

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE COSTA RICA

VICERRECTORÍA DE INVESTIGACIÓN Y EXTENSIÓN

DIRECCIÓN DE PROYECTOS

ESCUELA DE INGENIERÍA FORESTAL

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INNOVACION FORESTAL

INFORME FINAL DE PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

**TORREFACCIÓN DEL ASERRÍN DE CINCO TIPOS DE MADERAS DE COSTA RICA PARA
AUMENTAR EL CONTENIDO ENERGÉTICO
(DOCUMENTO I)**

INVESTIGADORES:

*Roger Moya R, Ph.D.
Cynthia Salas G, M.Eng.
Jaime Quesada K, Ph.D.
Ana Rodríguez Z, Lic.
Johanna Gaitán A, MSc.
Allen Puente U, MSc.
Jose Vega B.*

Febrero, 2017

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
2. RESUMEN	3
3. PALABRAS CLAVE.....	4
4. INTRODUCCIÓN.....	4
5. MARCO TEÓRICO	6
6. Artículos científicos:	8
Objetivo específico 1: Establecer las condiciones de temperatura, tiempo y presión de la torrefacción de las 5 especies de plantación por medio de análisis termogravimétrico (TGA).	8
Objetivo específico 2: Establecer el cambio energético, químico y físico de las 5 especies de plantación antes y después de la torrefacción	42
Objetivo específico 3: Fabricar y evaluar las características de los pellet producidos con la biomasa torrefactada de las 5 especies de plantación forestal.....	76
7. BIBLIOGRAFÍA.....	107

TORREFACCION DEL ASERRIN DE CINCO TIPOS DE MADERAS DE COSTA RICA PARA AUMENTAR EL CONTENIDO ENERGETICO

Código: 1401057

1. Autores:

- 1.1. Ing. Roger Moya R, Ph.D. (Coordinador).
- 1.2. Ing. Cynthia Salas G, M. Eng.
- 1.3. Ing. Jaime Quesada k, Ph.D.
- 1.4. Ing. Ana Rodriguez Z, Lic
- 1.5. Ing. Johanna Gaitan A, MSc.
- 1.6. Ing. Allen Puente U, MSc.
- 1.7. Ing. Jose vega B,

2. RESUMEN

La torrefacción de biomasa consiste en someter el material a temperaturas que varían entre 200°C a 300°C, en ausencia de oxígeno por periodos que varían de 5 a 35 minutos. Durante esas condiciones la biomasa pierde una serie de sustancias volátiles y aumenta su poder energético. Su poder calórico puede alcanzar hasta 23 MJ/kg, a diferencia de la biomasa sin torrefactar que su contenido energético, es de aproximadamente 18,5 MJ/kg. Además de este aumento en el contenido energético, la torrefacción permite que los productos fabricados tengan una mayor resistencia mecánica, soporte la manipulación y tenga resistencia a la humedad, a diferencia de la biomasa sin este proceso, ya que es afectada por estas condiciones. Es por ello que el presente proyecto desarrolla la base de conocimiento para aplicar el proceso de torrefacción a biomasa a 5 especies de madera de Costa Rica, específicamente maderas utilizadas en la forestación comercial (*Cupressus lusitanica*, *Dipteryx panamensis*, *Gmelina arborea*, *Tectona grandis* y *Vochysia ferruginea*). Primeramente se analizó el proceso de torrefacción de biomasa con el análisis termogravimétrico (TGA) para establecer cuáles son las condiciones de temperatura y tiempo para llevar el proceso de torrefacción en cada especie de madera. En esta etapa la biomasa se caracterizó desde su composición química hasta su composición física. En una segunda etapa se aplicó la torrefacción en un modelo de reactor de una capacidad que permita obtener material para fabricar pellets, aproximadamente 3 kg, en esta fueron probadas las condiciones anteriormente establecidas. Finalmente se construyeron los pellets de la biomasa torrefactada y se caracterizaron con la aplicación de pruebas comunes para este producto.

Abstract

Biomass torrefaction involves subjecting the material to temperatures ranging from 200°C to 300°C, in the absence of oxygen for periods ranging from 5 to 35 minutes. During these conditions the biomass loses a number of volatile substances and increases its energy power, in some cases up to 23 MJ / kg, is approximately 18,5 MJ / kg. In addition to this increase in energy content, torrefaction allows the products manufactured to have a greater mechanical resistance, support the manipulation and has resistance to humidity, unlike the biomass without this process, since it is affected by these conditions. This is why the present project develops the knowledge base to apply the roasting process to biomass. Specifically, 5 species of wood used in the commercial forestation of Costa Rica (*Cupressus lusitanica*, *Dipteryx panamensis*, *Gmelina arborea*, *Tectona grandis* and *Vochysia ferruginea*). In this process the torrefied biomass was first analyzed with thermogravimetric analysis (TGA) to establish the temperature and time conditions for the roasting process in each wood species. At this stage the biomass was characterized, chemically and physically. In a second step the torrefaction was applied in a reactor model of a capacity to obtain material to make pellets, approximately 3 kg. Finally the torrefied biomass pellets were constructed and characterized by the application of common tests for this product.

3. PALABRAS CLAVE

Biomasa, torrefacción, densificación, especies tropicales

Key words: biomass, torrefaction, densification, tropical species

4. INTRODUCCIÓN

La utilización de energía a nivel masivo, en los últimos años se ha convertido en un fenómeno de globalización a nivel mundial (Fournel et al., 2015), siendo el consumo de combustibles fósiles la principal fuente de obtención, no obstante esta fuente de energía presenta un alto precio para obtenerla, sin dejar de lado la problemática ambiental que encierra el proceso (Poddar et al., 2014). Esto ha provocado que se estudien y se investiguen nuevas formas de obtención de energía, lo que ha fomentado la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías sostenibles que provengan de materias primas renovables (Kullander, 2009). Entre estas se puede considerar la biomasa, ya que es un producto limpio y renovable (Tenorio et al. 2014).

La biomasa lignocelulósica es una de las fuente renovable con la mayor capacidad para generar energía renovable, y puede ser obtenida de residuos de diferentes industrias agrícolas y forestales (Bahng et al., 2009, Gokcol et al., 2009).

