

Acknowledgments

Authors would like to thank funding given by the Junta de Castilla y León (Project Le129A11). Sergio Paniagua is grateful for the support of the Spanish Ministry of Education, Culture and Sports for his PhD fellowship (FPU14/05846) and Carla Escapa also acknowledges the backing of this institution (FPU12/03073). Also, Marta Otero acknowledges support from the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness, State Secretariat for Research, Development and Innovation (RYC-2010-05634).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2016.03.019>

References

- [1] J. Meadowcroft, What about the politics? Sustainable development, transition management, and long term energy transitions, *Policy Sci.* 42 (2009) 323–340.
- [2] S. Shafiee, E. Topal, When will fossil fuel reserves be diminished? *Energy Policy* 37 (2009) 181–189.
- [3] S. Shafiee, E. Topal, An econometrics view of worldwide fossil fuel consumption and the role of US, *Energy Policy* 36 (2008) 775–786.
- [4] F. Faur, M. Lazăr, E. Dunca and D.-I. Ciolea, Critical analysis of the trends in use of classical energetic resources, *International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGM 3*(1), pp. 163–170
- [5] M. Asif, T. Muneer, Energy supply, its demand and security issues for developed and emerging economies, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 11 (2007) 1388–1413.
- [6] N. Lior, Energy resources and use: the present situation and possible paths to the future, *Energy* 33 (2008) 842–857.
- [7] A. Gómez, M. Rodrigues, C. Montañés, C. Dopazo, N. Fueyo, The potential for electricity generation from crop and forestry residues in Spain, *Biomass Bioenergy* 34 (2010) 703–719.
- [8] H. Pao, C. Tsai, Modeling and forecasting the CO2 emissions, energy consumption, and economic growth in Brazil, *Energy* 36 (2011) 2450–2458.
- [9] L. Price, M.D. Levine, N. Zhou, D. Fridley, N. Aden, H. Lu, et al., Assessment of China's energy-saving and emission-reduction accomplishments and opportunities during the 11th five year plan, *Energy Policy* 39 (2011) 2165–2178.
- [10] R.V. Kale, S.D. Pohekar, Electricity demand supply analysis: current status and future prospects for Maharashtra, India, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 3960–3966.
- [11] H. Oda, Y. Tsujita, The determinants of rural electrification: the case of Bihar, India, *Energy Policy* 39 (2011) 3086–3095.
- [12] European Commission, Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources, *Off. J. Eur. Union* (2009) 16–62.
- [13] F.G. Montoya, M.J. Aguilera, F. Manzano-Agugliaro, Renewable energy production in Spain: a review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 33 (2014) 509–531.
- [14] E. Denny, The economics of tidal energy, *Energy Policy* 37 (2009) 1914–1924.
- [15] Q. Hernández-Escobedo, F. Manzano-Agugliaro, A. Zapata-Sierra, The wind power of Mexico, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 14 (2010) 2830–2840.
- [16] F. Cruz-Peragon, J.M. Palomar, P.J. Casanova, M.P. Dorado, F. Manzano-Agugliaro, Characterization of solar flat plate collectors, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 1709–1720.
- [17] N.S. Rathore, N.L. Panwar, *Renewable Energy Sources for Sustainable Development* New India Publishing Agency, 2007.
- [18] J.A. Ruiz, M.C. Juárez, M.P. Morales, P. Muñoz, M.A. Mendivil, Biomass gasification for electricity generation: Review of current technology barriers, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 18 (2013) 174–183.
- [19] H.H. Sait, A. Hussain, A.A. Salema, F.N. Ani, Pyrolysis and combustion kinetics of date palm biomass using thermogravimetric analysis, *Bioresour. Technol.* 118 (2012) 382–389.
- [20] I. Cañellas, P. Huelin, M.J. Hernández, P. Ciria, R. Calvo, G. Gea-Izquierdo, et al., The effect of density on short rotation Populus sp. plantations in the Mediterranean area, *Biomass Bioenergy* 46 (2012) 645–652.
- [21] H. Sixto, J. Salvia, M. Barrio, M. Ciria, I. Cañellas, Genetic variation and genotype-environment interactions in short rotation Populus plantations in southern Europe, *New For.* 42 (2011) 163–177.
- [22] L.S. Broeckx, M.S. Verlinden, R. Ceulemans, Establishment and two-year growth of a bio-energy plantation with fast-growing Populus trees in Flanders (Belgium): Effects of genotype and former land use, *Biomass Bioenergy* 42 (2012) 151–163.
- [23] S.Y. Dillen, S.N. Djomo, N. Al Afas, S. Vanbeveren, R. Ceulemans, Biomass yield and energy balance of a short-rotation poplar coppice with multiple clones on degraded land during 16 years, *Biomass Bioenergy* 56 (2013) 157–165.
- [24] N.A. Afas, N. Marron, S. Van Dongen, I. Laureysens, R. Ceulemans, Dynamics of biomass production in a poplar coppice culture over three rotations (11 years), *For. Ecol Manage* 255 (2008) 1883–1891.
- [25] I. Laureysens, J. Bogaert, R. Blust, R. Ceulemans, Biomass production of 17 poplar clones in a short-rotation coppice culture on a waste disposal site and its relation to soil characteristics, *For. Ecol Manage* 187 (2004) 295–309.
- [26] R. Ceulemans, W. Deraedt, Production physiology and growth potential of poplars under short-rotation forestry culture, *For. Ecol Manage* 121 (1999) 9–23.
- [27] C. Pérez-Cruzado, D. Sánchez-Ron, R. Rodríguez-Soalleiro, M.J. Hernández, M. Mario Sánchez-Martín, I. Cañellas, et al., Biomass production assessment from Populus spp. short-rotation irrigated crops in Spain, *GCB Bioenergy* 6 (2014) 312–326.
- [28] D. Auclair, L. Bouvarel, Intensive or extensive cultivation of short rotation hybrid poplar coppice on forest land, *Bioresour. Technol.* 42 (1992) 53–59.
- [29] R. Testa, A.M. Di Trapani, M. Foderà, F. Sgroi, S. Tudisca, Economic evaluation of introduction of poplar as biomass crop in Italy, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 38 (2014) 775–780.
- [30] Z. Wang, D.W. MacFarlane, Evaluating the biomass production of coppiced willow and poplar clones in Michigan, USA, over multiple rotations and different growing conditions, *Biomass Bioenergy* 46 (2012) 380–388.
- [31] C. Kole, C.P. Joshi, D.R. Shonnard, *Handbook of Bioenergy Crop Plants* Taylor & Francis, 2012.
- [32] I. Dimitriou, H. Rosenqvist, Sewage sludge and wastewater fertilisation of short rotation coppice (SRC) for increased bioenergy production—biological and economic potential, *Biomass Bioenergy* 35 (2011) 835–842.
- [33] N. Marron, Agronomic and environmental effects of land application of

- residues in short-rotation tree plantations: A literature review, *Biomass Bioenergy* 81 (2015) 378–400.
- [34] R. Jannoura, R.G. Joergensen, C. Bruns, Organic fertilizer effects on growth, crop yield, and soil microbial biomass indices in sole and intercropped peas and oats under organic farming conditions, *Eur. J. Agron.* 52 (2014) 259–270. Part B.
- [35] J. Castellanos, B. Etchevers, A. Aguilar, R. Salinas, Efecto de largo plazo de la aplicación de estiércol de ganado lechero sobre el rendimiento de forrajes y las propiedades de un suelo en una región irrigada del norte de México, *Terra* 14 (1996) 151–158.
- [36] R.H. Masunga, V.N. Uzokwe, P.D. Mlay, I. Odeh, A. Singh, D. Buchan, S. De Neve, Nitrogen mineralization dynamics of different valuable organic amendments commonly used in agriculture, *Appl. Soil Ecol* 101 (2016) 185–193.
- [37] M. Sabatti, F. Fabbri, A. Harfouche, I. Beritognolo, L. Mareschi, M. Carlini, et al., Evaluation of biomass production potential and heating value of hybrid poplar genotypes in a short-rotation culture in Italy, *Industrial Crops Prod.* 61 (2014) 62–73.
- [38] I.B. Estrada de Luis, Aplicación al suelo de lodos de depuradora de aguas residuales, PhD thesis, University of León, Spain, 2003.
- [39] AENOR. UNE-ISO 10381–6, Soil Quality - Sampling - Part 6: Guidance on the Collection, Handling and Storage of Soil under Aerobic Conditions for the Assessment of Microbial Processes, Biomass and Diversity in the Laboratory 2011, 2011.
- [40] F.M. Gemmill, Effects of forest cover, terrain, and scale on timber volume estimation with Thematic Mapper data in a rocky mountain site, *Remote Sens. Environ.* 51 (1995) 291–305.
- [41] H. Mäkelä, A. Pekkarinen, Estimation of timber volume at the sample plot level by means of image segmentation and Landsat TM imagery, *Remote Sens. Environ.* 77 (2001) 66–75.
- [42] M. Maltamo, K. Eerikäinen, J. Pitkänen, J. Hyyppä, M. Vehmas, Estimation of timber volume and stem density based on scanning laser altimetry and expected tree size distribution functions, *Remote Sens. Environ.* 90 (2004) 319–330.
- [43] J. Nívar, J. Ríos-Saucedo, G. Pérez-Verdín, FdJ. Rodríguez-Flores, P.A. Domínguez-Calleros, Regional aboveground biomass equations for North American arid and semi-arid forests, *J. Arid. Environ.* 97 (2013) 127–135.
- [44] H. Fernández-Puratich, J. Oliver-Villanueva, D. Alfonso-Solar, E. Peñalvo-López, Quantification of Potential Lignocellulosic Biomass in Fruit Trees Grown in Mediterranean Regions, *BioResources* (2012) 8.
- [45] A. Inoue, S. Sakamoto, H. Suga, F. Kitahara, Estimation of culm volume for bamboo, *Phyllostachys bambusoides*, by two-way volume equation, *Biomass Bioenergy* 35 (2011) 2666–2673.
- [46] P.W. West, *Tree and Forest Measurement*, Springer, Berlín, 2009.
- [47] F. Legaz, M.D. Serna, P. Ferrer, V. Cebolla, E. Primo-Millo, Análisis de hojas, suelos y aguas para el diagnóstico nutricional de plantaciones de cítricos. Procedimiento de toma de muestras, Ed. Generalitat Valenciana, IVIA-STTA, Spain, 1995, pp. 5–16.
- [48] AENOR. UNE-CEN/TS 14779, EX - Solid Biofuels - Sampling - Methods for Preparing Sampling Plans and Sampling Certificates - 2007, 2007.
- [49] L.F. Calvo, M. Otero, B.M. Jenkins, A. Morán, A.I. García, Heating process characteristics and kinetics of rice straw in different atmospheres, *Fuel Process Technol.* 85 (2004) 279–291.
- [50] B. Lafleur, E. Thiffault, D. Paré, C. Camiré, M. Bernier-Cardou, S. Masse, Effects of hog manure application on the nutrition and growth of hybrid poplar (*Populus* spp.) and on soil solution chemistry in short-rotation woody crops, *Agric. Ecosyst. Environ.* 155 (2012) 95–104.
- [51] J. Lamerre, K. Schwarz, M. Langhof, G. von Wühlisch, J. Greef, Productivity of poplar short rotation coppice in an alley-cropping agroforestry system, *Agro. For. Syst.* (2015) 1–10.
- [52] S.L. Swamy, A. Mishra, S. Puri, Comparison of growth, biomass and nutrient distribution in five promising clones of *Populus deltoides* under an agrisilviculture system, *Bioresour. Technol.* 97 (2006) 57–68.
- [53] J. Fortier, D. Gagnon, B. Truax, F. Lambert, Biomass and volume yield after 6 years in multiclonal hybrid poplar riparian buffer strips, *Biomass Bioenergy* 34 (2010) 1028–1040.
- [54] H.M. Jeong, M.W. Seo, S.M. Jeong, B.K. Na, S.J. Yoon, J.G. Lee, et al., Pyrolysis kinetics of coking coal mixed with biomass under non-isothermal and isothermal conditions, *Bioresour. Technol.* 155 (2014) 442–445.
- [55] M.V. Gil, D. Casal, C. Pevida, J.J. Pis, F. Rubiera, Thermal behaviour and kinetics of coal/biomass blends during co-combustion, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 5601–5608.
- [56] C. Zhou, G. Liu, S. Cheng, T. Fang, P.K.S. Lam, Thermochemical and trace element behavior of coal gangue, agricultural biomass and their blends during co-combustion, *Bioresour. Technol.* 166 (2014) 243–251.
- [57] S. Paniagua, M. Otero, R. Coimbra, C. Escapa, A. Garcáa, L. Calvo, Simultaneous thermogravimetric and mass spectrometric monitoring of the pyrolysis, gasification and combustion of rice straw, *J. Therm. Analysis Calorim.* (2015) 1–9.
- [58] H. Meng, S. Wang, L. Chen, Z. Wu, J. Zhao, Thermal behavior and the evolution of char structure during co-pyrolysis of platanus wood blends with different rank coals from northern China, *Fuel* 158 (2015) 602–611.
- [59] Z. Sebestyén, F. Lezsovits, E. Jakab, G. Várhegyi, Correlation between heating values and thermogravimetric data of sewage sludge, herbaceous crops and wood samples, *J. Therm. Analysis Calorim.* 110 (2012) 1501–1509.
- [60] D. López-González, M. Fernandez-Lopez, J.L. Valverde, L. Sanchez-Silva, Thermogravimetric-mass spectrometric analysis on combustion of lignocellulosic biomass, *Bioresour. Technol.* 143 (2013) 562–574.
- [61] A.O. Aboiyade, T.J. Hugo, M. Carrier, E.L. Meyer, R. Stahl, J.H. Knoetze, et al., Non-isothermal kinetic analysis of the devolatilization of corn cobs and sugar cane bagasse in an inert atmosphere, *Thermochim. Acta* 517 (2011) 81–89.
- [62] A. García-Maraver, J.A. Perez-Jimenez, F. Serrano-Bernardo, M. Zamorano, Determination and comparison of combustion kinetics parameters of agricultural biomass from olive trees, *Renew. Energy* 83 (2015) 897–904.
- [63] H. Niu, N. Liu, Thermal decomposition of pine branch: Unified kinetic model on pyrolytic reactions in pyrolysis and combustion, *Fuel* 160 (2015) 339–345.

Supplementary Material

Effect of waste organic amendments on *Populus sp* biomass production and thermal characteristics

S. Paniagua, L. Escudero, R.N. Coimbra, L.F. Calvo, M. Otero

Department of Applied Chemistry and Physics, Institute of Environment, Natural Resources and Biodiversity (IMARENABIO), University of León, León, 24071, Spain.

Modeling of thermogravimetric results

The velocity of a chemical reaction increases with temperature. If a particular reaction is studied at different temperatures remaining constant the concentrations of the substances involved in such reaction, it is shown that the reaction speed (Eq. (1)) increases with temperature.

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^n \quad (1)$$

where dx/dt is the speed at which the chemical reaction occurs, k is the specific rate constant, a is the original amount, x refers the amount of substance transformed and n is the order of the reaction.

Since n is independent of temperature, an increase in the value of dx/dt necessarily implies that it is the parameter k which increases with temperature. The relationship between this constant k and reaction temperature T (measured in Kelvin degrees, K) is given by the relationship established by Van't Hoff and Arrhenius (1889), as shown in Eq. (2):

$$\ln k = \ln A - \frac{B}{T} \quad (2)$$

where k is the specific rate constant, A is the exponential factor or frequency factor (value of k at infinite temperature), B is a parameter that Arrhenius associated with the activation energy (E_a) and T refers to the temperature (K). Then, if $\ln(k)$ are represented versus $1/T$, experimental results will give a straight line with intercept equal to $\ln(A)$ and slope equal to $(-B)$.

Proposed Arrhenius and Van't Hoff expression (Eq. (2)) can be expressed exponentially by Eq. (3):

$$k = A \cdot e^{-B/T} \quad (3)$$

In 1869 Arrhenius found that B constant was closely related to the activation energy (E_a), so that Eq. (3) become Eq. (4) or Arrhenius equation

$$k = A \cdot e^{-E_a/R \cdot T} \quad (4)$$

where k is the specific rate constant, A or k_0 refers to the frequency factor (proportional to the frequency of collision of the molecules), E_a is the activation energy of the reaction (J/mol or cal/mol) T is the absolute temperature (K) and R corresponds to the universal gas constant (8.314 J/mol·K or 1.987 cal/mol·K).

Applying logarithms in the above expression, Eq. (4), it is obtained Eq. (5):

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (5)$$

If we proceed to the calculation of differentials with respect to the absolute temperature, Eq. (6) results:

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{E_a}{R \cdot T^2} \quad (6)$$

Grouping terms we obtain Eq. (7):

$$d(\ln k) = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{dt}{T^2} \quad (7)$$

If the above expression (Eq. 7) is integrated between T_1 (which has an associated value of $k = k_1$) and T_2 ($k = k_2$), we obtain:

$$\int_{k_1}^{k_2} d(\ln k) = \frac{E_a}{R} \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{dt}{T^2} \quad (8)$$

$$[\ln k]_{k_1}^{k_2} = \frac{E_a}{R} \cdot \left[\frac{-1}{T} \right]_{T_1}^{T_2} \quad (9)$$

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \frac{E_a}{R} \left[-\frac{1}{T_2} - \left[\frac{1}{T_1} \right] \right] = \frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad (10)$$

$$\ln \left[\frac{k_2}{k_1} \right] = \frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 - T_2} \quad (11)$$

The activation energy (E_a) of a certain reaction might be obtained through the Eq. (11) from the values k_1 determined to T_1 and k_2 determined to T_2 . Generally the calculation of this parameter does not usually run in this way to avoid the error associated with the use of only two experimental points.

To mitigate this disadvantage, can be carried out a number of transformations on the above equations in order to estimate the kinetic parameters of activation energy (E_a) or the frequency factor (k_0 or A). The processing carried out in this paper is based on expressing the mass loss rate (Eq. (12)) related to Arrhenius expression for the kinetics of a chemical reaction [30].

$$\frac{dx}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) f(x) \quad (12)$$

Where x is the mass conversion factor, Eq. (13):

$$x = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} \quad (13)$$

Being m_0 the initial sample mass (g), m the initial sample mass at time t (s) and m_f is the final mass sample (g)

k_0 or A is the frequency factor (1/s in a first order kinetics), E or E_a is the activation energy and $f(x)$ is the sample transformation function.

Eq. (12) can be transformed to different expressions depending on the method employed to obtain the kinetic parameters k_0 and E_a . In this study, it was used the approximate integral method (AIM).

Using this method, Eq. (12) is transformed to obtain the derivative of x with respect to the absolute temperature (T). For the case of a constant heating rate, this equation can be written in the manner reflected in Eq. (14).

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_0}{q} \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) f(x) \quad (14)$$

where q is the constant heating rate (Eq. (15)):

$$q = \frac{dT}{dt} \quad (15)$$

In this paper an only constant heating rate was employed (273.15 K/min).

Eq. (14) can be solved only when the kinetic parameters of the reaction are assumed or known, which is obtained using the values of the TGA. As it has been defined in Eq. (13), in the conversion factor x is verified that $f(x) = (1 - x)$. Substituting this value into Eq. (14) it is obtained Eq. (16):

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_0}{q} \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) (1 - x) \quad (16)$$

The integrated form of Eq. (16) is given by Eq. (17):

$$\int_0^x \frac{dx}{1-x} = \frac{k_0}{q} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) dT \quad (17)$$

Given that the second member of Eq. (17) is not directly integrable, it must be solved numerically or by approximate solutions. There are several solutions proposed for this term [31-33]. Among them, the solution by Agrawal [33] proposes to $T_0 = 0$, the approximate solution shown in Eq.(18).

$$\int_0^x \frac{dx}{1-x} \cong \frac{R \cdot T^2}{E} \left[\frac{1 - 2 \frac{R \cdot T}{E}}{1 - 5 \left(\frac{R \cdot T}{E} \right)^2} \right] \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \quad (18)$$

Substituting this expression into Eq. (17) and rearranging the equation obtained, we get:

$$\ln\left(\frac{-\ln(1-x)}{T^2}\right) = \ln\left[\frac{k_0}{q} \cdot \frac{R}{E} \cdot \frac{1-2\frac{R \cdot T}{E}}{1-5\left(\frac{R \cdot T}{E}\right)^2}\right] - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (19)$$

The first term of the second member of Eq. (19) tends to be relatively constant in the temperature range employed; such that when it is represented the first member against $1/T$ a straight line (whose slope is E_a/R (negative slope)) is obtained. This way activation energy E_a value can be determined and, once known its value, we may infer the frequency factor values.

$$E_a = -R \cdot \text{slope} \quad (20)$$

To know the values of the above kinetic parameters, activation energy (E_a), and frequency factor (k_0), are vital to complement the information provided by the thermogravimetric analysis. The activation energy is associated with the energy required to start a chemical reaction. Thus, the peaks derived from thermogravimetric analysis start at different temperature values depending on the species and the treatment. The adjustment of the peaks is considered, therefore, essential to know these thermal properties.