En el caso de Costa Rica, un país de clima tropical, se da positivamente la adaptación de plantaciones forestales de diferentes especies tanto nativas como exóticas (Moya, 2004). Entre estas se puede mencionar la *Cupressus lusitanica*, *Dipteryx panamensis*, *Gmelina arborea*, *Tectona grandis* y *Vochysia ferruginea*, que son consideradas importantes para el sector forestal tanto por la calidad de su madera como por la adaptación a diferentes

ecosistemas (Petit & Montagnini, 2004). Sin embargo para la producción de bioenergía existen pocos estudios que muestren su potencial energético o la posibilidad de aumentar este potencial (Tenorio & Moya, 2012).

La biomasa de las especies maderables o bien la biomasa de cultivos agrícolas presenta características no favorables en relación a sus procesos o características, entre los que se destaca sus altos contenidos de humedad, naturaleza higroscópica y densidades bajas (Chen et al., 2014) y se compara contra otros combustibles fósiles esta su bajo poder calórico (Castellano et al., 2015). Por esta razón es que se han implementado diferentes procesos para mejorar las condiciones naturales de la biomasa y específicamente aumento de su capacidad calórica.

Uno de estos tratamientos para mejorar las condiciones de la biomasa es la torrefacción (Chen et al., 2014), la cual mejora las características físicas como la absorción de humedad, químicas y calóricas del material lignocelulósico (Wu et al., 2011). En este proceso se incrementa la temperatura lentamente hasta un rango entre 200 y 300 °C en ausencia de oxígeno, para evitar que el material biomásico arda debido a la inflamabilidad del oxígeno (Van der Stelt et al., 2011).

Así mismo, otro método, para mejorar los procesos de la biomasa, pero orientado al transporte es la densificación de la biomasa, a partir de la fabricación de pellets o briquetas (Chen et al., 2014; Du et al., 2014). En estos productos se densifica la biomasa por medio de un proceso mecánico en el que aplica presión, aplastando la estructura celular de la madera e incrementando su densidad (Stelte et al., 2011). En estos productos se mejora considerablemente la densidad energética, disminuye el contenido de humedad y el porcentaje de cenizas, disminuye los costos de transporte y almacenamiento (Filbakk et al., 2011).

Pese a todas las características positivas de densificar la biomasa en forma de pellets, estos cuentan con ciertas condiciones no favorables. Entre ellas destaca su baja resistencia mecánica y de compactación de los mismos, lo que provoca problemas en la manipulación y durabilidad (Kaliyan & Morey 2009). Lee (2013), menciona que la calidad de los pellets depende de la eficacia de los enlaces que ocurren a la hora de la compactación del material. Además de los altos costos de fabricación y el hecho que no son competentes con los combustibles fósiles (Mobini et al., 2014).

Recientemente, se han combinado las dos anteriores técnicas (torrefacción y compactación) para mejorar el desempeño y proceso de la biomasa (Li et al., 2012). Por ejemplo se ha demostrado que la fabricación de pellets con biomasa torrefactada disminuye la absorción de humedad de estos (Li et al., 2012). Sin embargo, los pellet con biomasa torrefactada presentan una mayor dificultad de compresión, por lo que es necesario un mayor consumo de energía para la elaboración de los mismos (Wang et al., 2013). También se puede presenciar densidades y fuerzas mecánicas menores en comparación con aquellos elaborados de biomasa no tratada (Li et al., 2012).

Para evaluar la calidad de los pellets se han utilizado distintas técnicas que proporcionen información de la estructura interna de estos. Entre estas se encuentra los rayos x, los cuales pueden evaluar el material al instante (Kotwaliwale et al., 2014, Tenorio et al., 2015). Con esta técnica se puede realizar una micro tomografía de rayos x, la cual determina la distribución espacial de fases de distintos sólidos o estructuras (Bhuiyan et al., 2013). Se

logra también determinar la presencia de fisuras e irregularidades en el material, al igual que se puede comprobar la resistencia mecánica de los mismos (Tenorio et al., 2014).

5. MARCO TEÓRICO

Se acepta que el desarrollo de las energías renovables hoy en día juega un papel crucial en la reducción del consumo de combustibles fósiles, el efecto invernadero y la contaminación del medio ambiente (Chen, et al., 2011). En los últimos años, con los problemas asociados al ambiente y al calentamiento global, se han desarrollado formas novedosas de utilizar los residuos de la madera, y en especial aquellos que son producto de los procesos de transformación industrial de ésta (Shuit et al., 2009), utilizando estos residuos como fuente de energía.

La bioenergía es un recurso muy importante utilizado a nivel mundial, ésta se ha usado de forma extensiva tanto en países en vías de desarrollo como en países desarrollados. De acuerdo con las estadísticas de la Agencia Internacional de Energía, la biomasa y los desechos biomásicos representan alrededor del 10% de la demanda energética alrededor del mundo (Chen, et al., 2010). No obstante, a pesar de su gran utilización, la biomasa es un material muy heterogéneo, lo que repercute en la variabilidad de sus propiedades (Phanphanich et al., 2010).

En el caso de Costa Rica, la generación de residuos lignocelulósicos se ha convertido en un problema importante (Ulloa et al., 2004). Según Barrantes y Castro (2009) la Industria forestal costarricense produce cerca de 500.000 m³ de residuos. Además, en el caso de Costa Rica y otros países, el uso de estos residuos resulta innovador como fuentes de energía.

La biomasa es un material muy heterogéneo, lo que repercute en la variabilidad de sus propiedades físicas. Phanphanich, et al., (2010). Se caracteriza por su bajo poder calórico, su alto contenido de humedad y su naturaleza higroscópica. Además, la densidad energética obtenida de la biomasa se convierte en uno de sus principales problemas en temas de transporte eficiente y económico del material, manejo, almacenamiento y conversión en productos bioenergéticos. Phanphanich, et al. (2010). Se reporta que la biomasa, en su forma original, tiene una gran variedad en sus contenidos de humedad, el tamaño de las partículas es irregular (100- 10 mm) y presenta una densidad aparente baja (60-100 kg m³) (Mani, 2005; Mani et al., 2006; Sokhansanj et al., 2009).

Para la producción de energía a partir de biomasa se utiliza una variedad de métodos, entre ellos, métodos físicos, térmicos, químicos y biológicos. (Chen, et al., 2011)

La combustión de la biomasa y la co-combustión de este material con otros como el carbón, es difícil debido al desequilibrio existente entre las densidades de la energía del carbón y la de la biomasa, lo que provoca baja velocidad de combustión y baja temperatura de la llama que se genera, produciendo una ineficiencia térmica (Hughes and Tillman, 1998; Tillman, 2000). Además, la gasificación de la biomasa de baja calidad produce también un gas pobre con alta concentración de alquitrán. Esto unido a la naturaleza higroscópica del material hace que para mejorar su calidad y aumentar su eficiencia energética se requiera de tratamientos previos Phanphanich, et al., 2010).

Un pre-tratamiento que permite corregir los problemas que presenta la biomasa es lo que se conoce como torrefacción. La torrefacción consiste en un pre-tratamiento térmico que aplicado a la biomasa de baja calidad, la convierte en un material de alta densidad energética, con características físicas y químicas consistentes y uniformes (Phanphanich, et al. 2010). En este proceso básicamente se logra:

- Aumentar la densidad energética de la biomasa.
- Disminuir los materiales volátiles de la biomasa
- Mejora el comportamiento de la biomasa al manipuleo
- Y aumenta la resistencia a la humedad

La torrefacción es un proceso en donde la biomasa es calentada lentamente en atmósfera inerte y a una temperatura máxima de 300°C (Fonseca et al., 1998). Lo primero que sucede cuando la biomasa se calienta, es el secado del material además, el calentamiento remueve nuevas cantidades de agua producto de reacciones químicas a través del proceso de termocondensación. Luego de los 180 y hasta los 270 °C ocurre una reacción exotérmica y luego se degrada la hemicelulosa (Chen, et al., 2011). En consecuencia la biomasa comienza a tostarse, desprende humedad, CO₂ y grandes cantidades de ácido acético con algunos fenoles. Varios estudios de torrefacción de biomasa han sido llevados a cabo. Por ejemplo, Arias et al. (2008) estudiaron el impacto de la torrefacción en biomasa proveniente de madera utilizada en los sistemas de pulverizado, en este estudio se encontró que luego de la torrefacción de una especie como el eucalipto a 240 °C durante 30 min, las características de la biomasa se mejoraron. Además, encontró que hubo un aumento de cerca del 90% en el poder calórico con respecto a la biomasa sin torrefactar (Chen, et al., 2010)


Aunque el proceso de torrefacción es conocido en algunas otras regiones, en especial en países donde existe mayor cultura en la utilización de biomasa como fuente energética, en Costa Rica se conoce poco acerca de este proceso y su aplicación en las especies que tienen en la actualidad uso energético. En consecuencia el presente estudio tiene como objetivo torrefaccionar 5 especies de reforestación (*Cupressus lusitanica*, *Dipteryx panamensis*, *Gmelina arborea*, *Tectona grandis* y *Vochysia ferruginea*) que permitan evaluar el aumento en el contenido energético de estos residuos.

6. Artículos científicos:

Objetivo específico 1: Establecer las condiciones de temperatura, tiempo y presión de la torrefacción de las 5 especies de plantación por medio de análisis termogravimétrico (TGA).

- **Artículo Científico 1**


Thermochemica Acta 647 (2017) 36–46




Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Thermochemica Acta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/tca



Thermogravimetric and devolatilisation analysis for five plantation species: Effect of extractives, ash compositions, chemical compositions and energy parameters 

Roger Moya^{a,*}, Ana Rodríguez-Zúñiga^a, Allen Puente-Urbina^b

^a Instituto Tecnológico de Costa Rica, Escuela de Ingeniería Forestal, P.O. Box: 159-7050 Cartago, Costa Rica
^b Centro de Investigación y de Servicios Químicos y Microbiológicos (CEQIMATEC), Escuela de Química, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago 159-7050, Costa Rica

ARTICLE INFO

Article history:
 Received 4 September 2016
 Received in revised form 3 November 2016
 Accepted 20 November 2016
 Available online 23 November 2016

Keywords:
 TGA
 Cellulose
 Hemicellulose
 Ash composition
 Chemical properties
 Extractives

ABSTRACT

Woody biomasses from five fast-growth plantations of Costa Rica were evaluated in relation to thermal degradation characteristics and devolatilisation rate (D_{rate}) using thermogravimetric analysis (TGA). The relationship between TGA parameters and D_{rate} with content of cellulose, lignin and extractives were established. The results indicate that during degradation, the five woody biomass types (*Cupressus lusitanica*, *Dipterix panamensis*, *Gmelina arborea*, *Tectona grandis* and *Vochysia ferruginea*) show different temperatures and residual mass, as well as different D_{rate} of the polymers conforming them, indicating that each biomass type has unique pyrolysis characteristics. The difference in these parameters is influenced by extractives content, and a little effect is presented due to lignin content, cellulose content and ash composition. A greater amount of extractives decreases the degradation temperatures of the different biomass components, although the residual mass was scarcely affected and if so, a positive correlation was presented. Extractives also affected the D_{rate} more significantly than cellulose, lignin and macro- or micro-nutrients contents. Moreover, the D_{rate} of cellulose was more affected by the extractives content than was D_{rate} of hemicellulose, indicating a higher degree of association of extractives with cellulose than hemicellulose. In this concern, the higher the amount of extractives, the lower the D_{rate} of cellulose.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The use of biomass for energy generation purposes has gained major importance in recent years [1], which helps to face some issues currently present in society, such as the decrease in global fossil fuel reserves and a considerable increase of pollution in the environment due to decades of exploitation of those energy sources [2]. However, biomass presents a series of characteristics that make its direct use as an energy source difficult. Among these are highlighted the moisture content, hygroscopic nature, low energy density, low bulk density and difficulties for storage [3,4].

Thermogravimetric analysis has been employed for the study of various thermochemical processes in biomass, as it enables determination of the different devolatilisation stages of various biomass components [5–7]. In general, 4 stages appear for biomass in absence of oxygen: 1) material warming and release of free mois-

ture and loosely bound water; 2) dehydration of the material and release of gases of low molecular weight; 3) degradation of bigger molecules into carbon and both condensable and non-condensable gases; 4) cracking of volatiles into carbon and non-condensable gases [8]. However, the specific changes that a biomass undergoes depend on the characteristics of the thermal process applied. For example, torrefaction presents low-temperature conditions that allow mainly the release of water and low-molecular-weight substances. Degradation of other components is presented, significantly for hemicellulose and in a lower extent for cellulose and lignin. On the other hand, processes with more severe temperature conditions such as gasification and pyrolysis, allow the decomposition of large molecules present in the biomass in a higher degree [9–11].