The frequency factor (k_0) is identified as the number of collisions between molecules involved in a reaction. A larger number of collisions involves a higher reaction rate; consequently, the time associated with the chemical reaction will be lower. This parameter (k_0) is a key tool to clarify results when temporary differences are apparent in DTG profiles. The numerical values of this parameter will be calculated by the AIM, in the same way that the activation energy (E_a).

Appendix I - Statistical study (HSD-Tukey) to identify differences analyzing the height and diameter of the poplars considering the amendment and clones for the first year of planting.

Height (m)

Clone		N	alfa = 0.05	
			1	2
HSD -Tukey	I214	360	.8273	
	AF8	360	.9289	
	AF2	360		1.1250
	UNAL	360		1.1950
	Sig.		.310	.637

Height (m)

Amendment		N	alfa = 0.05	
			1	2
HSD -Tukey	BIOSOLIDS	480	.9280	
	CONTROL	480	.9783	
	MUD	480		1.1744
	Sig.		.590	1.000

Diameter (mm)

Clone		N	alfa = 0.05		
			1	2	3
HSD -Tukey	I214	360	8.5962		
	AF8	360		10.0391	
	AF2	360			11.9961
	UNAL	360			12.2442
	Sig.		1.000	1.000	.916

Diameter (mm)

Amendment		N	alfa = 0.05	
			1	2
HSD -Tukey	BIOSOLIDS	480	9.8743	
	CONTROL	480	10.2287	
	MUD	480		12.2542
	Sig.		.551	1.000

Appendix II - Statistical study (HSD-Tukey) to identify differences analyzing the height and diameter of the poplars considering the amendment and clones for the second year of planting.

Height (m)

HSD -Tukey

Clone	N	alfa = 0.05	
		1	2
I214	353	1.5069	
AF8	324		1.7749
UNAL	331		1.8889
AF2	337		1.9782
Sig.		1.000	.124

Height (m)

HSD -Tukey

Amendment	N	alfa = 0.05	
		1	2
BIOSOLIDS	443	1.6286	
CONTROL	431	1.7657	
MUD	471		2.0133
Sig.		.194	1.000

Diameter (mm)

HSD -Tukey

Clone	N	alfa = 0.05	
		1	2
I214	353	15.9260	
UNAL	324		19.8041
AF8	331		19.8126
AF2	337		20.8277
Sig.		1.000	.466

Diameter (mm)

HSD -Tukey

Amendment	N	alfa = 0.05	
		1	2
BIOSOLIDS	443	17.8938	
CONTROL	431	18.0936	
MUD	471		21.7663
Sig.		.941	1.000

Appendix III - Statistical study (HSD-Tukey) to identify differences analyzing the height and diameter of the poplars considering the amendment and clones for the third year of planting.

Height (m)

Clone	N	alfa = 0.05		
		1	2	3
HSD -Tukey I214	353	1.9685		
AF8	321		2.2082	
AF2	328			2.4353
UNAL	336			2.5406
Sig.		1.000	1.000	.317

Height (m)

	Amendment	N	alfa = 0.05	
			1	2
HSD -Tukey	BIOSOLIDS	443	2.1429	
	CONTROL	431	2.2158	
	MUD	471		2.6257
	Sig.		.348	1.000

Diameter (mm)

Clone	N	alfa = 0.05	
		1	2
HSD -Tukey I214	353	23.0854	
AF8	321		26.9208
UNAL	328		27.9918
AF2	336		28.6747
Sig.		1.000	.180

Diameter (mm)

	Amendment	N	alfa = 0.05	
			1	2
HSD -Tukey	CONTROL	440	25.1558	
	BIOSOLIDS	428	25.3865	
	MUD	470		30.3807
	Sig.		.946	1.000

Appendix IV - Statistical study (HSD-Tukey) to identify differences analyzing the height and diameter of the poplars considering the amendment and clones for the fourth year of planting.

Height (m)

	Clone	N	alfa = 0.05	
			1	2
HSD -Tukey	I214	352	2.2220	
	AF8	321	2.4212	
	UNAL	326		2.6497
	AF2	335		2.8191
	Sig.		.059	.143

Height (m)

	Amendment	N	alfa = 0.05	
			1	2
HSD -Tukey	CONTROL	439	2.4468	
	BIOSOLIDS	426	2.5744	
	MUD	469		3.0328
	Sig.		.241	1.000

Diameter (mm)

	Clone	N	alfa = 0.05	
			1	2
HSD -Tukey	I214	352	27.2161	
	AF8	321		30.7912
	UNAL	326		31.7789
	AF2	335		32.8269
	Sig.		1.000	.309

Diameter (mm)

	Amendment	N	alfa = 0.05	
			1	2
HSD -Tukey	CONTROL	439	29.6105	
	BIOSOLIDS	426	31.1874	
	MUD	469		34.6797
	Sig.		.355	1.000

Capítulo 6



Artículo 11

*Effect of Applying Organic Amendments on the Pyrolytic
Behavior of a Poplar Energy Crop*

Effect of Applying Organic Amendments on the Pyrolytic Behavior of a Poplar Energy Crop

S. Paniagua¹ · L. Escudero¹ · R. N. Coimbra¹ · C. Escapa¹ · M. Otero^{1,2} · L. F. Calvo¹

Received: 22 September 2016 / Accepted: 27 February 2017
© Springer Science+Business Media Dordrecht 2017

Abstract Thermal conversion of biomass derived from energy crops is one alternative for the production of energy. In this work, thermogravimetric analysis of poplar biomass was carried out and both the kinetic parameters (activation energy and frequency factor) and characteristic indexes were determined. Four poplar clones (UNAL, I-214, AF-2 and AF-8) under no fertilization (CONTROL) or under fertilization with either dehydrated composted sewage sludge (BIOSOLIDS) or sludge from dairy wastewater treatment (MUD) were used in this work. Five weight loss stages were identified in the DTG pyrolysis curves: moisture loss, active pyrolysis (two phases), passive pyrolysis

and a high-rank pyrolysis phase. Among them, the second pyrolysis active phase was the most representative one. For this stage, BIOSOLIDS-UNAL poplars biomass was the one that achieved the highest weight loss values. The characteristic parameters and indexes (especially P and P_i indexes) also pointed to UNAL poplars under BIOSOLIDS fertilization as the most favourable for pyrolytic thermal conversion.

Keywords Bioenergy · Biomass · Kinetics · Pyrolysis · Thermal conversion

Abbreviations

Treatments

CONTROL	Name of the treatment in which no fertilizer was applied to soil.
BIOSOLIDS	Name of the treatment in which dehydrated composted sewage sludge was applied to soil.
MUD	Name of the treatment in which sludge derived from dairy wastewater treatment was applied to soil.

Clones

UNAL	Clone with the same name (UNAL) of the <i>Populus x interamericana</i> species employed in this study
I-214	Clone with the same name (I-214) of the <i>Populus x interamericana</i> species employed in this study

Electronic supplementary material The online version of this article (doi:10.1007/s12649-017-9885-1) contains supplementary material, which is available to authorized users.

- ✉ M. Otero
marta.otero@unileon.es; marta.otero@ua.pt
- ✉ L. F. Calvo
lfcalp@unileon.es
- S. Paniagua
sergio.paniagua@unileon.es
- L. Escudero
luis.escudero@gmail.com
- R. N. Coimbra
ricardo.decoimbra@unileon.es
- C. Escapa
carla.escapa@unileon.es

¹ Department of Applied Chemistry and Physics, Institute of Environment, Natural Resources and Biodiversity (IMARENABIO), University of León, 24071 León, Spain

² Centre for Environmental and Marine Studies (CESAM), Department of Environment and Planning, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

AF-2	Clone with the same name (AF-2) of the <i>Populus x euramericana</i> species employed in this study
AF-8	Clone with the same name (AF-8) of the <i>Populus x euramericana</i> species employed in this study

Introduction

Current demand in the use of fossil fuels is causing a decrease in the reserves of these energy resources. Recent estimations about the duration of such reserves are not encouraging [1–3]. Therefore, it is necessary to search for new energy forms to mitigate this fossil fuels dependence. Nowadays, biomass obtained from energy crops is a good alternative to non-renewable energy sources [4]. This biomass energy is encompassed within the alternative energy sources. These alternative energies are those that derive from inexhaustible natural resources that can be drawn permanently [5]. An increase in fossil fuel prices and technological progress have allowed for the development of energy systems based on biomass. This energy is more efficient, reliable and respectful of the environment [6]. Recent studies show that the potential of available globally biomass is increasing and can supply, in a sustainable way, between a quarter and a third of the energy needs predicted for 2050 [7].

Among biomass energy sources, it should be highlighted the lignocellulosic crops. These ones are crops established for energy production. One of most common species employed in these crops is the poplar (*Populus* sp). Its use becomes even more noticeable in Europe [8–11]. In fact, several European countries are considering the use of this species within energy crops [12–14]. Its utilization is justified by the involved social and environmental benefits [15] such as the easy way to propagate through vegetative cuttings and their facility to grow under a wide variety of site and climatic conditions [9, 10, 16, 17].

Fertilization is another important aspect to consider in order to successfully establishing an energy crop. Traditionally, it has been opted for mineral fertilizers due to their high performance compared to the natural and/or organic ones [18]. However, organic fertilization poses economic benefits that can make their use attractive. Today, certain studies [19] have tried to make a comparison between biomass yields depending on the type of fertilizer used. Utilization of organic stabilized residues as fertilizers, apart from economic benefits, can contribute to the closure of certain cycles (nutrients and pollutants). Organic amendments, in addition to providing increased rates of soil microbial biomass [20], are known for improving soil structure. These amendments increase

the moisture retention capacity and the plant availability of nutrients [21]. Related to poplars, it has been proved that the application of a waste organic amendment significantly increased the trees growth without important changes in the soil solution nitrates or phosphates concentrations [22]. However, as it happens for inorganic fertilizers, it is essential to determine the right amount of fertilizer to be applied considering working conditions (as described in “Plots, Poplar Clones and Fertilization” section). An accurate fertilizer amount will probably reduce the risks of nutrients losses to surface or subsurface waters bodies.

Biomass from energy crops is mainly composed of cellulose, hemicellulose and lignin [23]. Lignocellulosic biomass has experimented an increase in its use with the aim to generate products like bio-based chemicals and polymers [24], ethanol [25, 26] or bioethanol [27], among others. Pyrolysis involves heating of poplar biomass at temperatures between 673 and 923 K under a completely inert atmosphere (without O₂). The overall process is able to produce gases (syngas), liquids (bio-oil) and/or a solid residue (char). The elements produced are related to the conversion mechanism. These data, as well as extensive information concerning the pyrolytic process is included in several published review papers [28–30].

Taking into account the different types of biomass pyrolysis, fast pyrolysis is being one of the most studied. This is so due to the high bio-oil content that is achieved in this particular pyrolysis type. It is important not misunderstanding this bio-oil with bio-fuels, since both have different composition such as denoted in [31]. The bio-oil can be used in engines and turbines and its use as a feedstock for refineries is also being considered. Problems with the conversion process and subsequent use of the oil, such as its poor thermal stability and its corrosiveness, still need to be overcome [32]. The current literature is focusing on improving the fast pyrolysis process to achieve a bio-oil as optimized as possible [33]. Current trend is to look for new numerical models that help to understand the conversion process and implant it in the pyrolysis reactor design and optimization [34]. For this task, computational fluid dynamics (CFD) simulations can play an important role [35].

Many researchers [36–39] have studied the biomass thermal decomposition under pyrolysis employing thermogravimetric analysis (TGA). In this work, which is based on a poplar energy crop during a 4 years’ time period, the aim was to study the effect of organic amendments on the pyrolytic behavior (analyzing the thermal capacity and kinetic parameters) and on the biomass generation of four different poplar clones. Thermal behavior was analyzed to identify a better biomass performance. This better performance will be evaluated according to the energy that a certain process

needs to start (activation energy) as well as the speed at which the reactions take place (frequency factor).

Materials and Methods

Plots, Poplar Clones and Fertilization

This study was carried out in a plot of 720 m² (45 m x 16 m) at the North-West of Spain (42 27.183 N, 05 53.650 W). Four different clones of genus *Populus* were used. Two of these clones were Spanish: *Populus x interamericana* UNAL and *Populus x euramericana* I-214, which in this work were labeled as UNAL and I-214 respectively. Also, two Italian clones specifically imported for biomass production were used: *Populus x euramericana* AF-2 and *Populus x euramericana* AF-8, which were designated as AF-2 and AF-8.

Two different organic amendments together with a CONTROL (no fertilization) were considered in this work for comparison purposes. The first organic treatment, named as BIOSOLIDS, was a dehydrated sludge from the León (Spain) sewage treatment plant (STP). The second treatment, named as MUD, was a liquid organic sludge from the wastewater treatment plant of a dairy industry. According to the number of poplar clones and organic amendments considered in this work, the experimental plot was subdivided into 12 subplots, each of which corresponding to a

different poplar clone and a different organic treatment or control (Fig. 1).

The characteristics of the organic amendments used in this work can be seen in Table 1.

The amendments were applied once a year throughout the 4 years duration of this study (from September 2009 to September 2013). The first fertilization was applied in

Table 1 Physicochemical characteristics of the organic amendments used

Elements	Biosolids	SD	MUD	SD
Dry matter (%)	92	4.3	1.4	0.2
pH	7.5	1.3	7.7	1.5
Conductivity (mS/cm)	1.72	0.23	0.47	0.09
Organic matter (%)	37.5	2.3	60	4.9
Total nitrogen (%)	3.2	0.7	6.9	1.6
C/N ratio	7	0.7	5	0.6
NH ₄ ⁺ -N (mg/kg) ^a	896.56	84.20	2282.61	245.23
NO ₃ ⁻ -N (mg/kg) ^a	314.71	57.22	588.22	88.54
Phosphorus (mg /kg) ^a	31.1	8.8	16	1.4
Calcium (mg/kg) ^a	45.8	9.5	16	2.2
Magnesium (mg/kg) ^a	6.1	0.5	3.8	0.3
Potassium (mg/kg) ^a	3.2	0.6	5.3	0.7
Sodium (mg/kg) ^a	8.52	1.1	13.12	2.5

SD Standard deviation

^aOn a dry basis

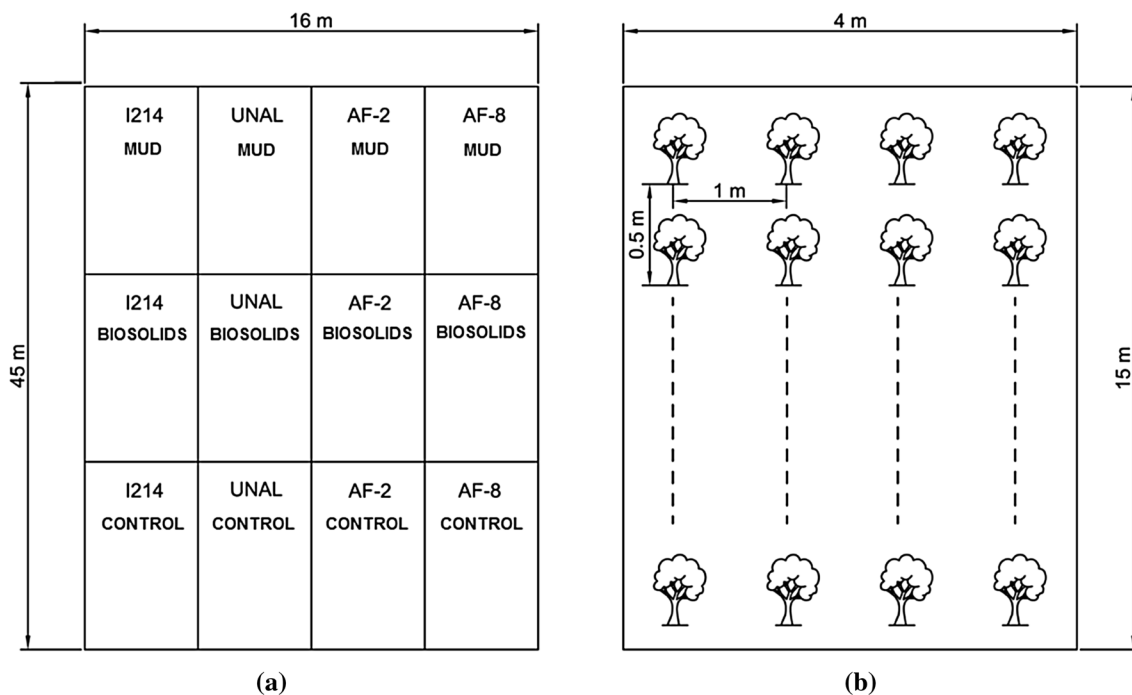


Fig. 1 Main plot (a) and one of the subplots (b). I214, UNAL, AF-2 and AF-8 are the poplar clones. MUD and BIOSOLIDS are the amendments compared with the subplots without treatment (CONTROL)

September 2009 and then annually until the end of the project. Trees were established in April 2010 after the sanitation of the plot. Taking into account the treatments characteristics (Table 1), as well as the agronomic requirements of the crop, each year, a total amount of 143.8 kg of BIOSOLIDS and 1200 liters of MUD were applied to the corresponding subplots. Agronomic requirements of the crop were estimated according [40] and were of 29,417 mg N/kg wet soil, having an availability of annual nitrogen of 15,021 mg N/kg wet soil. The BIOSOLIDS treatment was employed as a basal dressing and the MUD treatment as a top dressing.

Biomass Sampling

Biomass sampling was done following the guidelines established by [41]. Besides, this sampling was yearly carried out in September as described in [42]. Subplots were considered as sampling units. Within each subplot, biomass sampling was carried out so to ensure that two consecutive trees were never sampled. The sampled branches were taken at approximately half the height of the tree, taking samples at different orientations. The sampled biomass amount was 150 grams of wood for each subplot. The samples were deposited in perforated plastic bags, which had been previously labeled.

Biomass Fuel Analysis

The fuel properties of biomass were assessed by the elemental analysis and proximate analyses as well as the calorific value. Biomass from tree branches was analysed to determine the main thermal properties. Moisture content was determined gravimetrically by the oven drying method. Higher heating value (HHV) at a constant volume was measured by means of an adiabatic oxygen bomb calorimeter. Proximate determinations were made according to modified procedures from ASTM D3172 to D3175 (Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke), E 870 (Standard Methods for Analysis of Wood Fuels), D 1102 (ash in wood) and E 872 (volatile matter). Regarding the elemental analysis, carbon (C) was determined according to UNE-EN ISO 16,948:2015. Sulphur (S) and Chlorine (Cl) content was established according to UNE-EN ISO 16,994:2015; whereas the UNE-EN ISO 16,948:2015 was followed for the determination of Hydrogen (H) and Nitrogen (N).

Biomass Volume Estimation

Trees volume was calculated employing the mathematical expression proposed by [43], which is described in Eq. (1):

$$V_U = 0.3D^2H \quad (1)$$

where V_U the biomass volume (cm^3), D is tree diameter at basal height over bark (cm) and H is the tree height (cm),

Height (H) and diameter (D) trees were measured once a year (September) during the 4 years of the project. A “Powefix” caliper was used to determine the basal diameter at a height of 5 cm from the seedling. Height was measured employing a “Haglöf Vertex v3 201 DME” high precision laser. For this study, authors defined the height as the distance between the base of the seedling and the apical sprout.