Woody biomass presents adequate conditions (low initial moisture content and ash content) for its use as an energy source [12]. This energy source can have various origins: energy plantations, harvest residues and wood processing residues [7,13–15]. In the case of tropical woody species, either from plantations or from nat-

* Corresponding author.
 E-mail addresses: rmoya@itcr.ac.cr, rmoya@costarricense.cr (R. Moya).

Nomenclature

T_i	Temperature at the beginning of degradation
W_{T_i}	Residual mass at T_i
$T_{\text{onset}(hc)}$	Temperature at the onset of hemicellulose degradation
$W_{T_{\text{onset}(hc)}}$	Residual mass at temperature for the onset of hemicellulose degradation
T_{sh}	Temperature corresponding to deflection point before maximum degradation of hemicellulose
$W_{T_{sh}}$	Residual mass at deflection point before maximum degradation
$T_{\text{offset}(hc)}$	Temperature for offset of hemicellulose degradation (and onset of lignin tail degradation)
$W_{T_{\text{offset}(hc)}}$	Residual mass at temperature for the offset of hemicellulose degradation (and the onset of lignin tail degradation)
$T_{\text{onset}(c)}$	Temperature for the onset of cellulose degradation
$W_{T_{\text{onset}(c)}}$	Residual mass at temperature for the onset of cellulose degradation
T_m	Temperature corresponding to maximum rate of mass loss
W_{T_m}	Residual mass at the maximum rate of mass loss
$T_{\text{offset}(c)}$	Temperature for the offset of cellulose degradation
$W_{T_{\text{offset}(c)}}$	Residual mass at temperature for the offset of cellulose degradation
T_f	Temperature corresponding to the ending of degradation
W_{T_f}	Residual mass at T_f
HW	Extractives in hot water
CW	Extractives in cold water
CH_2Cl_2	Extractives in dichloromethane
Et-To	Extractives in ethanol-toluene solution
NaOH	Extractives in sodium hydroxide
D_{hc}	Devolatilisation rate of hemicellulose
D_c	Devolatilisation rate of cellulose

ural forests, there are less studies therefore the knowledge about them is scarce [16,17].

Studies on the thermodynamic behaviour of tropical plantation species illustrated their great variability regarding their characteristics [7]. These authors studied ten species and found that three of them showed good thermal stability with poorly defined stages of pyrolysis, which makes them less appropriate for combustion. Other three species possessed lower thermal stability but well-defined pyrolysis stages, making them more suitable for combustion processes where heat generation is needed. Finally, four species were catalogued as having acceptable combustion properties, offering various easily identifiable combustion parameters along with moderate thermal stability. Likewise, this study found that the parameters derived from the thermogravimetric analysis (TGA) curves (i.e. different temperatures and residual mass from polymer degradation) were correlated to the carbon and nitrogen percentage, cellulose content and amount of extractives in hot water.

One important parameter that can be derived from the TGA curves is the devolatilisation rate (D_{rate}), of major importance in many processes wherein biomass is used [18,19]. Knowledge of the yields and composition of the main D_{rate} as a function of process conditions is crucial for the development and optimisation of industrial thermal conversion applications. However, few studies detail the devolatilisation process of the different components of woody biomass [6] from tropical species, although its use as energy source is becoming more intensive in present times [7].

The objective of the present work is to conduct the thermogravimetric and devolatilisation analysis of woody biomasses from five fast-growth species (*Cupressus lusitanica*, *Dipterix panamensis*, *Gmelina arborea*, *Tectona grandis* and *Vochysia ferruginea*). In addition, the effects of extractives, ash composition, chemical compositions and energy parameters on the values derived from the TGA and derivative thermogravimetry (DTG) curves are determined. Such information can be of vital importance to study the degradation of those woods, and an asset for use in applications in other thermochemical processes using this type of feedstocks.

2. Methodology

2.1. Material used and sampling

Five fast-growth plantation species from Costa Rica were analysed. Data on age of the plantations (range from 6 to 18 years), their density and dasometric conditions are shown in Table 1. Three trees with diameters close to the average diameter in each plantation were selected. Selected trees had good shape and were free of damage caused by insects or fungi. 30 cm cross-sections were cut from diameter of breaks height of each tree and then painted at the ends to prevent loss of moisture. All sections was chipped and after the chips were milled.

2.2. Sample extraction

Thermogravimetric analyses were carried out on granulate materials consisting of sawdust extracted from cross-sections taken from trees. In every test, the corresponding sawdust was screened with 0.25 mm and 0.42 mm meshes (40–60 meshes, respectively) and the material resulting from these two types of meshes was used for the thermogravimetric analysis. In this analysis, each biomass was analysed thrice. All samples were kept at 7% moisture content. The granulate materials were placed in a desiccator containing a saturated aqueous solution of magnesium nitrate [$Mg(NO_3)_2$] at 22 °C (7% equilibrium moisture content); each dust was weighed on a weekly basis until they reached constant weight.

2.3. Determination of chemical composition

Lignin and cellulose proportions, as well as the Carbon (C) and Nitrogen (N) percentages and C/N relation were determined. The method used for quantification of lignin was TAPPI T222 om-02 [20] and for cellulose determination the procedure followed was the one followed by Seifert [21]. Three samples in triplicate were used for each type of chemical determination. The Vario Macro Cube Elementar Analysensysteme was the tool used for determination of the C and N percentages and the C/N relation. To determine the ash content, 5 randomly selected 2 g pellet samples were used and the ASTM 1102-84 standard procedure was followed.

2.4. Extractives in various solvents

Extractives were determined in hot water (HW) and cold water (CW) in accordance with the ASTM D-1110-84 standard [22]; in sodium hydroxide (NaOH) following ASTM D-1109-84 standard [23]; in an ethanol-toluene solution according to ASTM D-1107-96 standard [24]; and in dichloromethane (CH_2Cl_2) using ASTM D-1108-96 standard [25]. Tests were performed thrice per type of extractive.

2.5. Thermogravimetric analysis (TGA)

To obtain the degradation curve, TGA was carried out at atmospheric pressure in an inert ambient, using about 5 mg of sawdust

Table 1
Dasometric characteristics of the plantations used.

Species	Age (Years)	Density (trees/ha)	Total height (m)	Diameter at breast height (cm)	Specific gravity	Moisture content* (%)
<i>Cupressus lusitanica</i>	18	400	17.6	33.6	0.42	83.5
<i>Dipterix panamensis</i>	13	458	20.4	24.8	0.62	67.9
<i>Gmelina arborea</i>	6	1000	15.9	20.6	0.39	137.5
<i>Tectona grandis</i>	9	509	15.0	20.5	0.49	131.4
<i>Vochysia ferruginea</i>	10	641	21.8	23.1	0.26	188.7

* The moisture content is determined utilizing oven-dry basic.

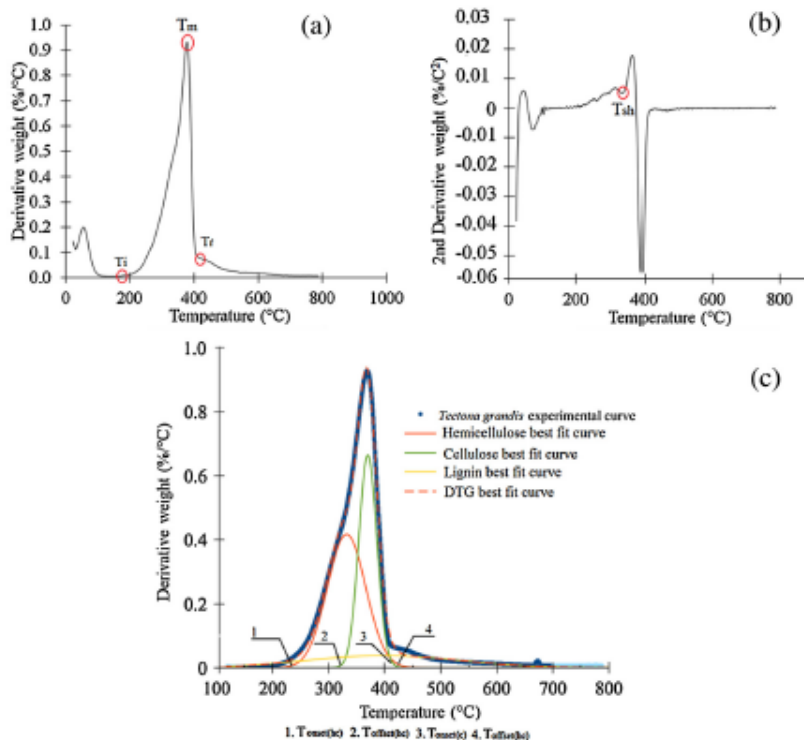


Fig. 1. DTG (a, c) and D^2TG (b) parameters for different the woody biomasses analysed.

of each species. Each species was analysed thrice. The heating speed was $20^\circ\text{C}/\text{min}$ in a nitrogen atmosphere (i.e. ultra high purity N_2 at $100\text{ ml}/\text{min}$), reaching a temperature of 800°C . A TA Instruments Thermogravimetric Analyser, model SDT Q600, was used. TGA provides values for loss of mass in relation to temperature, from which the DTG is obtained, and thus the position and temperature in which sample degradation takes place can be more clearly determined. The TGA, DTG and D^2TG curves were analysed using TA Instruments Universal Analysis 2000 software, and the values for the parameters represented in Fig. 1a and b were thus obtained: (i) temperature at the beginning of degradation (T_i) and percentage of residual mass at T_i (W_{Ti}); (ii) temperature corresponding to maximum degradation of hemicellulose (T_{sh}) and percentage of residual mass at T_{sh} (W_{Tsh}); (iii) temperature corresponding to maximum mass loss rate of cellulose (T_m) and percentage of residual mass at T_m (W_{Tm}); and (iv) temperature corresponding to the ending of degradation (T_f) and percentage of residual mass at T_f (W_{Tf}), corresponding to the points in which mass loss begins to stabilise as temperature increases.

Subsequently, various other parameters were obtained from the derivative thermogravimetry (DTG): (v) temperature at the beginning of hemicellulose degradation ($T_{\text{onset}(hc)}$) and residual mass at $T_{\text{onset}(hc)}$ ($W_{\text{Tonset}(hc)}$); (vi) temperature at the end of hemicellulose degradation ($T_{\text{offset}(hc)}$) and residual mass at $T_{\text{offset}(hc)}$ ($W_{\text{Toffset}(hc)}$); (vii) temperature at the beginning of cellulose degradation $T_{\text{onset}(c)}$ and residual mass at $T_{\text{onset}(c)}$ ($W_{\text{Tonset}(c)}$); (viii) temperature for the termination of cellulose degradation ($T_{\text{offset}(c)}$) and residual mass at $T_{\text{offset}(c)}$ ($W_{\text{Toffset}(c)}$). Fig. 1c shows the DTG curve representing the different types of temperature and residual mass. In this case, the MagicPilot 2.5.1 software was used to obtain the values mentioned above.

2.6. Devolatilisation variation

Several methods can be used for measuring the degree of devolatilisation of biomass [6,26]. According to Grønli et al. [6], the total volatiles released during the devolatilisation consists of mass fractions, whose dynamics are described by first-order kinetic

ics. In this case, the devolatilisation behaviour was evidenced only by the percentage of devolatilised mass relative to temperature and the subsequent analysis of the devolatilisation rate (D_{rate}) considering 3 important aspects in the degradation of biomass components: (i) maximum D_{rate} of hemicellulose; (ii) maximum D_{rate} of cellulose; and (iii) the ratio determined between maximum D_{rate} of hemicellulose and maximum D_{rate} of cellulose.