Biomass Thermogravimetric Analysis and Modeling of Results

A protocol was followed with biomass samples before performing thermogravimetric analysis. Samples were dried by air-drying for a minimum of 72 h. Then, samples were milled on a “Fritsch P-19” mill to a 1 millimeter particle size. Afterwards, using a “Retch MM200” ball mill, particle sizes around about 0.2 mm were obtained. After these pre-treatments, samples were (for a period of time no longer than 2 days) in airtight containers at 291 ± 5 K.

Non-isothermal pyrolysis runs were carried out in a TGA equipment, model SDT2960, which was calibrated (baseline, weight, temperature and heat flow) prior utilization. For each clone and treatment, composite milled samples were submitted to dynamic runs at 10 K/min up to 1273 K. Three repetitive derivative thermogravimetric (DTG) curves were obtained for each composite sample in order to guarantee reproducibility of the results. All dynamic runs were carried out on a pan containing 7 ± 1 mg of the corresponding sample, which was verified to be an appropriate sample size to ensure representativeness and to avoid heat or mass transfer limitations. Inert atmosphere inside the furnace during temperature-programmed pyrolysis was obtained by means of a continuous nitrogen flow of 100 mL/min at a gauge pressure of 1 atm.

The different pyrolysis steps may be seen in the derivative thermogravimetric profiles (DTG). Using these profiles, both the mass lost and the temperature associated with each step can be determined. In order to study the kinetic characteristics and to determine the activation energy (E_a) and the frequency factor (A) values, the approximate integral method (AIM) was employed with DTG profiles as described by Calvo et al. [44] and Paniagua et al. [45]. The activation energy is associated with the energy required to start a chemical reaction. Peaks derived from thermogravimetric analysis started at different temperature values depending on the species and the treatment employed. The adjustment of these peaks is, therefore, essential to know the respective thermal properties. The frequency factor (A) is defined as the number of collisions between molecules involved in a reaction. A

larger number of collisions involve a higher reaction rate; consequently, the time associated with the chemical reaction will be lower. Therefore, this parameter is related to the speed at which chemical reactions occur. The numerical values of this parameter, as in the case of activation energy values, have been determined by the AIM.

Characteristic Indexes

Characteristic indexes were here employed to complement the results obtained for TGA and kinetic parameters (A and E_a). The main advantage of these indexes, apart from their calculation speed, is the immediate possibility that they offer to identify the thermal properties of a biomass source.

We will determine the indexes for each of the stages identified in the DTG profiles (active, passive and high-rank pyrolysis).

For all the values, a statistical analysis was done with the IBM SPSS v.23 software to identify significant differences. This analysis was based in a one-way ANOVA test with a 5% significance level (p).

Determination of Pyrolysis-Peak Temperature (T_p) and Pyrolysis Index (P_i)

Before calculating the Pyrolysis Index (P_i), it is need to define a series of variables that are part of it. The first one has been named as pyrolysis-peak temperature (T_p). Theoretically, we can say that this variable is related to the minimum temperature at which the substance experiments the behaviour associated with the particular phase without the presence of an external agent. This variable, which is so similar to the ignition temperature (at combustion processes), can be determined with the DTG profiles and the protocol defined by [46, 47].

The pyrolysis index (P_i) represents the pyrolysis capacity for each particular stage (peak). The higher P_i , the easier the fuel pyrolysis occurs. This index was determined by the following Eq. [48]:

$$P_i = \frac{\left(\frac{dw}{dt}\right)_{max}}{t_p \cdot t_e} \quad (2)$$

where $(dw/dt)_{max}$ is the maximum pyrolysis rate (%/min), t_p is the time (min) at which the largest peak (at a temperature above 293 K) occurs and t_e is the time (min) associated with the T_p .

P_i index allows us to know the pyrolysis capacity of a system, the higher its value, the easier the pyrolysis of the biomass.

Determination of Pyrolysis Burnout Index (B_i)

The burnout index (B_i) denotes the pyrolysis capacity of a fuel and was here determined to evaluate the biomass burnout performance. This index values were estimated according to Eq. 3 [48]:

$$B_i = \frac{\left(\frac{dw}{dt}\right)_{max}}{\Delta t_{1/2} \times t_p \times t_f} \quad (3)$$

$\Delta t_{1/2}$ is the time (min) in the first half of the DTG for the particular stage, t_f is the time at which the end of the peak takes place (starting counting time zero to 293 K and considering the final moment as that in which it reaches the 2% of DTG_{max}).

This index is very similar to the P_i with the difference that D_f gives greater importance to the end of the peak and does not consider the *pyrolysis-peak temperature*.

Pyrolysis Characteristic Index (P)

This index can be used for a preliminary assessment of the pyrolysis performance and represents the energy required to pyrolyze a fuel. This index would be the equivalent of the combustion characteristic factor (CCF), an index employed during combustions [49]. This way, P index can be calculated in a very similar way to CCF:

$$P = \frac{\left(\frac{dw}{dt}\right)_{max} \times \left(\frac{dw}{dt}\right)_{mean}}{T_p^2 \times T_f} \quad (4)$$

where $(dw/dt)_{mean}$ is the average pyrolysis rate considering the 1% of the DTG_{max} as the start and the end of the process (%/min), T_p is the pyrolysis-peak temperature (K) and T_f is the temperature value at which the end of the peak is achieved (1% of the DTG_{max}).

P index evaluates the characteristics of the pyrolysis; this is, if P increases, the pyrolysis peak temperature decreases and pyrolysis begins earlier.

Results and Discussion

Elemental and Proximate Analyses

The elemental and proximate analyses as well as the calorific results can be observed in Table 2.

In order to select a raw material as a biofuel, it should be taken into account that a high content of carbon and hydrogen are desirable, since both elements are the basis of many molecules resulting from the pyrolytic process. Carbon and hydrogen content showed in the samples

Table 2 Elemental, proximate analyses and calorific value of biomass sampled for each subplot

		Elemental analysis				Proximate analysis			Calorific value
		C ^a	H ^a	N ^a	S ^a	Volatiles ^a	Ash ^a	Moisture ^a	HHV ^b
CONTROL	UNAL	49.5	5.80	0.56	0.11	79.9	3.28	7.9	19.78
	I-214	48.9	5.66	0.68	0.10	80.3	3.62	8.6	19.48
	AF-2	49.7	5.81	0.66	0.11	79.3	2.93	8.5	19.80
	AF-8	49.1	5.7	0.53	0.12	78.5	3.82	8.2	19.60
BIOSOLIDS	UNAL	49.6	5.86	0.55	0.11	81.3	2.49	8.9	19.73
	I-214	49.0	5.74	0.74	0.10	79.0	3.43	8.5	19.46
	AF-2	49.6	5.80	0.69	0.12	81.1	3.12	6.0	19.75
	AF-8	49.5	5.82	0.60	0.09	79.0	3.23	6.3	19.77
MUD	UNAL	49.6	5.95	0.40	0.08	81.2	2.65	8.2	19.70
	I-214	49.1	5.87	0.56	0.16	80.1	2.57	10.4	19.55
	AF-2	49.4	5.91	0.67	0.09	79.7	2.90	6.6	19.78
	AF-8	49.7	5.78	0.64	0.09	78.8	3.61	8.8	19.83

^aIn percentage. All values are in dry basis except moisture

^bHHV high heating value (MJ/kg)

are so close to other biomass sources like sawdust [50], pine [51], eucalyptus [52] oak [53] or wheat straw [54]. Also, related to the sulfur content, large sulfur content within the typical samples cause the formation of pollutants (mainly COS and H₂S) [55], which does not provide energy and its reaction generates sulphur oxides, which are potent air pollutants. All the samples show very uniform values for the elemental analysis, so it does not enable the selection of a particular clone. Something similar occurs when we review the proximate analysis. In the case of the HHV and ash content there is also a homogeneity in the samples (standard deviations between 0.13 and 0.44). In spite of this homogeneity, the low ash content (2.49%) present in the UNAL-BIOSOLIDS constitutes a fact to consider favorably this combination. It must be highlighted that ash contents negatively affects the heating value of biomass [56]. A 2–4% variation in the ash may cause around 8% variations in process yields, which, ultimately, would result in economic consequences.

Other key parameter to characterize a bio-fuel is the heating value (energy produced when a fuel is completely oxidized). This parameter can be estimated, in addition to traditional analytics, through the use of empirical equations [57]. We have employed the advice equation propose by the above authors to verify the veracity data of our analytical HHV results. Knowing this fact, HHV values for this manuscript paper (Table 2) are very close for all clones and treatments, although the I-214 was the clone showing the lowest HHV under the three treatments. Calorific values obtained for poplar biomass were higher when comparing the results with rice straw [58] and so similar that oat varieties straws values [59]. Furthermore, HHV obtained for the poplar plot are in the line with the obtained values for other

authors that have worked with wood as biomass source [60]. However, poplar biomass has a lower HHV than conventional fossil fuel like petrol or coal [61].

Biomass Volume

Biomass volume results (Table 3) showed that volume was higher for the subplots that had been fertilized than for the CONTROL subplot (except for I-214 clone under BIOSOLIDS treatment). This may be associated with a higher poplar growth (both in diameter and height) once the amendment was applied. Furthermore, considering each treatment, MUD was the most favorable amendment. Under this treatment, virtually all the clones (except I-214) provided an important increase in the volume quantity at the last year of study. On the other hand, it must be highlighted that AF-2 was the clone showing the largest increase of biomass volume under organic fertilization, either with BIOSOLIDS or with MUD.

Poplar biomass volume values are substantially lower than the volumes obtained by other authors [62] working with different clones of poplar. This fact may be due to the difference in conditions (weather, watering, pruning, etc.), as well as to the duration of the study. In this study, the effect was studied for 4 years and many studies have a longer duration.

Thermogravimetric Analysis

Biomass devolatilization is referred to in terms of its three main components (lignin, cellulose and hemicelluloses). As published in [63], three stages during the pyrolysis thermal decomposition (TGA profiles) of wood were identified: water evaporation, active and passive pyrolysis. The

Table 3 Poplar biomass volume (cm³) calculated as Eq. (1) for each treatment and clone

CLONE	Treatments					
	Control		Biosolids		MUD	
	First year ^a	Last year ^b	First year ^a	Last year ^b	First year ^a	Last year ^b
	Mean	Mean	Mean	Mean	Mean	Mean
UNAL	57	845	51	880	110	1530
I-214	19	652	26	538	41	748
AF-2	54	942	57	1174	144	1679
AF-8	27	716	46	861	69	1271
Treatment mean (cm ³)	39	789	45	863	91	1402
Treatment SD	19	130	13	61	45	441

SD Standard deviation

^aFirst year: values obtained for 2010

^bLast year: values obtained for 2013

decomposition of hemicelluloses and cellulose takes place in active pyrolysis in the temperature range from 473 to 653 K and 523 to 653 K, respectively. Whereas lignin is decomposed in both stages (active and passive pyrolysis) from 453 to 1173 K [64].

Differential mass loss curves (DTG (%/min)) corresponding to the thermal decomposition of poplar wood pyrolysis at a heating range of 10 K/min under nitrogen atmosphere for each treatment are shown in Figs. 2, 3 and 4. In these curves, five main different regions can be identified, their respective parameters has been summarized in Table 4. The first four regions are related to: water evaporation, active pyrolysis (which includes two peaks

or regions) and passive pyrolysis. The fifth region (named by the authors as *high-rank pyrolysis*) appeared at 900 K. Although this peak has not been identified in the poplar biomass pyrolysis [64–67], other authors have attributed this phase to the decomposition of carbonaceous materials retained in char residues from the pyrolysis [52].

The first region, which takes place from 325 to 375 K, is related to the loss of water (moisture loss or adsorbed water loss). The second region is the most representative one (active pyrolysis). It occurs in a range from 430 to 720 K. In this region we can analyse two peaks (the first peak achieves the DTG_{max} at 500 K and the second one at approximately 620 K). It is thought that these two peaks

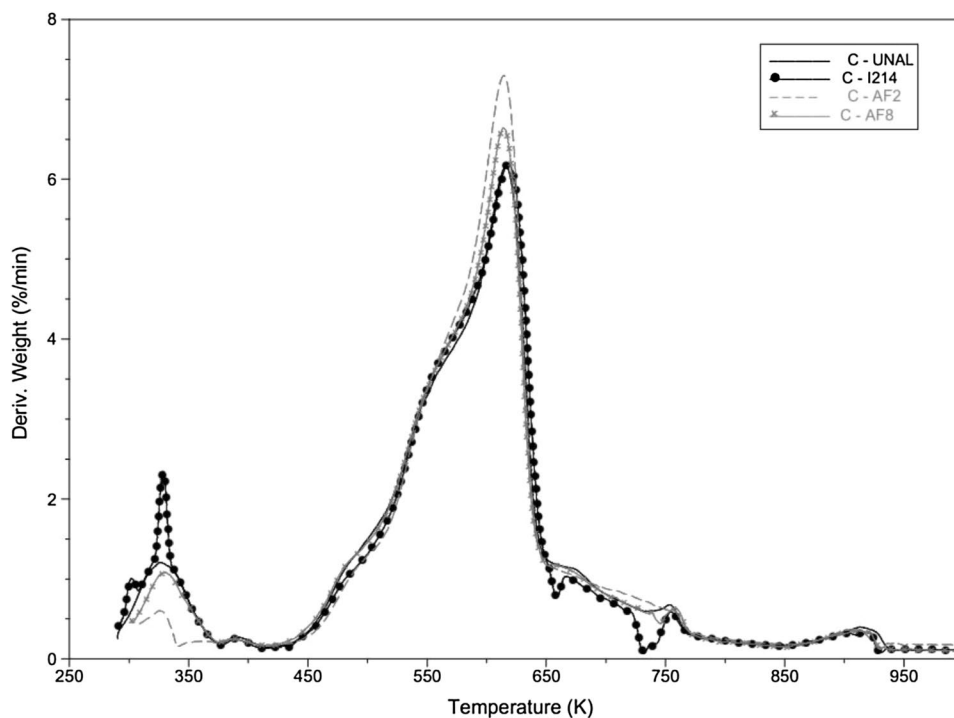
Fig. 2 DTG of poplar samples during CONTROL (C) treatment for pyrolysis process

Fig. 3 DTG of poplar samples during BIOSOLIDS (B) treatment for pyrolysis process

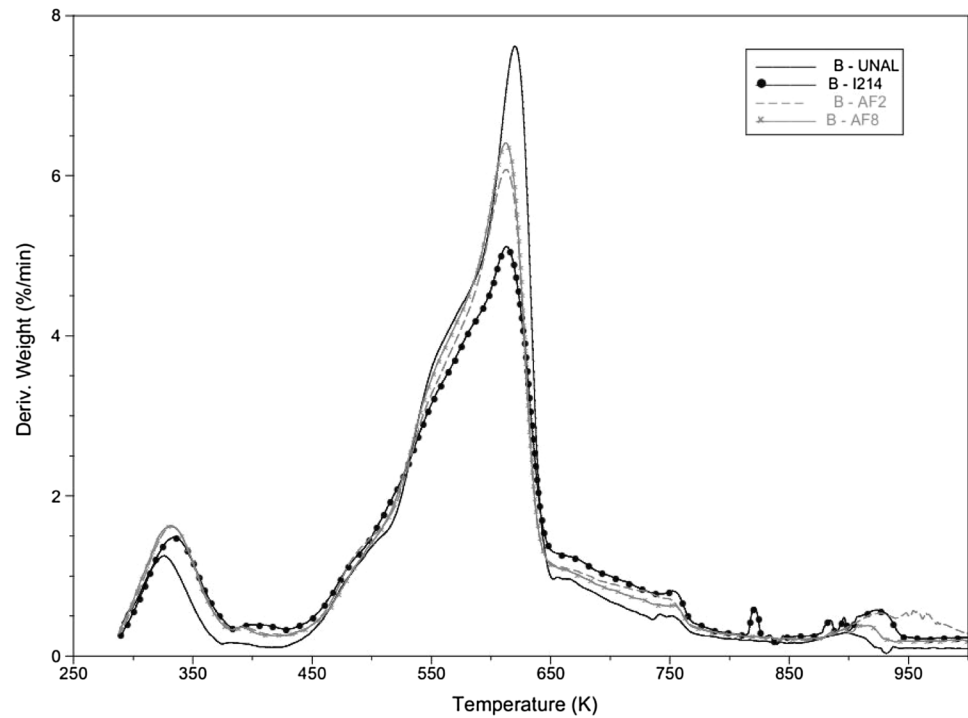
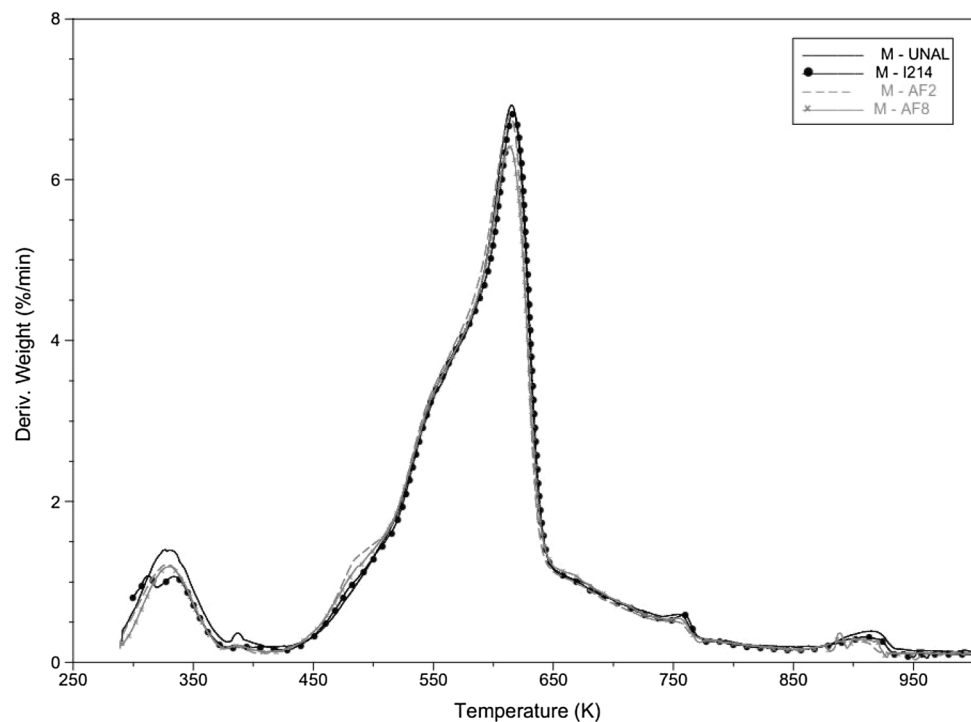


Fig. 4 DTG of poplar samples during MUD (M) treatment for pyrolysis process



are related to the hemicelluloses and cellulose decomposition. Like it was said, lignin is decomposed both in active and passive pyrolysis [63, 68]. There is no any characteristic peak related to the lignin decomposition. In the passive pyrolysis phase (DTG_{max} at 760 K) there is a smaller mass loss compared with that occurring in the active pyrolysis.

From the point of view of the energy optimization within the pyrolysis process, it is desirable to have feedstocks with low ash contents. Besides, it would be better that these weight losses processes take place at low initial and final temperatures. Taking into account the above statement, for the CONTROL treatment (Fig. 2), the AF2 clone shows a best performance during the active pyrolysis

Table 4 Characteristic parameters obtained from the DTG pyrolysis curves obtained for the biomass from the different subplots

	CONTROL				BIOSOLIDS				MUD			
	UNAL	I214	AF-2	AF-8	UNAL	I214	AF-2	AF-8	UNAL	I214	AF-2	AF-8
Active pyrolysis–620 K												
T_0 (K)	433.24	441.31	439.51	443.1	441.31	443.1	441.31	434.13	439.51	438.62	429.65	434.13
T_f (K)	653.82	654.72	652.92	647.54	651.13	652.03	651.13	648.44	645.72	648.44	650.23	654.72
DTG _{max} (%/min)	6.19	6.20	7.34	6.65	7.66	5.14	6.09	6.44	7.02	6.90	6.84	6.46
T_{DTGmax} (K)	615.26	619.75	615.26	616.19	620.64	613.47	610.78	611.68	616.16	616.16	614.37	612.57
Passive pyrolysis–750 K												
T_0 (K)	724.66	744.39	729.14	742.59	722.87	728.25	721.97	724.66	726.45	730.04	722.87	721.07
T_f (K)	773.08	771.29	773.98	778.46	770.39	773.08	771.29	770.39	774.87	775.77	769.49	769.49
DTG _{max} (%/min)	0.70	0.60	0.60	0.67	0.48	0.81	0.68	0.65	0.63	0.62	0.48	0.56
T_{DTGmax} (K)	754.25	754.25	758.73	758.73	753.35	756.04	752.46	754.25	756.04	760.53	756.94	756.04
High-rank pyrolysis –920 K												
T_0 (K)	861.85	866.33	869.92	872.61	862.75	874.4	871.71	858.26	869.02	874.4	860.06	860.95
T_f (K)	937.17	947.93	929.1	933.59	925.52	945.24	996.35	933.59	938.97	933.59	924.62	930
DTG _{max} (%/min)	0.41	0.24	0.32	0.33	0.27	0.55	0.52	0.38	0.38	0.32	0.30	0.33
T_{DTGmax} (K)	915.65	921.93	909.37	913.86	901.3	924.62	946.14	912.96	914.75	912.96	901.3	896.82

T_0 initial temperature of the process, T_f final temperature of the process, DTG_{max} largest value of DTG in the considered process, T_{DTGmax} temperature associated to DTG_{max}

process (it has higher DTG_{max} values). Otherwise, considering the passive pyrolysis stage, as well as the high-rank phase, UNAL clone is the one which higher DTG_{max} values. Regarding the temperature of the DTG_{max} for these last phases, values are quite similar, around 755 K for passive phase and 915 K in the case of high-rank. Under fertilization with BIOSOLIDS (Fig. 3) the UNAL clone shows higher DTG_{max} for active pyrolysis phase; although this maximum weight loss is delayed about 10 K respective the other clones (610–620 K). In contrast, for passive and high-rank phases, I-214 is the one that has a better behaviour (reflected by the higher values of DTG_{max} and the temperature values at passive (755 K) and high-rank (920 K) phases. Finally, under fertilization with MUD (Fig. 4), UNAL is the clone that denotes a higher DTG_{max} value for the three stages, having similar characteristic temperatures to the other clones (615, 755 and 915 K for active, passive and high-rank respectively).

If the two organic fertilizations are compared (Table 4), we realize that the DTG_{max} value is reached at a very similar temperature for both the active (620 K) and the passive (760 K) phases. Considering the visual expression of the DTG- profiles (Figs. 2, 3, 4) at active pyrolysis phase, different DTG_{max} values have been determined for the different clones under either CONTROL or BIOSOLIDS treatments. On the contrary, under MUD, the DTG_{max} corresponding to the different clones are mostly homogeneous at this phase. Regarding the passive and high-rank phases, a number of trends can be obtained collectively. UNAL poplar clones were those that showed higher DTG_{max} values for

MUD treatment and CONTROL subplots. Under BIOSOLIDS treatment this trend is not maintained.

Therefore, analyzing the previous trends, it can be said that the term analysis recommends the use of the UNAL poplar clone.

Kinetic Analysis

Results of the kinetic parameters are shown in Table 5. Average activation energy values (without taking into account high-rank phase values) are between 280.64 and 361.18 kJ/mol. These values are all lower during the active pyrolysis phase than during the passive phase. This implies that, when samples are exposed to a pyrolytic process, a greater amount of energy is need to start the reactions during the passive phase is comparison with the active phase (independently of the treatment and clone). Furthermore, under BIOSOLIDS treatment, activation energy average values are lower in comparison with the other treatments for the active and passive pyrolysis phases. Among samples from poplars fertilized with BIOSOLIDS, the I-214 clone is the one showing the lowest E_a values. For the CONTROL treatment, is the UNAL clone which has the lowest E_a vales. Under the MUD fertilization, there is great homogeneity (especially in the active phase) on the E_a values, although the UNAL clone is the one showing the lowest E_a value for the passive pyrolysis.

With respect to the high-rank pyrolysis phase, the CONTROL treatment is the one showing a better behaviour about the E_a values. Under this treatment, the lowest

Table 5 Kinetic parameters for the biomass sampled

	Control				Biosolids				MUD			
	UNAL	I214	AF-2	AF-8	UNAL	I214	AF-2	AF-8	UNAL	I214	AF-2	AF-8
Active pyrolysis I (500 K)												
E_a (kJ/mol)	91.82	103.02	82.39	83.00	77.07	83.31	85.83	87.94	71.32	88.83	94.12	81.12
A (1/s)	2.7E+07	5.4E+08	1.3E+06	2.2E+06	4.3E+05	3.6E+06	5.0E+06	6.7E+06	7.5E+04	1.2E+07	6.5E+07	1.6E+06
R^2	0.9925	0.9906	0.9914	0.9919	0.9903	0.9909	0.9891	0.9901	0.991	0.9921	0.9911	0.9903
Active pyrolysis II (620 K)												
E_a (kJ/mol)	235.49	265.72	267.03	287.11	285.74	192.72	217.56	223.78	275.49	268.71	282.18	241.01
A (1/s)	5.0E+17	1.3E+20	2.0E+20	1.6E+22	6.8E+21	1.2E+14	1.9+16	6.7E+16	1.3E+21	2.9E+20	6.1E+21	1.9E+18
R^2	0.9900	0.9913	0.9939	0.9900	0.9910	0.9906	0.9900	0.9900	0.9911	0.9902	0.9926	0.9915
Passive pyrolysis (750 K)												
E_a (kJ/mol)	604.19	639.56	729.94	944.93	464.31	441.29	519.13	688.96	606.36	717.91	772.07	697.28
A (1/s)	5.5E+39	1.1E+42	3.3E+48	5.5E+62	1.1E+30	2.0E+28	8.0E+33	3.2E+45	5.3E+39	1.1E+47	1.9E+51	1.3E+46
R^2	0.9920	0.9900	0.9919	0.9909	0.9902	0.9906	0.9928	0.9902	0.9910	0.9918	0.9900	0.9902
High-rank pyrolysis (920 K)												
E_a (kJ/mol)	159.08	249.65	314.12	259.15	316.79	647.88	316.70	1040.66	330.59	249.82	408.12	573.39
A (1/s)	3.0E+06	6.4E+11	4.3E+15	1.9E+12	1.1E+16	2.5E+34	1.1E+15	1.4E+57	4.1E+16	5.4E+11	2.2E+21	1.7E+31
R^2	0.9920	0.9914	0.9938	0.9921	0.9933	0.9906	0.9909	0.9903	0.9927	0.9937	0.9943	0.9919

The results of activation energy (E_a) and frequency factor (A) were obtained by AIM method. R^2 is the linear correlation coefficient

E_a values were determined for the UNAL clones for virtually the three treatments.

Again and considering the activation energy values, we have verified that the UNAL clone was the one that better global results denoted.

Concerning frequency factor, the values were higher during the passive pyrolysis than during the active pyrolysis. The passive pyrolysis phase occurs faster than the active pyrolysis phase. This can be seen in the thermograms (Figs. 2, 3, 4) through peaks which occur in a narrow temperature ranges (750–770 K). For the MUD treatment, A values were higher than for the other treatments, being the AF-2 clone the one having higher values for both active and passive pyrolysis phases. Another aspect derived from the results of the frequency factor is the behaviour of AF-8 clone for CONTROL treatment. Under these conditions, this clone (AF-8) had a higher A value (5.5×10^{62} 1/s) than the rest of clones for the same treatment during the passive pyrolysis phase. The second active pyrolysis and the passive phases are

the temperatures ranges at which reactions occur faster (higher A values).

Comparing E_a values with other biomass sources [44], it can be stated that poplar pyrolysis denoted higher activation energy values. Although it is true that there are few studies with the aim to analyze the kinetic parameters during the pyrolysis (and much less that work independently with each phase), we are able to compare the kinetic parameters showed by the pyrolysis of poplar clones with certain biomass sources, like rice husk [69], rice straw, cellulose or corncob [70]. Both the activation energy and the frequency factor values are higher for poplar pyrolysis, which could be related to the specific biomass composition and the heating rate used during this work.

Characteristic Indexes Results

Having carried out the estimation of the mentioned thermal indexes (Table 6) and its corresponding statistical analysis, the main discussion that can be stated for each particular

Table 6 Characteristic indexes results

	CONTROL			BIOSOLIDS			MUD		
	T_p (K)			T_p (K)			T_p (K)		
	Active	Passive	H-R	Active	Passive	H-R	Active	Passive	H-R
UNAL	540	680	900	545	760	880	540	755	910
I-214	525	750	920	540	755	920	545	755	910
AF-2	520	750	910	530	740	910	530	755	900
AF-8	545	755	920	520	750	900	525	740	900
	P_i (%/min ³)			P_i (%/min ³)			P_i (%/min ³)		
	Active	Passive	H-R	Active	Passive	H-R	Active	Passive	H-R
UNAL	7.6E-03	4.0E-04	1.1E-04	9.1E-03	3.1E-04	8.1E-05	8.0E-03	2.8E-04	9.9E-05
I-214	8.1E-03	2.8E-04	8.3E-05	6.4E-03	3.8E-04	1.4E-04	8.2E-03	2.7E-04	7.9E-05
AF-2	9.8E-03	2.8E-04	9.5E-05	7.9E-03	3.5E-04	1.4E-04	8.8E-03	2.3E-04	7.0E-05
AF-8	8.1E-03	2.9E-04	8.6E-05	8.7E-03	2.9E-04	9.9E-05	8.5E-03	2.6E-04	7.7E-05
	B_i (%/min ⁴)			B_i (%/min ⁴)			B_i (%/min ⁴)		
	Active	Passive	H-R	Active	Passive	H-R	Active	Passive	H-R
UNAL	3.0E-03	4.0E-04	7.4E-05	4.2E-03	2.4E-04	3.9E-05	3.4E-03	6.8E-04	9.4E-05
I-214	2.7E-03	3.2E-04	1.2E-04	2.2E-03	5.2E-04	1.1E-04	3.6E-03	6.4E-04	5.8E-05
AF-2	4.4E-03	4.5E-04	7.1E-05	2.7E-03	2.9E-04	6.0E-05	3.6E-03	3.2E-04	6.7E-05
AF-8	3.6E-03	4.7E-04	1.0E-04	2.7E-03	4.6E-04	8.5E-05	3.2E-03	3.1E-04	3.8E-05
	P [(%/min) ² K ⁻³]/K ³			P [(%/min) ² K ⁻³]/K ³			P [(%/min) ² K ⁻³]/K ³		
	Active	Passive	H-R	Active	Passive	H-R	Active	Passive	H-R
UNAL	1.7E-07	1.3E-09	2.0E-10	2.5E-07	7.1E-10	1.0E-10	1.9E-07	8.2E-10	1.7E-10
I-214	1.8E-07	7.1E-10	1.2E-10	1.2E-07	1.4E-09	3.8E-10	2.0E-07	7.2E-10	1.1E-10
AF-2	2.6E-07	7.7E-10	1.6E-10	1.6E-07	1.1E-09	3.3E-10	2.1E-07	5.4E-10	8.7E-11
AF-8	2.0E-07	8.5E-10	1.3E-10	1.9E-07	8.1E-10	1.8E-10	1.9E-07	6.5E-10	1.0E-10

(T_p) pyrolysis-peak temperature, (P_i) pyrolysis index, (B_i) burnout index, (P) pyrolysis characteristic index

index is summarized in the following paragraphs. Information, the following, which must take into account that the statistical analysis (appendix I of the supplementary material) denoted that no significant differences were identified for any of the cases studied.

Pyrolysis-Peak Temperature (T_p) and Pyrolysis Index (P_i)

Lower T_p values are advisable, since, in this way, each phase (peak) will start with lower energy expenditure. Considering each phase, T_p values are very similar to each other, with virtually no differences between clones and treatments. As could be expected, when we advance in the DTG profile, the associated T_p values are greater.

P_i values are higher during the active phase. Making a global analysis of all treatments and clones combinations for this index, it can be said that UNAL clone is the one that generally reflects a better behavior. Behavior that, in average values for the three phases, was better appreciated after applying BIOSOLIDS treatment.

Pyrolysis Burnout Index (B_i)

This parameter is very similar to the previous one. B_i index gives greater importance to the final part of each stage, without considering the pyrolysis-peak temperature.

In this index, although it is still maintained that the values for active phase are higher than the values for the rest of the phases, a clear trend cannot be identified in the results, as it happened in the previous case.

Pyrolysis Characteristic Index (P)

This index may be the most useful of all that have been calculated. The previous statement is made on the basis that, although it is true that null references have estimated this index for the specific case of pyrolysis, there are certain references that have obtained the equivalent index for the specific case of combustion, CCF (Combustion characteristic factor), and, therefore, a comparison with them can be made.

Again, the values of the active phase are higher than for the other stages. The values related to this active pyrolysis phase will be those used to establish a comparison with other references. Authors have selected this phase since it is the most representative phase during the DTG profiles as well as the P values associated with this peak are so close to referred CCF data.

For the nine cases studied (three phases and three treatments), in five of them the UNAL clone showed

higher values; being remarkable the particular case of the combination UNAL – BIOSOLIDS for the active pyrolysis phase. Under this treatment the UNAL clone experiences an increase in the value of the index $\left(2.5 \times 10^{-7} \frac{\%}{\text{min}^2 \times K^3}\right)$ that is not experienced with MUD treatment. Fact, the above, that advises us to use this clone and treatment.

Comparing P values obtained for our pyrolysis samples with CCF (also called S or S_N) of certain biomass sources, it can be said that the values obtained are lower during pyrolysis. While for the case of the P index during the active pyrolysis phase, values between 1.6 and 2.6 have been obtained, for the S_N , other authors have achieved higher values: 3.9 for wheat straw and even values close to 5 for blends with coal [71]. As the proportion of fossil fuels in a mixture increases, the value of both indexes decrease. This is because if we compare their values separately, we can see how fossil fuels have lower P or CCF values than most biomass sources. Moreover, for our case study, the values obtained are greater than 2×10^{-7} , so that, for this active phase, poplar samples have a good thermal performance [72].

Conclusions

According to biomass fuel properties, differences between the poplar clones or treatments studied in this work were not appreciable. However, under the MUD treatment, it was verified a remarkable increase of the biomass volume over the first year of treatment. DTG curves determined for poplar biomass samples showed five weight loss stages, namely, moisture loss, first active pyrolysis, second active pyrolysis, passive pyrolysis and a high-rank pyrolysis phase. Among them, the second active pyrolysis was the most representative of the whole pyrolysis process and it was the combination BIOSOLIDS-UNAL the one that achieved the highest lost weight values at this stage. Besides, the application of BIOSOLIDS treatment led to lower energy expenditure within the active and passive phases of the poplars pyrolysis as inferred by the lower activation energy values. Regarding the reactions speed (estimated by the frequency factor parameter), there were no appreciable differences between the different poplar clones or treatments. On the whole, the UNAL clone under BIOSOLIDS fertilization showed the most favorable pyrolytic behavior.

Acknowledgements Authors would like to thank funding given by the Junta de Castilla y León (Project LE129A11). Also, Sergio Paniagua and Carla Escapa are grateful to the Spanish

Ministry of Education, Culture and Sports for their PhD fellowships (FPU14/05846 and FPU12/03073, respectively).

References

- Shafiee, S., Topal, E.: An econometrics view of worldwide fossil fuel consumption and the role of US. *Energy Policy*. **36**(2), 775–786 (2008). doi:[10.1016/j.enpol.2007.11.002](https://doi.org/10.1016/j.enpol.2007.11.002)
- Shafiee, S., Topal, E.: When will fossil fuel reserves be diminished? *Energy Policy*. **37**(1), 181–189 (2009). doi:[10.1016/j.enpol.2008.08.016](https://doi.org/10.1016/j.enpol.2008.08.016)
- Asif, M., Muneer, T.: Energy supply, its demand and security issues for developed and emerging economies. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **11**(7), 1388–1413 (2007). doi:[10.1016/j.rser.2005.12.004](https://doi.org/10.1016/j.rser.2005.12.004)
- Hernanz, J.L., Sánchez-Girón, V., Navarrete, L., Sánchez, M.J.: Long-term (1983–2012) assessment of three tillage systems on the energy use efficiency, crop production and seeding emergence in a rain fed cereal monoculture in semiarid conditions in central Spain. *Field Crops Res.* **166**, 26–37 (2014). doi:[10.1016/j.fcr.2014.06.013](https://doi.org/10.1016/j.fcr.2014.06.013)
- Rathore, N.S., Panwar, N.L.: *Renewable Energy Sources for Sustainable Development*. vol. Book, Whole. New India Publishing Agency, (2007)
- Chinnici, G., D'Amico, M., Rizzo, M., Pecorino, B.: Analysis of biomass availability for energy use in Sicily. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **52**, 1025–1030 (2015). doi:[10.1016/j.rser.2015.07.174](https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.07.174)
- Roberts, J.J., Cassula, A.M., Osvaldo Prado, P., Dias, R.A., Balastieri, J.A.P.: Assessment of dry residual biomass potential for use as alternative energy source in the party of General Pueyrredón, Argentina. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **41**, 568–583 (2015). doi:[10.1016/j.rser.2014.08.066](https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.08.066)
- Dillen, S.Y., Djomo, S.N., Al Afas, N., Vanbeveren, S., Ceulemans, R.: Biomass yield and energy balance of a short-rotation poplar coppice with multiple clones on degraded land during 16 years. *Biomass Bioenergy*. **56**(0), 157–165 (2013). doi:[10.1016/j.biombioe.2013.04.019](https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.04.019)
- Afas, N.A., Marron, N., Van Dongen, S., Laureysens, I., Ceulemans, R.: Dynamics of biomass production in a poplar coppice culture over three rotations (11 years). *For. Ecol. Manag.* **255**(5–6), 1883–1891 (2008). doi:[10.1016/j.foreco.2007.12.010](https://doi.org/10.1016/j.foreco.2007.12.010)
- Laureysens, I., Bogaert, J., Blust, R., Ceulemans, R.: Biomass production of 17 poplar clones in a short-rotation coppice culture on a waste disposal site and its relation to soil characteristics. *For. Ecol. Manag.* **187**(2–3), 295–309 (2004)
- Ceulemans, R., Deraedt, W.: Production physiology and growth potential of poplars under short-rotation forestry culture. *For. Ecol. Manag.* **121**(1–2), 9–23 (1999). doi:[10.1016/S0378-1127\(98\)00564-7](https://doi.org/10.1016/S0378-1127(98)00564-7)
- Testa, R., Di Trapani, A.M., Foderà, M., Sgroi, F., Tudisca, S.: Economic evaluation of introduction of poplar as biomass crop in Italy. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **38**, 775–780 (2014)
- Carmona, R., Nuñez, T., Alonso, M.F.: Biomass yield and quality of an energy dedicated crop of poplar (*Populus* spp.) clones in the Mediterranean zone of Chile. *Biomass Bioenergy* **74**, 96–102 (2015). doi:[10.1016/j.biombioe.2015.01.004](https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.01.004)
- Bartolomé, C., Gil, A.: Ash deposition and fouling tendency of two energy crops (cynara and poplar) and a forest residue (pine chips) co-fired with coal in a pulverized fuel pilot plant. *Energy Fuels*. **27**(10), 5878–5889 (2013). doi:[10.1021/ef401420j](https://doi.org/10.1021/ef401420j)
- Richardson, J., Isebrands, J.G.: Multiple social and environmental benefits of poplars and willows—Mini Review. *CAB Rev* **8**, 1–3(2013). doi:[10.1079/PAVSNR20138059](https://doi.org/10.1079/PAVSNR20138059)
- Wang, Z., MacFarlane, D.W.: Evaluating the biomass production of coppiced willow and poplar clones in Michigan, USA, over multiple rotations and different growing conditions. *Int Conference on Lignocellulosic ethanol* **46**(0), 380–388 (2012). doi:[10.1016/j.biombioe.2012.08.003](https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.08.003)
- Fang, S., Xu, X., Yu, X., Li, Z.: Poplar in wetland agroforestry: A case study of ecological benefits, site productivity, and economics. *Wetlands Ecol. Manag.* **13**(1), 93–104 (2005). doi:[10.1007/s11273-003-3104-5](https://doi.org/10.1007/s11273-003-3104-5)
- Mantineo, M., D'Agosta, G.M., Copani, V., Patanè, C., Cosentino, S.L.: Biomass yield and energy balance of three perennial crops for energy use in the semi-arid Mediterranean environment. *Field Crops Res.* **114**(2), 204–213 (2009). doi:[10.1016/j.fcr.2009.07.020](https://doi.org/10.1016/j.fcr.2009.07.020)
- Rancane, S., Karklins, A., Lazdina, D.: Fertilisation effect on biomass formation of perennial grass used as energy crop. In: *Research for Rural Development 2014*, pp. 61–68
- Jannoura, R., Joergensen, R.G., Bruns, C.: Organic fertilizer effects on growth, crop yield, and soil microbial biomass indices in sole and intercropped peas and oats under organic farming conditions. *Eur J Agronom* **52**, Part B(0), 259–270 (2014). doi:[10.1016/j.eja.2013.09.001](https://doi.org/10.1016/j.eja.2013.09.001)
- Kaltschmitt, M.: Biomass for energy in Germany status, perspectives and lessons learned. *JSEE (Special Issue)*, 1–10 (2011).
- Lafleur, B., Thiffault, E., Paré, D., Camiré, C., Bernier-Cardou, M., Masse, S.: Effects of hog manure application on the nutrition and growth of hybrid poplar (*Populus* spp.) and on soil solution chemistry in short-rotation woody crops. *Agric. Ecosyst. Environ.* **155**(0), 95–104 (2012). doi:[10.1016/j.agee.2012.04.002](https://doi.org/10.1016/j.agee.2012.04.002)
- Poletto, M., Dettenborn, J., Pistor, V., Zeni, M., Zattera, A.J.: Materials produced from plant biomass. Part I: Evaluation of thermal stability and pyrolysis of wood. *Mater. Res.* **13**(3), 375–379 (2010).
- Isikgor, F.H., Becer, C.R.: Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. *Polym. Chem.* **6**(25), 4497–4559 (2015). doi:[10.1039/C5PY00263J](https://doi.org/10.1039/C5PY00263J)
- Han, K.J., Moon, Y., Day, D.F., Pitman, W.D.: Feedstock analysis sensitivity for estimating ethanol production potential in switchgrass and energycane biomass. *Int. J. Energy Res.* **40**(2), 248–256 (2016). doi:[10.1002/er.3462](https://doi.org/10.1002/er.3462)
- Lee, J.: Biological conversion of lignocellulosic biomass to ethanol. *J. Biotechnol.* **56**(1), 1–24 (1997). doi:[10.1016/S0168-1656\(97\)00073-4](https://doi.org/10.1016/S0168-1656(97)00073-4)
- Kang, Q., Appels, L., Tan, T., Dewil, R.: Bioethanol from lignocellulosic biomass: current findings determine research priorities. *Sci. World J.* **2014**, 13 (2014). doi:[10.1155/2014/298153](https://doi.org/10.1155/2014/298153)
- Sharma, A., Pareek, V., Zhang, D.: Biomass pyrolysis—A review of modelling, process parameters and catalytic studies. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **50**, 1081–1096 (2015). doi:[10.1016/j.rser.2015.04.193](https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.193)
- Kan, T., Strezov, V., Evans, T.J.: Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **57**, 1126–1140 (2016). doi:[10.1016/j.rser.2015.12.185](https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.185)
- Șerbănescu, C.: Kinetic analysis of cellulose pyrolysis: a short review. *Chem. Pap.* **68**(7), 847–860 (2014). doi:[10.2478/s11696-013-0529-z](https://doi.org/10.2478/s11696-013-0529-z)
- Lu, Q., Li, W.-Z., Zhu, X.-F.: Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. *Energy Convers. Manag.* **50**(5), 1376–1383 (2009). doi:[10.1016/j.enconman.2009.01.001](https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.01.001)
- McKendry, P.: Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresour. Technol.* **83**(1), 47–54 (2002). doi:[10.1016/S0960-8524\(01\)00119-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00119-5)