In order to determine the temperatures corresponding to the onset and offset of degradation of cellulose and hemicellulose, the Gaussian line-shape model provided by the fitting software was used (Eq. (1)) and it was equated to the model described by the Gaussian curve (Eq. (2)) to determine the variables in each case.

$$f(x) = ae^{-\frac{(x-b)^2}{2c^2}} \quad (1)$$

where a , b and c are real constants ($c > 0$).

$$f(x) = ae^{-\frac{\ln 2(x-x_0)^2}{2c^2}} \quad (2)$$

Therefore, considering a normal distribution and the value of c to be equal to standard deviation (σ), the temperatures associated to the onset and offset of the hemicellulose and cellulose degradation curves correspond to $x_0 \pm 3c$, considering that 99.7% of the population is found between these values. For this, the c variable is cleared by equating Eq. (1) and Eq. (2):

$$\frac{1}{2c^2} = -\frac{\ln(2)}{dx^2} \quad (3)$$

Therefore:

$$c = \frac{dx}{\sqrt{2\ln(2)}} \quad (4)$$

The T_{onset} and T_{offset} values for hemicellulose and cellulose are obtained by substituting the values given for x_0 and dx by the MagicPilot 2.5.1 software. Fig. 1c shows the line fit of the model to the experimental results of *Tectona grandis*. Similar fits were obtained for all samples.

2.7. Statistical analysis

For TGA variables and devolatilisation parameters, a descriptive analysis was developed (median, standard deviation, maximum and minimum values). In addition, compliance of variables with the precepts of normal distribution and homogeneity of variances was verified, as was the presence of outliers. The GLM procedure from SAS [27] was applied to estimate the significance of the species as the only source of variation of the model. The existence of significant differences among the averages of TGA variables was verified by means of the Tukey test ($P < 0.05$). Finally, a correlation analysis was carried out between dependent variables (TGA and devolatilisation parameters) and independent variables (ash content, macro- and micro-elements in ashes and percentages of C, N, cellulose and lignin, as well as extractives).

3. Results

3.1. Chemical characterisation

Table 2 shows the physical-chemical characteristics of the five species evaluated. The species with the highest cellulose and lignin content is *C. lusitanica*, while the species with the least cellulose content was *D. panamensis* and the one with the least lignin content was *V. ferruginea*. The rest of the species showed intermediate values between the species mentioned. The species showing higher ash content were *D. panamensis* and *T. grandis*, while the others showed values lower than 1%. Elemental-chemical analysis of the

ashes revealed that P, Mg and S were near 0% in all five species. Regarding calcium, *D. panamensis*, *G. arborea* and *T. grandis* showed values of about 0.16%, while *C. lusitanica* and *V. ferruginea* showed lower contents. *G. arborea* showed the highest potassium content in relation to the other four species, which showed a content of approximately 0.06%.

Observation of micro-nutrient content revealed that the highest Fe was from species *D. panamensis*. No significant variation was seen among the rest of the species. The Cu was different in all five species: *V. ferruginea* showed a higher amount, while *G. arborea* and *C. lusitanica* showed a lower content. The Zn in *G. arborea* was the highest among the species, followed by *D. panamensis* and *V. ferruginea* and lastly by *T. grandis* and *C. lusitanica*. *V. ferruginea* showed the highest Mn, followed by *D. panamensis*, while for the rest of the species the content was much lower, close to 0.26 mg/kg in average. *D. panamensis* and *T. grandis* showed the highest B, then *G. arborea* and *C. lusitanica*, whereas in *V. ferruginea* this element was not detected.

As for the evaluation of extractives content in various solvents, the species showing the higher quantity of extractives in NaOH at 1% was *V. ferruginea*, then *G. arborea* and *T. grandis*, while *D. panamensis* and *C. lusitanica* showed lower amounts in this solvent. The amount of extractives soluble in water (hot and cold) was higher in *V. ferruginea*, whereas *C. lusitanica* showed the lowest value. Regarding extractives soluble in CH_2Cl_2 , the species with the highest amount was *V. ferruginea*, *G. arborea* and *T. grandis*, while the rest of the species did not show significant differences. *V. ferruginea* again showed a higher percentage of extractives in an ethanol-toluene solution, while *G. arborea* showed the lowest amount in this solution (Table 2).

The lowest percentage of C appeared in *D. panamensis* and *G. arborea*, while the rest of the species did not show statistical differences among them in this evaluation. The percentage of N was greater in *C. lusitanica*, *V. ferruginea* and *D. panamensis*, while the other species were statistically equal as regards to this parameter (Table 2).

3.2. Thermogravimetric analysis (TGA and DTG)

The same pattern was observed in the TGA and the DTG with respect to the thermal degradation behaviour of all five species (Fig. 2a), although greater differences were observed in the degradation of the species through the DTG curve (Fig. 2b). Four important stages appeared in the DTG curve: the first inflexion appeared before 100 °C and extends up to 200 °C; in the second a peak with a slight inflexion can be observed between 290 °C and 330 °C, which was evident in *D. panamensis* in relation to the rest of the species; the third occurred between 340 °C and 380 °C; and the fourth appeared between 400 °C and 500 °C, where the mass loss rate was less in comparison to the other two degradations.

The various parameters obtained from the TGA and DTG curves for the onset of biomass degradation and, specifically, the different wood components (cellulose, hemicellulose and lignin) are shown in Tables 3 and 4. It was found that T_i of degradation varies from 200 °C to 209 °C, the values of T_i being statistically lower in *C. lusitanica* and *V. ferruginea* and, conversely, higher in *G. arborea* and *T. grandis* (Table 3). However, when residual mass was evaluated at this temperature (W_{T_i}), only *V. ferruginea* showed a statistically lower value in relation to the other species (Table 4).

As for the determination of temperatures associated to hemicellulose degradation, *D. panamensis* showed the statistically lowest value in $T_{onset(hc)}$, whereas the higher values appear in *G. arborea* and *C. lusitanica* (Table 3). However, no statistical difference among the species was observed in the values for $W_{T_{onset(hc)}}$ (Table 4). Meanwhile, in T_{sh} the statistically lowest temperature appeared in *V. ferruginea*, while *C. lusitanica* and *T. grandis* showed the sta-

Table 2
Physical-chemical composition of five fast-growth plantation species in Costa Rica.