33. Bridgwater, A.V.: Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass Bioenergy* **38**, 68–94 (2012). doi:[10.1016/j.biombioe.2011.01.048](https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048)
34. Xiong, Q., Aramideh, S., Kong, S.-C.: Assessment of devolatilization schemes in predicting product yields of biomass fast pyrolysis. *Environ. Prog. Sustain. Energy*. **33**(3), 756–761 (2014). doi:[10.1002/ep.11922](https://doi.org/10.1002/ep.11922)
35. Aramideh, S., Xiong, Q., Kong, S.-C., Brown, R.C.: Numerical simulation of biomass fast pyrolysis in an auger reactor. *Fuel* **156**, 234–242 (2015). doi:[10.1016/j.fuel.2015.04.038](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.04.038)
36. Fang, M.X., Shen, D.K., Li, Y.X., Yu, C.J., Luo, Z.Y., Cen, K.F.: Kinetic study on pyrolysis and combustion of wood under different oxygen concentrations by using TG-FTIR analysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. **77**(1), 22–27 (2006). doi:[10.1016/j.jaap.2005.12.010](https://doi.org/10.1016/j.jaap.2005.12.010)
37. Liu, Q., Zhong, Z., Wang, S., Luo, Z.: Interactions of biomass components during pyrolysis: A TG-FTIR study. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. **90**(2), 213–218 (2011). doi:[10.1016/j.jaap.2010.12.009](https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.12.009)
38. White, J.E., Catallo, W.J., Legendre, B.L.: Biomass pyrolysis kinetics: a comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. **91**(1), 1–33 (2011). doi:[10.1016/j.jaap.2011.01.004](https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.01.004)
39. Guo, F., Dong, Y., Lv, Z., Fan, P., Yang, S., Dong, L.: Pyrolysis kinetics of biomass (herb residue) under isothermal condition in a micro fluidized bed. *Energy Convers. Manag.* **93**(0), 367–376 (2015). doi:[10.1016/j.enconman.2015.01.042](https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.01.042)
40. de Luis, I.B.E.: Aplicación al suelo de lodos de depuradora de aguas residuales: seguimiento de la actividad microbiana. (2003)
41. Aenor: UNE-CEN/TS 14779:2007 EX - Solid biofuels—Sampling—Methods for preparing sampling plans and sampling certificates - In., vol. Laws/Statutes. (2007)
42. Legaz, F., Serna, M.D., Ferrer, P., Cebolla, V., Primo-Millo, E.: Análisis de hojas, suelos y aguas para el diagnóstico nutricional de plantación de cítricos. Procedimiento de toma de muestras. vol. Book, Whole Valencia, España. (1995)
43. West, P.W.: Tree and Forest Measurement. *Biomedical and Life Sciences*, vol. Book, Whole. Springer, Berlín (2009)
44. Calvo, L.F., Otero, M., Jenkins, B.M., Morán, A., García, A.I.: Heating process characteristics and kinetics of rice straw in different atmospheres. *Fuel Process. Technol.* **85**(4), 279–291 (2004). doi:[10.1016/S0378-3820\(03\)00202-9](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(03)00202-9)
45. Paniagua, S., Escudero, L., Escapa, C., Coimbra, R.N., Otero, M., Calvo, L.F.: Effect of waste organic amendments on Populus sp biomass production and thermal characteristics. *Renewable Energy* **94**, 166–174 (2016). doi:[10.1016/j.renene.2016.03.019](https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.03.019)
46. Nie, Q., Sun, S., Li, Z.: Thermogravimetric analysis on the combustion characteristics of brown coal blends. *J. Combust. Sci. Technol.* **7**(1), 72–76 (2001)
47. Li, X.G., Ma, B.G., Xu, L., Hu, Z.W., Wang, X.G.: Thermogravimetric analysis of the co-combustion of the blends with high ash coal and waste tyres. *Thermochim. Acta.* **441**(1), 79–83 (2006). doi:[10.1016/j.tca.2005.11.044](https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.11.044)
48. Junlin, X., Feng, H.: Catalyzed combustion study of study of anthracite in cement kiln. *J. Chin. Ceram. Soc.* **26**(6), 792–795 (1998)
49. Wang, S., Jiang, X.M., Han, X.X., Liu, J.G.: Combustion characteristics of seaweed biomass. 1. Combustion Characteristics of Enteromorpha clathrata and Sargassum natans. *Energy Fuels*. **23**(10), 5173–5178 (2009)
50. Seo, D.K., Park, S.S., Hwang, J., Yu, T.-U.: Study of the pyrolysis of biomass using thermo-gravimetric analysis (TGA) and concentration measurements of the evolved species. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. **89**(1), 66–73 (2010). doi:[10.1016/j.jaap.2010.05.008](https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.05.008)
51. Gil, M.V., Casal, D., Pevida, C., Pis, J.J., Rubiera, F.: Thermal behaviour and kinetics of coal/biomass blends during co-combustion. *Bioresour. Technol.* **101**(14), 5601–5608 (2010). doi:[10.1016/j.biortech.2010.02.008](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.008)
52. Chen, Z., Zhu, Q., Wang, X., Xiao, B., Liu, S.: Pyrolysis behaviors and kinetic studies on Eucalyptus residues using thermogravimetric analysis. *Energy Convers. Manag.* **105**, 251–259 (2015). doi:[10.1016/j.enconman.2015.07.077](https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.07.077)
53. Park, Y.-H., Kim, J., Kim, S.-S., Park, Y.-K.: Pyrolysis characteristics and kinetics of oak trees using thermogravimetric analyzer and micro-tubing reactor. *Bioresour. Technol.* **100**(1), 400–405 (2009). doi:[10.1016/j.biortech.2008.06.040](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.06.040)
54. Blasi, C.D., Branca, C., D’Errico, G.: Degradation characteristics of straw and washed straw. *Thermochim. Acta.* **364**(1–2), 133–142 (2000). doi:[10.1016/S0040-6031\(00\)00634-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00634-1)
55. Shao, D., Hutchinson, E.J., Heidbrink, J., Pan, W.-P., Chou, C.-L.: Behavior of sulfur during coal pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. **30**(1), 91–100 (1994). doi:[10.1016/0165-2370\(94\)00807-8](https://doi.org/10.1016/0165-2370(94)00807-8)
56. Monti, A.: Switchgrass: a valuable biomass Crop for Energy. Springer, London (2012)
57. Sheng, C., Azevedo, J.L.T.: Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. *Biomass Bioenergy*. **28**(5), 499–507 (2005). doi:[10.1016/j.biombioe.2004.11.008](https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2004.11.008)
58. Paniagua, S., Otero, M., Coimbra, R., Escapa, C., García, A., Calvo, L.: Simultaneous thermogravimetric and mass spectrometric monitoring of the pyrolysis, gasification and combustion of rice straw. *J. Therm. Anal. Calorim.* **121**(2), 603–611 (2015). doi:[10.1007/s10973-015-4632-y](https://doi.org/10.1007/s10973-015-4632-y)
59. Ghaly, A.E., Ergüdenler, A., Al Taweel, A.M.: Determination of the kinetic parameters of oat straw using thermogravimetric analysis. *Biomass Bioenergy*. **5**(6), 457–465 (1993). doi:[10.1016/0961-9534\(93\)90041-2](https://doi.org/10.1016/0961-9534(93)90041-2)
60. Raveendran, K., Ganesh, A.: Heating value of biomass and biomass pyrolysis products. *Fuel* **75**(15), 1715–1720 (1996). doi:[10.1016/S0016-2361\(96\)00158-5](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(96)00158-5)
61. Coimbra, R.N., Paniagua, S., Escapa, C., Calvo, L.F., Otero, M.: Thermogravimetric analysis of the co-pyrolysis of a bituminous coal and pulp mill sludge. *J. Therm. Anal. Calorim.* **122**(3), 1385–1394 (2015). doi:[10.1007/s10973-015-4834-3](https://doi.org/10.1007/s10973-015-4834-3)
62. Fortier, J., Gagnon, D., Truax, B., Lambert, F.: Biomass and volume yield after 6 years in multiclinal hybrid poplar riparian buffer strips. *Biomass Bioenergy*. **34**(7), 1028–1040 (2010). doi:[10.1016/j.biombioe.2010.02.011](https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.02.011)
63. Gašparovič, L., Koreňová, Z., Jelemenský, L.: Kinetic study of wood chips decomposition by TGA. *Chem. Pap.* **64**(2), 174–181 (2010). doi:[10.2478/s11696-009-0109-4](https://doi.org/10.2478/s11696-009-0109-4)
64. Słopiecka, K., Bartocci, P., Fantozzi, F.: Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis. *Appl. Energy* **97**(0), 491–497 (2012). doi:[10.1016/j.apenergy.2011.12.056](https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.12.056)
65. Gu, X., Ma, X., Li, L., Liu, C., Cheng, K., Li, Z.: Pyrolysis of poplar wood sawdust by TG-FTIR and Py-GC/MS. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. **102**(0), 16–23 (2013). doi:[10.1016/j.jaap.2013.04.009](https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.04.009)
66. Wang, W.-L., Ren, X.-Y., Che, Y.-Z., Chang, J.-M., Gou, J.-S.: Kinetics and FTIR characteristics of the pyrolysis process of poplar wood. *For. Sci. Pract.* **15**(1), 70–75 (2013). doi:[10.1007/s11632-013-0112-2](https://doi.org/10.1007/s11632-013-0112-2)
67. Gu, X., Liu, C., Jiang, X., Ma, X., Li, L., Cheng, K., Li, Z.: Thermal behavior and kinetics of the pyrolysis of the raw/steam exploded poplar wood sawdust. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. **106**(0), 177–186 (2014). doi:[10.1016/j.jaap.2014.01.018](https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.01.018)
68. Strezov, V., Moghtaderi, B., Lucas, J.A.: Thermal study of decomposition of selected biomass samples. *J. Therm. Anal. Calorim.* **72**(3), 1041–1048 (2003). doi:[10.1023/A:1025003306775](https://doi.org/10.1023/A:1025003306775)
69. Sharma, A., Rao, T.R.: Kinetics of pyrolysis of rice husk. *Bioresour. Technol.* **67**(1), 53–59 (1999). doi:[10.1016/S0960-8524\(99\)00073-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00073-5)

70. Sonobe, T., Worasuwannarak, N.: Kinetic analyses of biomass pyrolysis using the distributed activation energy model. *Fuel* **87**(3), 414–421 (2008). doi:[10.1016/j.fuel.2007.05.004](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.05.004)
71. Wang, C., Wang, F., Yang, Q., Liang, R.: Thermogravimetric studies of the behavior of wheat straw with added coal during combustion. *Biomass Bioenergy*. **33**(1), 50–56 (2009). doi:[10.1016/j.biombioe.2008.04.013](https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2008.04.013)
72. Jíříček, I., Rudasová, P., Žemlová, T.: A thermogravimetric study of the behaviour of biomass blends during combustion. *Acta Polytch.* **52**(3) (2012).

Capítulo 7

••

Artículo III

*Chlorella sorokiniana thermogravimetric analysis and combustion
characteristic indexes estimation*

Chlorella sorokiniana thermogravimetric analysis and combustion characteristic indexes estimation

Sergio Paniagua¹ · Luis Fernando Calvo¹ · Carla Escapa¹ · Ricardo N. Coimbra¹ · Marta Otero² · Ana I. García¹

Received: 21 February 2017 / Accepted: 23 September 2017
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2017

Abstract This work aimed to investigate thermal decomposition of microalgae throughout the different culture stages. For this purpose, *Chlorella sorokiniana* was cultured in photobioreactors, and microalgae biomass was sampled at different days throughout the development of the culture. The aim was to analyze the energetic value of this biomass by thermogravimetric analysis as well as to calculate combustion characteristic indexes during the different culture stages. In all cases, thermal decomposition of microalgae biomass during combustion denoted two stages. The first one encompassed the carbohydrates and proteins decomposition and the breakdown of hydrocarbon chains of fatty acids, whereas the second step was closely related to the combustion of the formed char. Fuel composition analysis denoted a microalgae HHV value quite similar to that of *Poplar* (considered as an energy crop) biomass and slightly higher than published values for herbaceous biomass. In relation with the culture stages, a better combustion performance was found (higher thermal indexes as well as higher DTG_{max} values) for microalgae biomass sampled at days 19 and 21. These results point to the importance of the culture stage for the thermal valorization of microalgae biomass.

Keywords *Chlorella sorokiniana* · Combustion characteristic indexes · Heating rate · Microalgae culture · Thermogravimetric analysis

Introduction

The depletion of fossil fuel reserves and the environmental pollution associated with their burning have prompted scientist and engineers to develop new technologies and find alternative energy sources [1]. According to the 2013 Survey of the World Energy Resources (WER), 223 million tonnes of crude oil and 209 million cubic meters of natural gas remain in our planet. These global reserves of crude oil and gas are estimated to last for 56 and 55 years, respectively. This report also estimates that there are 869 million tonnes of coal reserves, which based on current production rates should last for around 115 years [2].

Consequently, biomass fuels are gaining particular attention as an alternative, clean and renewable energy. Among these biofuels, photosynthetic organisms have the advantage to fix CO₂ in the atmosphere and for this reason are considered as CO₂-neutral fuels when being combusted [3]. In this sense, microalgae have been proposed as a third-generation biofuel source due to their rapid growth rate and high oil contents, high yield per area, no competition with crops for arable land or freshwater, and their capacity to use CO₂ as feedstock. In addition, microalgae are able to use nutrients from most wastewaters, providing an alternative method for wastewater treatment [4].

Thermochemical conversion of biomass is considered as one of the most promising routes for biomass utilization [5]. Nowadays, combustion is the most simple and direct technology available for biomass utilization, which is responsible for over 97% of the world's bioenergy

✉ Luis Fernando Calvo
lfcalp@unileon.es

¹ Departamento de Química y Física Aplicadas, IMARENABIO, Universidad de León, Avda. Portugal 41, 24009 León, Spain

² CESAM-Department of Environment and Planning, University of Aveiro, Campus Universitário de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal

production [6]. For the prediction of combustion performance in boilers and obtaining relative combustion characteristics of fuels, thermogravimetric analysis (TGA) is known to be most useful [7]. Nevertheless, only very recently were published studies on the TGA of microalgae combustion. Chen et al. [8] reported the combustion behavior of *Chlorella vulgaris* under different oxygen concentrations. Gai et al. [9] carried out a kinetic analysis of thermal decomposition characteristics of *Chlorella pyrenoidosa* and *Spirulina platensis* under non-isothermal conditions. López et al. [5] investigated thermal behavior of *Nannochloropsis gaditana*, *Scenedesmus almeriensis* and *Chlorella vulgaris* under oxidizing atmosphere by TGA coupled with mass spectrometry. Liu et al. [10] used TGA for the determination of the ash content and the qualitative or semiquantitative analysis of the carbohydrates, proteins and lipids in four microalgae species based on TG analysis ash content. These authors [10] pointed to the possible utilization of TGA for microalgae screening and cultivation monitoring. However, to our best knowledge, such an assessment has not been published yet.

During cultivation of microalgae, their growth affects the nutrients removal rates, and a nutrients limitation improves lipids accumulation in microalgal cells [11]. Consequently, cell composition of microalgae varies along the different stages of culture. This feature may affect the behavior of thermal decomposition [9]. For this reason, it is important to study thermal properties evolution of the microalgae throughout the different culture stages.

In this work, *Chlorella sorokiniana* was cultured and microalgae biomass withdrawn throughout the development of the culture and analyzed by TGA. The aim of this research was to assess the evolution of thermal characteristics of the combustion of microalgae *Chlorella sorokiniana* throughout the different stages of the culture.

Materials and methods

Microalgae culture

The microalgae strain used in this study was *Chlorella sorokiniana* CCAP 211/8 K (UTEX Culture Collection). Inoculum for the experiments was cultivated in 250-mL Erlenmeyer flasks in the standard culture medium Mann and Myers [12], which was autoclaved for 20 min at 1 atm pressure to ensure aseptic ambient. Firstly, the inoculum was cultivated in 250-mL Erlenmeyer flasks and, in the second stage, microalgae were cultured in tubular bubbling photobioreactors (PBRs) at pilot scale (0.0875 m diameter and 0.3 m height with 1.2 L capacity).

PBRs were inoculated with the same volume of pre-cultured microalgae to ensure the same initial

concentration (0.1 g L^{-1}). Growth conditions were maintained constant, under controlled temperature ($25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$), irradiance ($\mu\text{E m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) and photoperiod (12:12), inside a vegetal culture chamber. In the same way, pH was controlled (7.2–7.5) by the injection of 7% CO_2 -enriched air, filtered through 0.2- μm sterile air-venting filter (Millex-FG50, Millipore). The PBRs surface was illuminated with eight fluorescent lamps (33 W, 2150 lm, Philips, France) providing $650 \mu\text{E m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ light intensity under 12:12 light/dark cycle.

PBRs were operated under two conditions, batch (or discontinuous) or semi-continuous. In the period of time in which the PBRs are in discontinuous mode, point dilutions were made every 24 h of 0.5 g L^{-1} . These dilutions were not performed when culture was under discontinuous mode. Daily dilution of the culture volume was carried out to guarantee a biomass concentration of 0.5 g L^{-1} . PBRs were then operated in semi-continuous mode until the volume of culture medium exchanged was equal to 2.5 times the volume. Then, the culture was kept in batch mode for three days, after which the culture was ended. Figure 1 represents the growth of microalgae biomass in PBRs throughout the culture times. Biomass samples of the culture were taken four times, as indicated in Fig. 1. The first sample was taken after 14 days (t14). The above sample was related to the last day of the cultivation in batch and the first day at which a dilution was effected. The second sample point was done after 17 days (t17) of the start of the trial; this point denoted a middle point during the semi-continuous stage. The third point, at 19 days (t19), was associated with time at which the semi-continuous stage ended as well as the last dilution was done. The last sampled point, 21 days (t21) after the start of the experiment, was associated with the end of the culture. The above point was at a batch stage.

Culture growth was monitored by the determination of microalgae biomass concentration. For this purpose, optical density at 680 nm (OD680) was daily measured by spectrophotometer (UV/Vis spectrophotometer Beckman DU640). The dry biomass concentration was measured by filtering 25 mL of culture through 0.45- μm filter and drying it in an oven at $105 \text{ }^\circ\text{C}$ for 24 h.

Biomass harvested after 14, 17, 19 and 21 days under cultivation was centrifuged at 6461 g for 5 min (SIGMA 2-16P). The pellet was washed twice with distilled water, dried in an oven at $105 \text{ }^\circ\text{C}$ for 24 h and homogenized for subsequent analysis.

Chlorella sorokiniana elemental, proximate and calorific value analysis

The fuel properties of this microalgae strain were assessed by the determination of the elemental and proximate

Fig. 1 Concentration of microalgae biomass throughout the culture of *Chlorella sorokiniana*. In circles, days to which samples were taken (14, 17, 19 and 21)

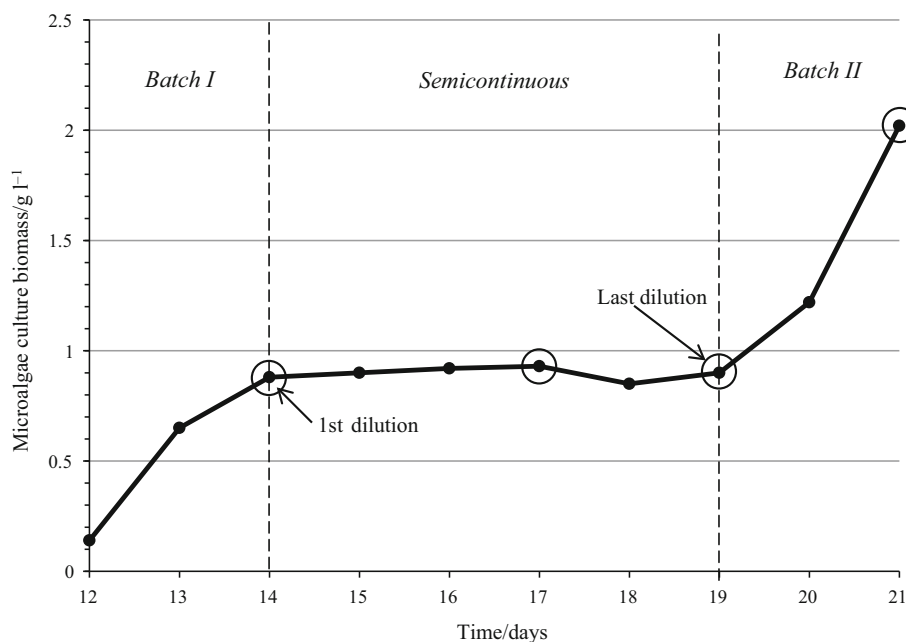


Table 1 Analysis (elemental and proximate) and calorific value of *Chlorella sorokiniana* and three other biomasses for comparison purposes

	Elemental analysis				Proximate analysis			Calorific value
	C ^a	H ^a	N ^a	S ^a	Moisture ^a	Ash ^a	Volatiles ^a	HHV ^b /MJ kg ⁻¹
<i>Chlorella sorokiniana</i> (this work)	47.9	6.40	8.74	0.78	9.6	7.83	76.1	18.72
Rice straw [23]	37.87	4.61	0.63	0.14	7.43	19.07	67.95	14.71
Poplar [24]	49.50	5.80	0.56	0.11	7.90	3.28	79.90	19.78
Coal [22]	62.07	2.3	1.16	2.21	11.2	30.33	8.01	24.38

^a In percentage. All values are in dry basis except moisture

^b HHV higher heating value

analysis as well as by the determination of the calorific value. Moisture content was determined gravimetrically by the oven drying method. Higher heating value (HHV) at a constant volume was measured by means of an adiabatic oxygen bomb calorimeter. A set of standardized rules were used to calculate the *Chlorella sorokiniana* values shown in Table 1. Moisture (ASTM 3320), volatiles (UNE 32019), ash content (UNE 32004), carbon, hydrogen and nitrogen (ASTM 5373), sulfur (ASTM 4239). Also, higher heating value (HHV) was determined according to UNE 32006 rule. For comparison purposes, Table 1 also shows both the elemental and proximate analysis and the heating value for certain biomass crops (poplar and rice) and a fossil fuel (carbon). With these data, authors want to give the readers a preliminary idea about the possible thermal valorization of *Chlorella sorokiniana* biomass.

Thermogravimetric analysis (TGA)

Dried and homogenized microalgae biomass samples were preheated according to the methodology followed by [5] to further reduce the moisture content. Then, samples were milled on a Fritsch mill Model P-19 to a 1 mm particle size. Afterward, by using a Retsch ball mill model MM200, particle sizes around 125 μm were obtained. After such conditioning of microalgae biomass samples, TGA was carried out using a TA Instruments SDT2960, which is able to supply a continuous measurement of sample mass as a function of time or temperature. Milled samples weighing 4–6 mg were placed in a pottery crucible and heated at three heating rates (10, 20 and 40 K min⁻¹) from ambient to 1150 K. This heating was carried out under an air flow of 100 mL min⁻¹ (at a gauge pressure of 1 atm) to carry out the combustion process. Then, derivative thermogravimetric curves (burning profiles) were obtained for the

combustion of microalgae biomass samples collected throughout the culture.

Combustion characteristic indexes

In agreement with the opinion of several authors, thermal indexes can give fast and truthful information on the kinetics of the combustion of the biomass extracted from the microalgae [5, 13]. The following indexes were calculated in this work:

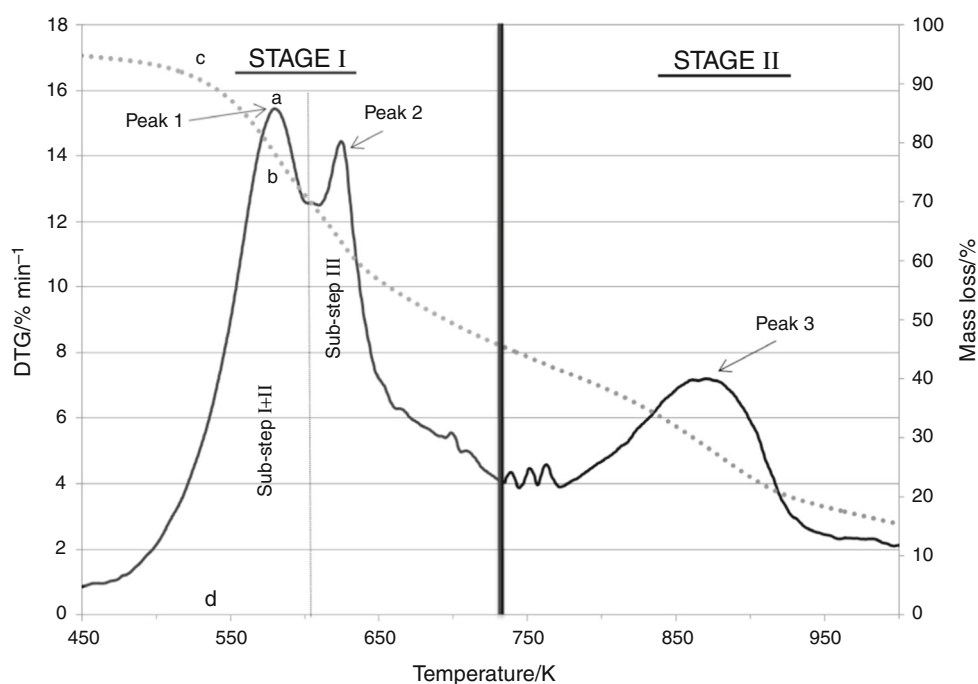
Determination of ignition temperature (T_e) and ignition index (D_i)

Considering a typical DTG curve for the combustion of microalgae biomass (Fig. 2), the ignition temperature (T_e) is defined as follows [14, 15]: Firstly, through the DTG peak point a, a vertical line was made upward to meet the TG oblique line at point b; secondly, a tangent line to the TG curve was made at point b, which met the extended TG initial level line at point c; thirdly, another vertical line was made downward through point c, which met the cross-axle at point d. The corresponding temperature of point d was defined as T_e [16].

The ignition index (D_i) represents the ignition capacity of a fuel so that, the higher the D_i , the easier the fuel ignition occurs. This index was determined by the following equation [17]:

$$D_i = \frac{\left(\frac{dw}{dt}\right)_{\max}}{t_p \cdot t_e} \quad (1)$$

Fig. 2 Thermogravimetric curves for the combustion process of *Chlorella sorokiniana* microalgae. Points a, b, c and d are employed to calculate ignition temperature (T_e) index



where $(dw/dt)_{\max}$ is the maximum combustion rate ($\% \text{ min}^{-1}$), t_p is the time (min) at which the largest peak (at a temperature above 293 K) occurs, and t_e is the ignition time (min).

Determination of burnout index (D_f)

The burnout index D_f denotes the combustion capacity of a fuel and was here determined to evaluate the burnout performance of microalgae biomass. These index values were estimated according to Eq. 2 [17]:

$$D_f = \frac{\left(\frac{dw}{dt}\right)_{\max}}{\Delta t_{1/2} \cdot t_p \cdot t_f} \quad (2)$$

$\Delta t_{1/2}$ is the time (min), in the first half of the DTG for the particular stage, since the half of the maximum DTG value is reached until this DTG_{\max} value (min) is achieved, t_f is the time at which the end of the peak takes place (starting counting time zero to 293 Kelvin degrees and considering the final moment as that in which it reaches the 2% of DTG_{\max}).

This index is very similar to the D_i but gives greater importance to the end of the peak and does not consider the ignition temperature.

Devolatilization index (D)

This parameter, which is related to the release of volatiles during combustion, was estimated as depicted in Eq. 3:

$$D = \frac{\left(\frac{dw}{dt}\right)_{\max}}{T_{\max} \cdot \Delta T} \quad (3)$$

T_{\max} is the temperature at which DTG_{\max} is achieved (K), and ΔT is the difference between T_{\max} and T_c (K).

Combustion characteristic index (S)

This index can be used for a preliminary assessment of the microalgae combustion performance [18] and represents the energy required to burn a fuel. The S was calculated according to Eq. 4:

$$S = \frac{\left(\frac{dw}{dt}\right)_{\max} \cdot \left(\frac{dw}{dt}\right)_{\text{mean}}}{T_c^2 \cdot T_f} \quad (4)$$

where $(dw/dt)_{\text{mean}}$ is the average combustion rate considering the 1% of the DTG_{\max} as the start and the end of the process ($\% \text{ min}^{-1}$), T_c is the ignition temperature (K), and T_f is the temperature value at which the end of the peak is achieved (1% of the DTG_{\max}).

Results and discussion

Fuel properties of *Chlorella sorokiniana*

The results associated with the *Chlorella sorokiniana* results are shown in Table 1. Percentages obtained for the C, H, N and S elements are in concordance with the literature related to this microalgae genus (50% for C, 6–8% in the case of H, 7–10% for N and < 1% talking about S content (w/w)) [5, 19–21]. In the case of the calorific value, results here obtained are also similar to those obtained by other authors for this particular genus (values about 18–20 MJ kg^{-1} of HHV) [19, 22].

For comparison purposes regarding the fuel quality, besides the data for *Chlorella sorokiniana*, the elemental and proximate analysis as well as the calorific value of an herbaceous crop (rice straw), a lignocellulosic energy crop (poplar) and a bituminous coal [23] (exploited in thermal stations) is depicted in Table 1. Compared with rice straw [24], microalgae showed higher values for all the parameters included in the elemental analysis with a major difference in the case of nitrogen. Regarding the proximate analysis, it is to highlight the relative lower ash content of microalgae, which is an important feature for fuel. Moreover, the HHV of microalgae is higher than that of rice straw. Compared with a lignocellulosic crop (poplar) [25], microalgae have similar H and C contents, but lower N and higher S contents. Meanwhile, the ash content of microalgae is slightly higher and the volatiles content lower than for poplars. In any case, microalgae and poplars have quite similar HHV (around 20 MJ kg^{-1}). In the last

term, if we make a comparison between the microalgae and a conventional coal, data showed for the *Chlorella* elemental analysis, H, N and S values are higher for the microalgae (not so in the case of carbon). Following the comparison between coal and algae, HHV of the coal was higher than the same parameter for the microalgae, although it was true that the difference was not as large as expected. On the whole, it may be said that *Chlorella sorokiniana* fuel properties are within the range of conventional biomass raw materials.

Thermogravimetric analysis (TGA)

Thermal decomposition of *Chlorella sorokiniana* under air atmosphere denoted two stages, which is coincident with published results [8, 26]. These stages can be seen in the DTG profile represented in Fig. 2, which also shows three evident peaks. For each of these peaks, the characteristic temperatures and maximum DTG signal corresponding to the biomass sampled at different culture times (14, 17, 19 and 21 days) and subjected to temperature-programmed combustion at different heating rates (10, 20 and 40 K) are depicted in Fig. 3. In the same way, most relevant data associated with this figure are shown in Table 2.

The first stage encompasses the devolatilization of the samples and extended until temperatures between 720 and 775 K is reached. As the heating rate increases, this phase ends at a higher temperature (note the 40 K min^{-1} heating rate at all times in Fig. 3). Mass loss associated with this stage is due to the release of organic compounds leading to the formation of char [26].

The first stage of microalgae combustion has been subdivided into three sub-steps. The first sub-step (sub-step I in Fig. 2) has been related to intrinsic lipid decomposition, such as aldehydes and ketones [27], and it would involve the decomposition of carbohydrates. In this work, this sub-step I was not clearly identifiable for *Chlorella sorokiniana* but overlapped with the second sub-step (sub-step II), which points to the relative low lipid and carbohydrates content of this microalgae biomass. A second sub-step at above 580 K has been associated with carbohydrates and proteins decomposition [28]. In this work, the second sub-step (sub-step II) is mainly responsible for peak 1 in Fig. 2, which meant the maximum mass loss (DTG_{\max} in Table 2) for the considered culture times under the heating rates here used. Also, as can be seen in Table 2, the larger the heating rate, the higher the T_0 , the $T_{DTG_{\max}}$ and the DTG_{\max} of the peak 1. On the other hand, under the here used heating rates, the largest DTG_{\max} of peak 1 was determined for microalgae sampled after 21 days under culture, which may be associated with an increase in the protein and carbohydrate content. The major decomposition of these proteins and carbohydrates at time 21 days

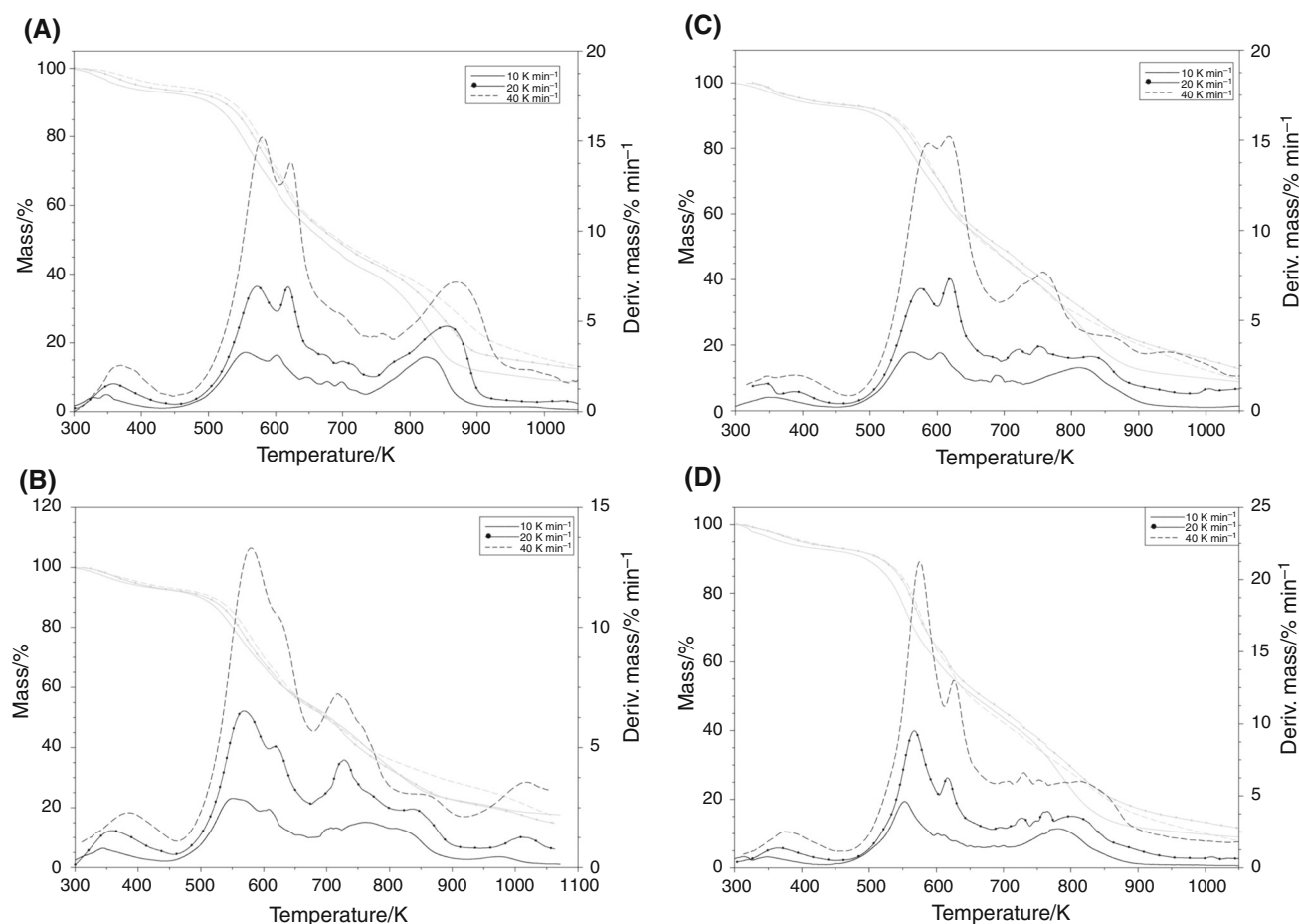


Fig. 3 Thermogravimetric combustion curves at the different heating rates for the times at which *Chlorella sorokiniana* biomass was sampled: **a** 14 days, **b** 17 days, **c** 19 days and **d** 21 days

will next cause a greater amount of char available for the subsequent peaks. The case of a raised ramp (40 K min) for t21 is remarkable. In this case, a large release of carbohydrates and proteins occurs in a short temperature range, which can be seen in Fig. 3d as a narrow and high peak.