	Properties	<i>Cupressus lusitanica</i>	<i>Dipterix panamensis</i>	<i>Gmelina arborea</i>	<i>Tectona grandis</i>	<i>Vochysia ferruginea</i>
Global composition	Cellulose (%)	64.7 ^A	49.9 ^C	55.6 ^B	54.4 ^B	50.9 ^C
	Lignin (%)	31.4 ^A	20.3 ^C	24.2 ^B	21.9 ^B	11.2 ^D
	Ash (%)	0.18 ^B	3.04 ^A	0.96 ^B	2.81 ^A	0.99 ^B
Elemental-chemical analysis of ash	P (%)	0.00 ^B	0.00 ^B	0.00 ^B	0.04 ^A	0.00 ^B
	Ca (%)	0.06 ^B	0.16 ^A	0.17 ^A	0.14 ^A	0.08 ^B
	Mg (%)	0.00 ^C	0.02 ^{BC}	0.02 ^{BC}	0.07 ^A	0.04 ^{AB}
	K (%)	0.02 ^B	0.09 ^B	0.38 ^A	0.05 ^B	0.07 ^B
	S (%)	0.01 ^A	0.01 ^A	0.00 ^B	0.01 ^A	0.01 ^A
	Fe (mg/kg)	36.67 ^B	316.67 ^A	15.85 ^B	0.33 ^B	19.67 ^B
	Cu (mg/kg)	0.67 ^C	6.00 ^B	2.03 ^{BC}	5.00 ^B	15.00 ^A
	Zn (mg/kg)	0.00 ^F	8.67 ^{AB}	10.26 ^A	2.00 ^{FC}	4.33 ^{ABC}
	Mn (mg/kg)	0.00 ^B	11.67 ^B	0.78 ^B	0.00 ^B	365.00 ^A
B (mg/kg)	1.67 ^B	3.00 ^A	1.82 ^B	2.67 ^A	0.00 ^C	
Extractives in:	NaOH (%)	11.84 ^D	19.48 ^C	26.13 ^{AB}	23.83 ^B	28.04 ^A
	Hot water (%)	8.01 ^C	10.62 ^B	7.81 ^C	7.22 ^C	17.88 ^A
	Cool water (%)	4.29 ^D	12.38 ^B	9.04 ^C	8.51 ^C	16.86 ^A
	CH ₂ Cl ₂ (%)	8.22 ^B	10.08 ^B	14.17 ^A	13.01 ^A	15.64 ^A
	Et-To (%)	2.21 ^C	9.30 ^B	0.82 ^C	1.18 ^C	15.20 ^A
Other elements	Carbon (%)	50.18 ^A	48.64 ^B	48.39 ^B	49.77 ^{AB}	49.32 ^{AB}
	Nitrogen (%)	0.27 ^A	0.24 ^A	0.20 ^B	0.20 ^B	0.27 ^A

Legend: Letters adjoined to averages indicate statistical differences at 95% among species for same parameter.

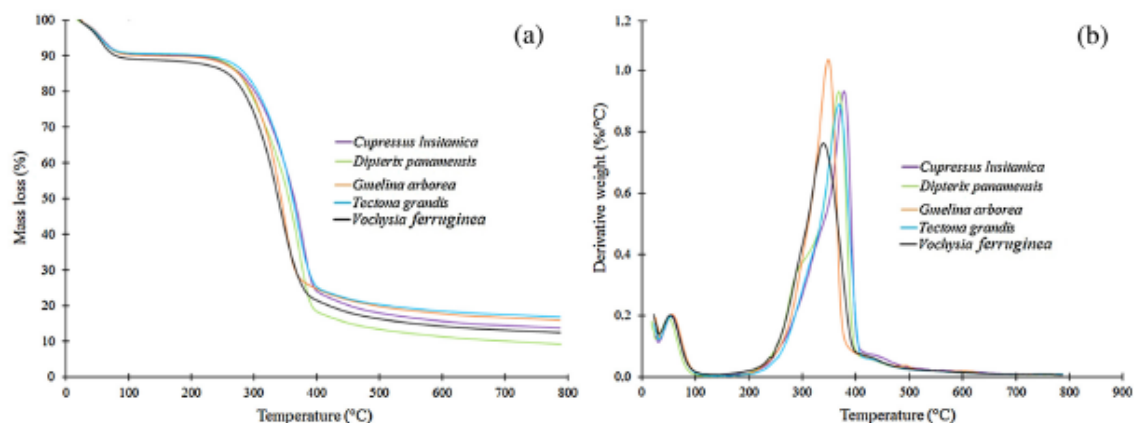


Fig. 2. TGA (a) and DTG (b) curves of woody biomasses from five fast-growth plantation species of Costa Rica.

Table 3
Results of TGA analysis carried out on five fast-growth plantation species in Costa Rica.

Species	T_i (°C)	$T_{max(hc)}$ (°C)	T_{sh} (°C)	$T_{off(hc)}$ (°C)	$T_{max(c)}$ (°C)	T_m (°C)	$T_{off(c)}$ (°C)	T_f (°C)	Residual mass (%)
<i>Cupressus lusitanica</i>	200 ^A	237 ^D	337 ^D	442 ^C	342 ^E	379 ^D	413 ^B	417 ^D	16.22 ^B
<i>Dipterix panamensis</i>	205 ^B	211 ^A	308 ^B	438 ^B	330 ^D	373 ^C	413 ^B	411 ^C	13.84 ^A
<i>Gmelina arborea</i>	207 ^{BC}	241 ^D	308 ^B	401 ^A	312 ^B	349 ^B	387 ^A	394 ^A	18.00 ^F
<i>Tectona grandis</i>	209 ^C	229 ^C	317 ^C	435 ^B	321 ^C	369 ^C	419 ^C	411 ^C	14.01 ^A
<i>Vochysia ferruginea</i>	201 ^A	218 ^B	304 ^A	405 ^A	286 ^A	342 ^A	413 ^B	406 ^B	15.37 ^B

Legend: Letters adjoined to averages indicate statistical differences at 95% among species for same parameter.

Table 4
Percentage of mass loss at different temperatures and residual mass of 5 fast-growth plantation species in Costa Rica, obtained by means of TGA.