A third sub-step (peak 2 in Fig. 2) occurred at a temperature range of 593–613 K (Table 2) depending on the heating rate. (The lower the heating rate, the lower the temperature at which this second peak starts.) The literature indicates that the final decomposition of lipids takes place in this sub-step III. Breakdown of hydrocarbon chains of fatty acids plays an important role in this peak [26, 27, 29]. According to results in Table 2, this breakdown is maximal after 19 days under cultivation. Furthermore, at 21 days, a lower DTG_{max} points to a less content of hydrocarbon chains of fatty acids to be broken down. The delay in the maximum values of the peaks (that was experienced in the previous stage) does not occur in this stage. In fact, for t19, when using a raised ramp (40 K min⁻¹) the maximum peak for this stage is advanced

with respect to the intermediate ramp of 20 K min⁻¹ (Fig. 3c).

It is well known that microalgae lipid accumulation increases under cultivation conditions stressed [30]. This microalgae stress increases with dilutions in the PBRs where they are hosted. This may explain that peak 2, which is closely related to lipid content, has shown the highest DTG_{max} at the time 19 days under culture. As previously indicated, this is the time after the whole semi-continuous stage (repeated dilutions). Thermal indexes confirm the above statement for the case of the culture at t19.

The second stage of microalgae temperature-programmed combustion has been related to the decomposition of the formed char. This second stage is known to end at variable temperature values depending on the reactivity and the amount of char formed. Results in Table 2 show that this decomposition stage (peak 3 in Fig. 2) took place in a large range of temperatures (between 639 and 950 K) for the combustion of *Chlorella sorokiniana*. Also, for biomass sampled at the same culture day, the larger the heating rate, the larger the DTG_{max} . For t14 time (Fig. 3a),

Table 2 DTG peaks and characteristic temperatures and maximum values for the temperature-programmed combustion under different heating rates of *Chlorella sorokiniana* biomass sampled at different culture times

Time	Peak	10					20					40					
		T_o^a/K	T_f^b/K	TDTG ^c / K	DTG ^d / $\% \text{ min}^{-1}$	T_o/K	T_f/K	TDTG ^c / K	DTG ^d / $\% \text{ min}^{-1}$	T_o/K	T_f/K	TDTG ^c / K	DTG ^d / $\% \text{ min}^{-1}$	T_o/K	T_f/K	TDTG ^c / K	DTG ^d / $\% \text{ min}^{-1}$
14	1	443.25	588.52	556.24	3.324	447.28	605.67	573.39	7.024	470.49	600.63	580.45	15.430				
	2	594.57	614.75	603.65	2.965	608.77	645.02	616.77	7.636	611.73	661.16	625.85	14.380				
	3	737.83	907.32	827.62	3.033	748.93	918.42	854.86	4.767	774.15	949.69	867.97	7.184				
17	1	453.34	589.53	551.19	2.926	462.42	607.69	563.3	6.648	462.42	617.78	578.43	13.570				
	2	593.57	652.08	604.66	2.469	609.71	659.14	621.81	5.421	619.8	670.24	631.90	10.750				
	3	669.23	858.59	759.02	1.888	673.27	798.36	726.73	6.933	674.27	808.45	727.74	7.919				
19	1	467.46	589.53	563.31	3.309	470.49	602.65	575.41	6.885	474.52	603.65	584.49	15.600				
	2	594.57	620.81	605.67	3.356	608.72	636.95	616.77	8.082	606.68	677.30	624.81	16.910				
	3	735.81	912.36	813.53	2.404	638.96	773.14	749.94	4.453	703.53	812.49	765.07	8.733				
21	1	456.36	596.59	554.22	4.658	470.49	604.66	568.34	9.831	462.42	610.72	574.40	21.960				
	2	598.61	619.87	602.65	2.436	608.74	624.84	616.77	7.184	616.77	679.32	626.86	13.780				
	3	715.64	896.22	779.19	2.761	768.13	921.44	804.42	3.592	739.85	903.28	817.53	6.012				

^a T_o temperature at which a certain peak starts

^b T_f temperature at which a certain peak ends

^c TDTG_{max} temperature associated with DTG_{max}

^d DTG_{max} largest value of DTG in the considered process

Table 3 Combustion characteristic indexes for the temperature-programmed combustion under different heating rates of *Chlorella sorokiniana* biomass sampled at different culture times

Heating rate/K min ⁻¹	10			20			40		
	Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 1	Peak 2	Peak 3
^a T_e /K									
Time 14	525	595	775	525	600	775	530	600	770
Time 17	520	610	775	520	600	740	530	600	770
Time 19	525	595	730	550	610	820	535	610	780
Time 21	525	582	725	545	610	770	550	605	765
^b D_i /% min ⁻³ ·10 ⁻⁴									
Time 14	54	41	12	420	280	70	3400	2100	410
Time 17	49	33	5	420	200	37	3000	1600	180
Time 19	52	35	10	360	310	39	3300	2500	230
Time 21	75	25	13	550	300	59	4500	2000	380
^c D_f /% min ⁻⁴ ·10 ⁻⁴									
Time 14	11	402	3.30	173	1000	32	3060	5430	277
Time 17	11	43	0.80	187	253	19	2750	3360	256
Time 19	13	55	1.45	159	511	23	3620	5020	395
Time 21	21	264	1.94	352	1450	39	5340	4400	185
^d D /% min ⁻¹ K ⁻² ·10 ⁻⁴									
Time 14	1.98	8.52	0.68	2.59	5.33	0.69	5.39	9.30	0.83
Time 17	1.75	7.15	0.59	2.71	3.86	0.26	5.32	5.51	0.38
Time 19	1.58	6.45	1.32	4.36	19.35	0.16	5.39	25.24	0.18
Time 21	2.97	2.18	1.80	7.78	22.39	0.23	14.35	10.05	0.35
^e S /% min ⁻² K ⁻³ ·10 ⁻⁷									
Time 14	0.54	0.58	0.14	2.37	2.03	0.35	5.47	5.88	0.58
Time 17	0.43	0.50	0.04	2.10	1.10	0.14	8.50	4.27	0.27
Time 19	0.57	0.51	0.14	2.13	2.53	0.25	11.44	10.52	0.47
Time 21	1.02	0.31	0.21	4.20	2.40	0.39	19.80	6.51	0.91

^a T_e ignition temperature^b D_i ignition index^c D_f burnout index^d D devolatilization index^e S combustion characteristic index

this peak is clearly differentiated from the rest of the peaks, something that does not happen for the rest of the times (Fig. 3b–d), where this peak 3 is not so visibly recognizable. Talking about peak 3, it is a fact that depending on the heating rate employed, the DTG_{max} value is obtained at different culture days. Therefore, DTG_{max} for 10 K min⁻¹ heating rate is shown during t14, for 20 K min⁻¹ is the 17 days of the culture the one with a higher value for this parameter, and 19 days for the particular case of a 40 K min⁻¹ heating rate.

Combustion characteristic indexes

The analysed indexes at the different culture times are shown in Table 3.

Ignition temperature (T_e) and ignition index (D_i)

T_e values in Table 3 ranged between 520 and 550 K for peak 1; between 582 and 610 K for peak 2; and between 725 and 780 K for peak 3. Also, for the combustion of microalgae biomass sampled at each time, the T_e corresponding to each peak was very close under the heating rates here used.

Regarding D_i , an increase trend with increasing heating rate is observed in Table 3. Likewise, it may be seen that, under the heating rates here considered, relative high D_i values were determined at time 14 days (first biomass sampling) for peak 1. Then, D_i values decreased at t17 and t19 to next achieve maximum return values at time 21 days (similar or higher than that for the first data values). This

trend points to the decrease in microalgae carbohydrates and proteins content during the semi-continuous culture. Compared with the temperature-programmed combustion (heating rate of 20 K min^{-1}) of high ash coal [16], *Chlorella sorokiniana* biomass samples in this work had lower D_i values. When comparing the results of this parameter (for peak 3) with other types of biomass (for example sunflower and rape), *Chlorella* results were lower. Only at t14 D_i values were similar to the mentioned biomass fuels. In contrast, D_i *Chlorella* values were higher than those obtained for the biomass derived from corn [13, 31].

Burnout index (D_f) results

The same trend observed for D_i regarding peak 1 was also observed for D_f (Table 3), whose maximum values were reached at the first and last days of biomass sampling. This confirms the lower carbohydrates and proteins content of microalgae sampled during semi-continuous culture.

Devolatilization index (D) results

As can be seen in Table 3, for each sampling day, peak 3 showed the lowest D values at any of the heating rates here considered. This is related to the comparatively lower volatiles release that occurs during the second stage of microalgae combustion, which is mostly due to the oxidation of char. In fact, volatiles release occurs during the first stage of combustion, which comprises peaks 1 and 2. Within this parameter, peak 1 results showed quite similar D values for the first three sampling days (t14, t17 and t19) and an increase for day 21 under the three heating rates here used. For the peak 2, the heating rate plays an important role. While for a slow heating ramp (10 K min^{-1}), high values of this parameter are denoted at the initial times, then, these values are substantially reduced. However, for more pronounced ramps (20 and 40 K min^{-1}) the tendency is the opposite; the highest values are denoted at the end times for this study. These events may be because the thermal degradability of the hydrocarbon chain fatty acids is only achieved with high heating ramps and end times. Only the remaining lipid decomposition occurs at low ramps.

Combustion characteristic index (S) results

As can be seen in Table 3, for biomass sampled at the same day, the faster the heating rate, the higher the S values. This trend is related to the combustion occurring at lower temperatures under relatively slow heating rates. Likewise, it may be observed that for peak 1, the highest S values corresponded to the combustion of biomass sampled at day 21,

which indicates an improvement in the burning performance with culture time [32].

When comparing S values in Table 3 with those determined for other biomass sources under the same or similar heating rate, lower S values were here calculated for the combustion of *Chlorella sorokiniana* than for straw dust and wheat straw biomass sources [32]. Moreover, comparing the results here obtained for *Chlorella sorokiniana* to those obtained by other authors for the same microalgae genus [33], higher S values were here found under the same heating rate. Establishing a comparison with the combustion of other microalgae genus, such as *Scenedesmus almeriensis* and *Nannochloropsis gaditana*, under the same heating rate [33], higher S indexes were here determined. Therefore, under the experimental conditions followed in this study, less energy is required to perform the combustion of *Chlorella sorokiniana*.

Heating rate influence

The different heating rates employed throughout this study have an effect on the combustion characteristic indexes as well as the thermogravimetric results.

As the heating rate is increased, the greater are the DTG_{max} values for all the cases. Furthermore, the temperature at which this DTG_{max} value is obtained (parameter that has been grouped under the acronym TDTG_{max} for this study) also increased as we used higher heating rates, although this increase was not as pronounced as in the case of DTG_{max} . This fact (the temperatures are not too high) is suitable for the thermal process, since in this way we will need less energy expenditure to reach the DTG_{max} .

Taking into account peak 2 (for being the most representative in the thermal microalgae decomposition), it is a fact that if we use a low heating rate (10 K min^{-1}), the maximum indexes values are denoted at the start of the experiment (t14), something that does not happen with the another heating rates, for which the higher values are achieved at the end of the experiment (t19 and, for the most cases, at t21). It would also be good to highlight to the peak 3, for many cases and all the heating rates, the maximum values of the indexes are related to the beginning and end of the trial (t14 and t21). In the middle of the experiment (t17 and t19), these values are usually lower.

Biomass microalgae concentration

The concentration of microalgae biomass throughout the culture is shown in Fig. 1. During the discontinuous phase (also called batch), biomass concentration increased to a higher rate than during the semi-continuous culture. This fact is attributable to the main parameter defining the semi-continuous, which is the dilution with a frequency of 24 h.

Therefore, no biomass growth occurred during the semi-continuous culture. Differently, exponential growth was observed under batch culture.

Conclusions

Chlorella sorokiniana thermal decomposition denoted two stages. The first one encompassed the carbohydrates and proteins decomposition (peak 1) and the breakdown of hydrocarbon chains of fatty acids (peak 2), whereas the second step is closely related to the combustion of the formed char (peak 3). Fuel composition analysis denoted a microalgae HHV value quite similar to the same value for *Poplar* biomass and slightly higher values than the published values for herbaceous biomass. In relation with the period of time which reflected a better performance (higher thermal indexes as well as higher DTG_{max} values), for virtually all cases, days 19 and 21 were the ones in which both thermal index and TGA values were better.

References

- Chisti Y. Biodiesel from microalgae. *Biotechnol Adv.* 2007;25(3):294–306. doi:10.1016/j.biotechadv.2007.02.001.
- Council WE (2013) World Energy Resources. https://www.worldenergy.org/wp-content/uploads/2013/09/Complete_WER_2013_Survey.pdf. Accessed 19/05/2016 2016.
- Mata TM, Martins AA, Caetano NS. Microalgae for biodiesel production and other applications: a review. *Renew Sustain Energy Rev.* 2010;14(1):217–32. doi:10.1016/j.rser.2009.07.020.
- Cai T, Park SY, Li Y. Nutrient recovery from wastewater streams by microalgae: status and prospects. *Renew Sustain Energy Rev.* 2013;19:360–9. doi:10.1016/j.rser.2012.11.030.
- López-González D, Fernandez-Lopez M, Valverde JL, Sanchez-Silva L. Kinetic analysis and thermal characterization of the microalgae combustion process by thermal analysis coupled to mass spectrometry. *Appl Energy.* 2014;114:227–37. doi:10.1016/j.apenergy.2013.09.055.
- Fatih Demirbas M. Biorefineries for biofuel upgrading: a critical review. *Appl Energy.* 2009;86(Supplement 1):S151–61. doi:10.1016/j.apenergy.2009.04.043.
- Norton GA. A review of the derivative thermogravimetric technique (burning profile) for fuel combustion studies. *Thermochim Acta.* 1993;214(2):171–82. doi:10.1016/0040-6031(93)80053-D.
- Chen C, Ma X, Liu K. Thermogravimetric analysis of microalgae combustion under different oxygen supply concentrations. *Appl Energy.* 2011;88(9):3189–96. doi:10.1016/j.apenergy.2011.03.003.
- Gai C, Zhang Y, Chen W-T, Zhang P, Dong Y. Thermogravimetric and kinetic analysis of thermal decomposition characteristics of low-lipid microalgae. *Biores Technol.* 2013;150:139–48. doi:10.1016/j.biortech.2013.09.137.
- Liu J, Pan Y, Yao C, Wang H, Cao X, Xue S. Determination of ash content and concomitant acquisition of cell compositions in microalgae via thermogravimetric (TG) analysis. *Algal Res.* 2015;12:149–55. doi:10.1016/j.algal.2015.08.018.
- Xin L, Hong-ying H, Ke G, Ying-xue S. Effects of different nitrogen and phosphorus concentrations on the growth, nutrient uptake, and lipid accumulation of a freshwater microalga *Scenedesmus* sp. *Biores Technol.* 2010;101(14):5494–500. doi:10.1016/j.biortech.2010.02.016.
- Mann JE, Myers J. On pigments, growth, and photosynthesis of *Phaeodactylum tricornutum*. *J Phycol.* 1968;4(4):349–55. doi:10.1111/j.1529-8817.1968.tb04707.x.
- López R, Fernández C, Fierro J, Cara J, Martínez O, Sánchez ME. Oxy-combustion of corn, sunflower, rape and microalgae bioresidues and their blends from the perspective of thermogravimetric analysis. *Energy.* 2014;74:845–54. doi:10.1016/j.energy.2014.07.058.
- Nie Q, Sun S, Li Z. Thermogravimetric analysis on the combustion characteristics of brown coal blends. *J Combust Sci Technol.* 2001;7(1):72–6.
- X-g Li, B-g Ma, Xu L, Hu Z-w, Wang X-g. Thermogravimetric analysis of the co-combustion of the blends with high ash coal and waste tyres. *Thermochim Acta.* 2006;441(1):79–83. doi:10.1016/j.tca.2005.11.044.
- Ma B-G, Li X-G, Xu L, Wang K, Wang X-G. Investigation on catalyzed combustion of high ash coal by thermogravimetric analysis. *Thermochim Acta.* 2006;445(1):19–22. doi:10.1016/j.tca.2006.03.021.
- Junlin X, Feng H. Catalyzed combustion study of study of anthracite in cement kiln. *J Chin Ceram Soc.* 1998;26(6):792–5.
- Wang S, Jiang XM, Han XX, Liu JG. Combustion characteristics of seaweed biomass. 1. Combustion characteristics of *Enteromorpha clathrata* and *Sargassum natans*. *Energy Fuels.* 2009;23(10):5173–8.
- Rizzo AM, Prussi M, Bettucci L, Libelli IM, Chiamonti D. Characterization of microalga *Chlorella* as a fuel and its thermogravimetric behavior. *Appl Energy.* 2013;102:24–31. doi:10.1016/j.apenergy.2012.08.039.
- Friis JC, Holm C, Halling-Sørensen B. Evaluation of elemental composition of algal biomass as toxicological endpoint. *Chemosphere.* 1998;37(13):2665–76. doi:10.1016/S0045-6535(98)00153-2.
- Martínez García L. Eliminación de CO₂ con microalgas autóctonas. 2012.
- Illman AM, Scragg AH, Shales SW. Increase in *Chlorella* strains calorific values when grown in low nitrogen medium. *Enzym Microb Technol.* 2000;27(8):631–5. doi:10.1016/S0141-0229(00)00266-0.
- Coimbra RN, Paniagua S, Escapa C, Calvo LF, Otero M. Combustion of primary and secondary pulp mill sludge and their respective blends with coal: a thermogravimetric assessment. *Renew Energy.* 2015;83:1050–8. doi:10.1016/j.renene.2015.05.046.
- Paniagua S, Otero M, Coimbra R, Escapa C, García A, Calvo L. Simultaneous thermogravimetric and mass spectrometric monitoring of the pyrolysis, gasification and combustion of rice straw. *J Therm Anal Calorim.* 2015;121(2):603–11. doi:10.1007/s10973-015-4632-y.
- Paniagua S, Escudero L, Escapa C, Coimbra RN, Otero M, Calvo LF. Effect of waste organic amendments on *Populus* sp biomass production and thermal characteristics. *Renew Energy.* 2016;94:166–74. doi:10.1016/j.renene.2016.03.019.
- Tang Y, Ma X, Lai Z. Thermogravimetric analysis of the combustion of microalgae and microalgae blended with waste in N₂/O₂ and CO₂/O₂ atmospheres. *Biores Technol.* 2011;102(2):1879–85. doi:10.1016/j.biortech.2010.07.088.
- Kebelmann K, Hornung A, Karsten U, Griffiths G. Intermediate pyrolysis and product identification by TGA and Py-GC/MS of green microalgae and their extracted protein and lipid components. *Biomass Bioenergy.* 2013;49:38–48. doi:10.1016/j.biombioe.2012.12.006.

28. Shuping Z, Yulong W, Mingde Y, Chun L, Junmao T. Pyrolysis characteristics and kinetics of the marine microalgae *Dunaliella tertiolecta* using thermogravimetric analyzer. *Biores Technol.* 2010;101(1):359–65. doi:[10.1016/j.biortech.2009.08.020](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.08.020).
29. Ross AB, Jones JM, Kubacki ML, Bridgeman T. Classification of macroalgae as fuel and its thermochemical behaviour. *Biores Technol.* 2008;99(14):6494–504. doi:[10.1016/j.biortech.2007.11.036](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.11.036).
30. Singh P, Kumari S, Guldhe A, Misra R, Rawat I, Bux F. Trends and novel strategies for enhancing lipid accumulation and quality in microalgae. *Renew Sustain Energy Rev.* 2016;55:1–16. doi:[10.1016/j.rser.2015.11.001](https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.11.001).
31. López R, Fernández C, Cara J, Martínez O, Sánchez ME. Differences between combustion and oxy-combustion of corn and corn–rape blend using thermogravimetric analysis. *Fuel Process Technol.* 2014;128:376–87. doi:[10.1016/j.fuproc.2014.07.036](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.07.036).
32. Wang C, Wang F, Yang Q, Liang R. Thermogravimetric studies of the behavior of wheat straw with added coal during combustion. *Biomass Bioenergy.* 2009;33(1):50–6. doi:[10.1016/j.biom.bioe.2008.04.013](https://doi.org/10.1016/j.biom.bioe.2008.04.013).
33. López-González D, Fernandez-Lopez M, Valverde JL, Sanchez-Silva L. Thermogravimetric-mass spectrometric analysis on combustion of lignocellulosic biomass. *Biores Technol.* 2013;143:562–74. doi:[10.1016/j.biortech.2013.06.052](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.06.052).

Capítulo 8



Resultados y discusión

8. Resultados y discusión.

Al igual que en la sección de *Material y metodología* (capítulo 4), cada uno de los artículos que componen este documento cuenta ya con una explicación e interpretación de los resultados. Es por ello que, en este capítulo, se pretende plasmar un resumen de los resultados más relevantes así como información adicional que, bien por falta de espacio es su momento, o por ser publicados *a posteriori*, no aparecen reflejados en las publicaciones.

8.1. CULTIVO ENERGÉTICO DE *POPULUS SP.*

- En lo que respecta a la evolución del suelo de las distintas subparcelas, la aplicación de lodos (independientemente de su naturaleza) estuvo ligada a un aumento en el contenido en nitrato del suelo. El resto de parámetros analizados (conductividad, amonio y pH) no presentó grandes diferencias. Determinados autores han destacado que la utilización de lodos puede ser suficiente para mejorar las propiedades químicas del suelo y que, incluso, dependiendo de la naturaleza y la planta en cuestión, este tipo de fertilizante puede reemplazar a los fertilizantes inorgánicos disminuyendo la dosis aplicada (Samaras *et al.*, 2008). Además, la literatura (Belhaj *et al.*, 2016; Kchaou *et al.*, 2018) recomienda verificar el contenido en metales pesados de los suelos que hayan sido fertilizados con lodos ya que, aunque no se puede afirmar que exista una clara evidencia de que los lodos sean una fuente de este tipo de metales. Sin embargo, López-Mosquera y su grupo de trabajo (2000) sugieren que la aplicación de estos lodos es el principal origen de estos metales.
- Relativo al crecimiento agronómico de los ejemplares (diámetro y altura), los fertilizantes se comportaron de forma distinta. BIOSOLIDS no aumentó significativamente el diámetro de los árboles, algo que sí hizo el fertilizante MUD. La variación de este diámetro fue muy similar para todos los clones con la salvedad de que el clon I-214 presentó valores medios inferiores al resto. Este aumento medio de diámetro (en torno a 3 cm) están en línea con los resultados obtenidos por otros Broeckx *et al.* (2012); siendo estos mayores a los obtenidos por otros estudios en los que no se aplicó ningún fertilizante (Swamy *et al.*, 2006; Lamerre *et al.*, 2015). Así mismo, la fertilización hizo que la altura de los árboles aumentara con respecto a las

parcelas control con resultados muy similares a los obtenidos por Lafleur *et al.* (2012), siendo ligeramente superiores para el fertilizante UNAL y los clones AF-2 y UNAL.

- Propiedades como combustible de las muestras. El análisis elemental para todos los casos fue uniforme, no pudiéndose seleccionar una combinación como la más óptima. Algo idéntico ocurrió con el análisis inmediato, cuyos datos de materia volátil, cenizas y HHV fueron prácticamente análogos. Estos valores obtenidos están en consonancia con Carmona *et al.* (2015) para una gran selección de clones del género *Populus* analizados.
- La interpretación de los perfiles térmicos (TGA) permitió determinar 3 etapas de pérdidas de peso para las combustiones y 4 para la pirólisis.
 - Combustión: se identificaron tres etapas. (1) Pérdida de humedad, (2) desvolatilización en el rango de 500-600 K e (3) ignición del char a 640-760 K. Etapas coincidentes con las identificadas por Saidur y colaboradores (2011). Dichas etapas están relacionadas con la degradación térmica de los distintos componentes de la madera.
 - Pirólisis: se identificaron 4 etapas. (1) Deshidratación a 373 K, (2) pirólisis activa en el rango de 500-620 K, (3) pirolisis pasiva a 760 K y (4) pirólisis de alto rango a 900 K. Precisamente la identificación de esta última etapa fue la que diferenció esta publicación de las ya existentes para esta misma especie vegetal (Slopiecka *et al.*, 2012). Estas etapas están estrechamente relacionadas con la temperatura de liberación de la celulosa y lignina (Randriamanantena *et al.*, 2009).
- Parámetros cinéticos (energía de activación, E_a , y factor de frecuencia, k_0). El primero está relacionado con la energía necesaria para que comience una reacción química y el segundo con la velocidad de colisión de las moléculas. Se perseguirán reacciones que ocurran lo más rápido posible y con el menor gasto energético. En la combustión de los chopos, los valores medios de energía de activación fueron de 170 kJ/mol, valores similares a los de, por ejemplo, la biomasa de pino (Gil *et al.*, 2010). Además,

no existió una tendencia clara a la hora de seleccionar un tratamiento/clon para este proceso térmico. Por su parte, el rango de energía de activación para la pirólisis fue superior (280.64 - 361.18 kJ/mol); siendo, para este proceso pirolítico, el tratamiento BIOSOLIDS el que tuvo valores más bajos para las principales fases (pirólisis activa y pasiva).

- Recurriendo al empleo de índices térmicos, algo que se hizo para el caso de la pirólisis, estos son muy útiles a la hora de comparar de manera rápida nuestros resultados con lo obtenidos por otros autores (bien para otros procesos térmicos o para muestras de distinta naturaleza). Dentro de todos los índices y, a efectos comparativos, el *Pyrolysis characteristic index (P)*, puede ser comparado con el *combustion characteristic factor (CCF)*. Así, para la parte más representativa de los perfiles pirolíticos (la pirólisis activa), los valores obtenidos $(1.6 - 2.6 \cdot 10^{-7} \text{ %/min})^2/\text{K}^3$ son cercanos o superiores a $2 \cdot 10^{-7} \text{ (%/min)}^2/\text{K}^3$, lo que indica el buen comportamiento del chopo bajo proceso pirolítico (Jiříček *et al.*, 2012). Pese a todo, estos valores aún distan bastante de alcanzar valores como los reflejados por los combustibles fósiles (Wang *et al.*, 2009).

8.2. CULTIVO ENERGÉTICO DE CHLORELLA SOROKIANIA.

- Propiedades como combustible de la microalga. Dentro de la analítica de la muestra vale la pena destacar el alto contenido en volátiles de la muestra (76.1 %) así como el valor del poder calorífico superior (18.72 MJ/kg). Estos valores tan elevados para ambos parámetros son propios de materiales con alto contenido en lignina como, por ejemplo, los chopos que comprenden los otros dos artículos de la tesis (18-20 MJ/kg). El resto de los valores obtenidos para el resto de los parámetros está en concordancia con el resto de especies del género *Chlorella* (Rizzo *et al.*, 2013; López-González *et al.*, 2014).
- Perfiles térmicos. Al margen de la pérdida de peso relativa a la humedad, los perfiles analizados para las microalgas reflejaron, al igual que los resultados de otros autores (Chen *et al.*, 2011; Tang *et al.*, 2011), dos etapas de pérdidas de peso. Una primera fase

de desvolatilización que comenzaba a los 450 K y cuya finalización variaba en el rango de 720-775 K dependiendo de la rampa utilizada (las rampas más altas finalizaban a temperaturas mayores). Esta primera etapa presentó, a su vez, dos picos (sub-etapas) distintos. El segundo pico de esta etapa es más notorio cuando el cultivo se encuentra en semicontinuo. La segunda fase de pérdida de peso de *Chlorella sorokiniana* (639-950 K) está ligada a la descomposición del char. Fue una tendencia para todas las etapas el que cuanto mayor fuera la rampa, independientemente del día de cultivo, mayor fue el valor de DTG_{max}.

- Las diferentes rampas empleadas en este cultivo tuvieron un efecto sobre los perfiles térmicos y los índices térmicos. Aludiendo al *Combustion characteristic factor* (*S* o *CCF*), los vales obtenidos fueron superiores a los de otros género de microalga empleados en la literatura como *Scenedesmus almeriensis* y *Nannochloropsis gaditana* (López González, 2013).
- Así mismo, los días de cultivo 19 y 21 fueron los mayores valores de *S* reflejaron siendo estos mayores a medida que aumentábamos la rampa de calentamiento. Por lo tanto, puede afirmarse que es para estos últimos días de nuestro (19 y 21) el momento en el que el cultivo reflejó un mejor comportamiento térmico (mayores valores de índices térmicos, así como valores más elevados de DTG_{max}).

8.3. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Belhaj, D., Elloumi, N., Jerbi, B., Zouari, M., Abdallah, F. Ben, Ayadi, H. y Kallel, M. (2016) "Effects of sewage sludge fertilizer on heavy metal accumulation and consequent responses of sunflower (*Helianthus annuus*)", *Environmental Science and Pollution Research*, 23(20), pp. 20168-20177. doi:10.1007/s11356-016-7193-0.
- Broeckx, L. S., Verlinden, M. S. y Ceulemans, R. (2012) "Establishment and two-year growth of a bio-energy plantation with fast-growing *Populus* trees in Flanders (Belgium): Effects of genotype and former land use", *Biomass and Bioenergy*, 42, pp. 151-163. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.03.005.
- Carmona, R., Nuñez, T. y Alonso, M. F. (2015) "Biomass yield and quality of an energy dedicated crop of poplar (*Populus* spp.) clones in the Mediterranean zone of Chile", *Biomass and Bioenergy*. Pergamon, 74, pp. 96-102. doi:10.1016/J.BIOMBIOE.2015.01.004.
- Chen, C., Ma, X. y Liu, K. (2011) "Thermogravimetric analysis of microalgae combustion under different oxygen supply concentrations", *Applied Energy*, 88(9), pp. 3189-3196. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.03.003.
- Gil, M. V., Casal, D., Pevida, C., Pis, J. J. y Rubiera, F. (2010) "Thermal behaviour and kinetics of coal/biomass blends during co-combustion", *Bioresource technology*, 101(14), pp. 5601-5608. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.008.
- Jiříček, I., Rudasová, P. y Žemlová, T. (2012) "A thermogravimetric study of the behaviour of biomass blends during combustion", *Acta Polytechnica*, 52(3).
- Kchaou, R., Baccar, R., Bouzid, J. y Rejeb, S. (2018) "Agricultural use of sewage sludge under sub-humid Mediterranean conditions: effect on growth, yield, and metal content of a forage plant", *Arabian Journal of Geosciences*, 11(23), p. 746. doi:10.1007/s12517-018-4103-4.
- Lafleur, B., Thiffault, E., Paré, D., Camiré, C., Bernier-Cardou, M. y Masse, S. (2012) "Effects of hog manure application on the nutrition and growth of hybrid poplar (*Populus* spp.) and on soil solution chemistry in short-rotation woody crops", *Agriculture, ecosystems & environment*, 155, pp. 95-104. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.agee.2012.04.002.
- Lamerre, J., Schwarz, K.-U., Langhof, M., von Wühlisch, G. y Greef, J.-M. (2015) "Productivity of poplar short rotation coppice in an alley-cropping agroforestry system", *Agroforestry Systems*. Springer Netherlands, pp. 1-10. doi:10.1007/s10457-015-9825-7.
- López-González, D., Fernandez-Lopez, M., Valverde, J. L. y Sanchez-Silva, L. (2014) "Kinetic analysis and thermal characterization of the microalgae combustion process by thermal analysis coupled to mass spectrometry", *Applied Energy*, 114, pp. 227-237.
- López-Mosquera, M. ., Moirón, C. y Carral, E. (2000) "Use of dairy-industry sludge as fertiliser for grasslands in northwest Spain: heavy metal levels in the soil and plants", *Resources, Conservation and Recycling*. Elsevier, 30(2), pp. 95-109. doi:10.1016/S0921-3449(00)00058-6.
- López González, D. (2013) *Valorización de Biomasa de origen vegetal mediante procesos térmicos y termoquímicos.*, *Chemical engineering*. UCLM. Disponible en: [https://ruidera.uclm.es/xmlui/bitstream/handle/10578/3393/TESIS López González.pdf?sequence=1](https://ruidera.uclm.es/xmlui/bitstream/handle/10578/3393/TESIS_López_González.pdf?sequence=1).
- Randriamanantena, T., Razafindramisa, F. L., Ramanantsizehena, G., Bernes, A. y Lacabane, C. (2009) "Thermal behaviour of three woods of Madagascar by thermogravimetric analysis in inert atmosphere", en *Proceedings of the Fourth High-Energy Physics International Conference*.
- Rizzo, A. M., Prussi, M., Bettucci, L., Libelli, I. M. y Chiaramonti, D. (2013) "Characterization of microalga *Chlorella* as a fuel and its thermogravimetric behavior", *Applied Energy*, 102, pp. 24-31. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.08.039.
-

- Saidur, R., Abdelaziz, E. A., Demirbas, A., Hossain, M. S. y Mekhilef, S. (2011) "A review on biomass as a fuel for boilers", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(5), pp. 2262-2289. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2011.02.015>.
- Samaras, V., Tsadilas, C. D. y Stamatiadis, S. (2008) "Effects of Repeated Application of Municipal Sewage Sludge on Soil Fertility, Cotton Yield, and Nitrate Leaching", *Agronomy Journal*. American Society of Agronomy, 100(3), p. 477. doi:10.2134/agronj2007.0162.
- Slopiecka, K., Bartocci, P. y Fantozzi, F. (2012) "Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis", *Applied Energy*, 97, pp. 491-497. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.12.056>.
- Swamy, S. L., Mishra, A. y Puri, S. (2006) "Comparison of growth, biomass and nutrient distribution in five promising clones of *Populus deltoides* under an agrisilviculture system", *Bioresource technology*, 97(1), pp. 57-68. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2005.02.032>.
- Tang, Y., Ma, X. y Lai, Z. (2011) "Thermogravimetric analysis of the combustion of microalgae and microalgae blended with waste in N₂/O₂ and CO₂/O₂ atmospheres", *Bioresource technology*, 102(2), pp. 1879-1885. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.07.088>.
- Wang, C., Wang, F., Yang, Q. y Liang, R. (2009) "Thermogravimetric studies of the behavior of wheat straw with added coal during combustion", *Biomass and Bioenergy*. Pergamon, 33(1), pp. 50-56. doi:10.1016/J.BIOMBIOE.2008.04.013.

Capítulo 9



Conclusiones

9. Conclusiones.

Las conclusiones derivadas de los trabajos de investigación asociados a la presente tesis doctoral fueron:

9.1. RELATIVAS AL CULTIVO ENERGÉTICO DE CHOPO (COMBUSTIÓN)

- Con relación a las propiedades como combustible, los valores de HHV fueron muy similares, siendo los valores del clon I-214 ligeramente inferiores a los del resto.
- Los perfiles termogravimétricos denotaron para la combustión tres etapas de pérdida de peso: deshidratación (373 K), desvolatilización (500-600 K) e ignición del char (640-760 K).
- Los resultados termogravimétricos revelaron que, bajo la fertilización MUD, las fases de desvolatilización e ignición de los clones AF-8 y AF-2 acontecieron a temperaturas más bajas pero con intensidad similar a las del clon UNAL. Sin embargo, los parámetros cinéticos de energía de activación (E_a) y factor de frecuencia (k_0) no mostraron ninguna tendencia particular.
- La aplicación del fertilizante orgánico nombrado como MUD causó un incremento relativo en el volumen medio de la biomasa de los chopos; incremento especialmente evidente para los clones UNAL y AF-2.
- En su conjunto, para este estudio, fue el clon AF-2 junto con la fertilización MUD el que reflejó los resultados más favorables desde un punto de vista energético.

9.2. RELATIVAS AL CULTIVO DE CHOPO (PIRÓLISIS)

- Con relación a la analítica de las muestras, no se apreciaron diferencias en lo que los clones y tratamientos se refiere.
- Los perfiles DTG determinaron cuatro fases distintas: pérdida de humedad (373 K), pirólisis activa (500-620 K), pirólisis pasiva (760 K) y pirólisis de alto rango (900 K). La pirólisis activa presentó dos sub-etapas, siendo la segunda la más representativa del proceso. La combinación BIOSOLIDS-UNAL fue la que obtuvo mayores valores de pérdida de peso para esta fase.
- El tratamiento MUD reflejó un incremento en el volumen de biomasa para el primer año de tratamiento.

- La aplicación del fertilizante BIOSOLIDS estuvo relacionada con un menor gasto energético tanto para la fase activa como pasiva del proceso pirolítico tal y como se deduce de los menores valores de energía de activación.
- No existieron diferencias apreciables en lo que respecta a la velocidad de reacción de los distintos tratamientos/clones. Este hecho se pudo comprobar con la similitud cuantitativa del factor de frecuencia.
- Para el conjunto, el clon UNAL junto con el fertilizante BIOSOLIDS fue el que mostró el mejor comportamiento pirolítico.

9.3. RELATIVAS AL CULTIVO *CHLORELLA SOROKINIANA*.

- El análisis de las propiedades como combustible de la microalga deshidratada denotó valores de poder calorífico (HHV) similares a los de la biomasa del chopo y ligeramente superiores a los de la biomasa herbácea.
- Los perfiles térmicos de *Chlorella sorokiniana* denotaron tres etapas. Una primera relacionada con la pérdida de humedad (373 K), una segunda asociada con la descomposición de hidratos de carbono y proteínas y la rotura de cadenas de hidrocarburos de ácidos grasos (550-650 K) y, una tercera estrechamente relacionada con la combustión del char formado (850 K)
- En relación con el periodo de tiempo que reflejó el mejor comportamiento (mayores índices térmicos así como mayores valores de DTG_{max}), para prácticamente todos los casos, los días 19 y 21 fueron aquellos en los que tanto los índices térmicos como los perfiles TGA fueron mejores.

Capítulo 10

••

Conclusions

10. Conclusions.

The conclusions derived from the literature papers associated with the present doctoral thesis were:

10.1. RELATED TO POPLAR ENERGY CROP (COMBUSTION):

- Concerning the biomass fuel properties, HHV values were very close, those corresponding to I-214 being slightly lower than for the rest of the clones.
- Combustion thermal profiles showed three weight loss stages: moisture loss (373 K), devolatilization (500-600 K) and char ignition (640-760 K)
- Thermogravimetric results revealed that, under MUD fertilization, devolatilization and ignition of AF-8 and AF-2 occurred at lower relative temperatures but with similar intensity than for UNAL. However, the activation energy (E_a) and frequency factor (k_0) did not show any particular trend.
- The application MUD caused a relative increase of the average poplars biomass volume, which was especially evident for UNAL and AF-2.
- Overall, in this study, AF-2 clone under fertilization with MUD was the most favorable case from an energy crop point of view.

10.2. RELATED TO POPLAR ENERGY CROP (PYROLYSIS):

- According to biomass fuel properties, differences between the poplar clones or treatments studied in this work were not appreciable.
- DTG curves determined for poplar biomass samples showed five weight loss stages; namely, moisture loss (373 K), active pyrolysis (500-620 K), passive pyrolysis (500-620 K) and a high-rank pyrolysis phase (900 K). There were two sub-steps in the active phase; the second one was the most representative of the whole pyrolysis process and it was the combination BIOSOLIDS-UNAL the one that achieved higher lost weight values at this stage
- Under the MUD treatment, it was verified a remarkable increase of the biomass volume over the first year of treatment.

- Besides, the application of BIOSOLIDS treatment led to lower energy expenditure within the active and passive phases of the poplars pyrolysis as inferred by the lower activation energy values.
- Regarding the reactions speed (estimated by the frequency factor parameter), there were no appreciable differences between the different poplar clones or treatments.
- On the whole, the UNAL clone under BIOSOLIDS fertilization showed the most favorable pyrolytic behavior.

10.3. RELATED TO CHLORELLA SOROKINIANA ENERGY CROP.

- Fuel composition analysis denoted a microalgae HHV value quite similar to the same value for *Poplar* biomass and slightly higher values than the published for herbaceous biomass.
- *Chlorella sorokiniana* thermal decomposition denoted three stages. The first one related to the moisture loss (373 K), one second associated with the carbohydrates and proteins decomposition as well as a break-down of hydrocarbon chains of fatty acids (550-650 K) and the third and last step closely related with the combustion of the formed char (850 K).
- In relation with the period of time which reflected a better performance (higher thermal indexes as well as higher DTG_{max} values), for virtually all cases, days 19 and 21 were the ones in which both thermal index as TGA values were better.