Species	W_{10} (%)	$W_{T_{max(hc)}}$ (%)	$W_{T_{sh}}$ (%)	$W_{T_{off(hc)}}$ (%)	$W_{T_{max(c)}}$ (%)	W_{T_m} (%)	$W_{T_{off(c)}}$ (%)	W_{T_f} (%)
<i>Cupressus lusitanica</i>	90.23 ^B	89.54 ^A	67.31 ^A	23.04 ^B	64.99 ^A	39.30 ^{AB}	25.09 ^B	23.25 ^A
<i>Dipterix panamensis</i>	90.51 ^B	90.45 ^A	75.04 ^B	20.18 ^A	66.28 ^A	37.21 ^A	21.65 ^A	21.72 ^A
<i>Gmelina arborea</i>	90.34 ^B	89.36 ^A	76.34 ^B	27.72 ^C	74.22 ^B	45.43 ^C	28.89 ^F	26.72 ^B
<i>Tectona grandis</i>	90.45 ^B	89.94 ^A	75.57 ^B	20.17 ^A	73.76 ^B	41.62 ^B	21.12 ^A	21.76 ^A
<i>Vochysia ferruginea</i>	88.88 ^A	88.48 ^A	73.31 ^B	23.47 ^B	79.80 ^C	49.56 ^C	23.16 ^A	23.59 ^A

Legend: Letters adjoined to averages indicate statistical differences at 95% among species for same parameter.

tistically highest values (Table 3). Again, the value for $W_{T_{sh}}$ was statistically lower in *C. lusitanica* (Table 4). The $T_{offset(hc)}$ was statistically lower in *G. arborea* and *V. ferruginea*, whilst higher statistical values appeared in *C. lusitanica* (Table 3). As for $W_{T_{offset(hc)}}$, *D. panamensis* and *T. grandis* presented the statistically lowest value, followed by *C. lusitanica* and *V. ferruginea*, and finally, *G. arborea* had the highest value (Table 4).

Evaluation of the cellulose degradation showed that the lowest $T_{onset(c)}$ value came from *V. ferruginea*, while *C. lusitanica* yielded the statistically highest value (Table 3), as opposed to $W_{T_{onset(c)}}$ where *C. lusitanica*, together with *D. panamensis* showed the statistically lowest values and *V. ferruginea* showed the higher one (Table 4). As for maximum degradation of cellulose, the lowest T_m was observed in *V. ferruginea* and the greatest T_m was from *C. lusitanica* (Table 3), whereas *C. lusitanica* and *D. panamensis* showed the statistically lowest W_{T_m} value and *V. ferruginea* scored highest (Table 4). At the final point of degradation of cellulose, $T_{offset(c)}$ was lowest in *G. arborea* and highest in *T. grandis* (Table 3), but for $W_{T_{offset(c)}}$ *D. panamensis*, *T. grandis* and *V. ferruginea* were statistically lower and *G. arborea* was the highest (Table 4).

For the parameter T_f , the lowest value was observed in *G. arborea* and the highest one in *C. lusitanica* (Table 3), but for W_{T_f} , only *G. arborea* showed a statistically higher value (Table 4). In residual mass, *D. panamensis* and *T. grandis* were statistically equal and had the lowest values, followed by *C. lusitanica* and *V. ferruginea* (these two being statistically equal), and last, *G. arborea* had the highest residual mass (Table 3).

3.3. Devolatilisation rate of wood

The devolatilisation rate (D_{rate}) of the entire temperature range of hemicellulose and cellulose degradation for the five species studied is presented in Fig. 3. Below 200 °C, the devolatilisation rate was close to 0 mg/min; after this temperature the D_{rate} starts to increase and then, as temperature increases, a shoulder was observed between 275 °C and 310 °C with values of 6–9 mg/min, after which the maximum value was reached between 325 °C and 375 °C, with D_{rate} values between 15 and 21 mg/min. After this temperature, the D_{rate} value decreased rapidly to values below 1 mg/min. It was found that *G. arborea* and *V. ferruginea* reached their maximum D_{rate} values at temperatures of 349 °C and 342 °C, respectively (Table 3), while the other species (*C. lusitanica*, *D. panamensis* and *T. grandis*) showed the maximum values of D_{rate} at temperatures to 373 °C, 375 °C and 369 °C respectively (Table 3). Moreover, it was observed that the shoulder between temperatures of 275 °C and 310 °C was more pronounced in *D. panamensis*.

The D_{rate} values obtained from adjusting the temperature with dx/dt in order to determine the different values of this parameter for hemicellulose and cellulose, as well as the relation between both rates, are shown in Fig. 4. At its maximum value, hemicellulose varied from 7.68 mg/min to 9.54 mg/min in the 5 wood species, with the highest values for *C. lusitanica*, *G. arborea* and *V. ferruginea* showing no statistical differences (Fig. 4a). Meanwhile, *D. panamensis* and *T. grandis* were statistically equal for this parameter, and showed the lowest D_{rate} values. Regarding cellulose devolatilisation, it was found that the highest D_{rate} value showed variation from 15.50 mg/min to 19.88 mg/min in the five species studied: *G. arborea* showed the highest statistical value and *V. ferruginea* the lowest, while the other species showed an intermediate value (Fig. 4b). When establishing the relation between maximum D_{rate} of hemicellulose and cellulose, it was observed that *D. panamensis*, *G. arborea* and *T. grandis* show similar devolatilisation rates, between 0.41 mg/min and 0.45 mg/min, while *C. lusitanica* and *V. ferruginea* present the highest values (Fig. 4c).

3.4. Relationship between thermogravimetric-devolatilisation characteristics and chemical compositions, ash compositions and extractives

The correlation between chemical compositions (lignin, cellulose, C and N content) and the various parameters obtained from the thermogravimetric and devolatilisation analyses showed that the content of lignin was positively correlated to $T_{onset(hc)}$, T_{sh} , $T_{onset(c)}$ and T_m (Table 5), but concerning residual mass it was only negatively correlated to $W_{T_{onset(c)}}$ (Table 6). Cellulose content, meanwhile, was positively correlated to $T_{onset(hc)}$ and T_{sh} (Table 5), but concerning residual matter the relation was negative between cellulose and $W_{T_{sh}}$ (Table 6). The C and N were not related to any temperature studied nor to any residual mass (Table 5). Regarding residual mass, C did not present any relationship with any parameter from the TGA curve nor with any devolatilisation parameter, whereas N was negatively correlated to $W_{T_{onset(hc)}}$ and positively correlated with D_{rate} of hemicellulose (D_{hc}).

The ash content was not related to any thermogravimetric or devolatilisation parameters (Tables 5 and 6). Relative to micro- or macro-elements, P, Ca, Mg, Fe, Zn and B did not show correlation with any parameter from the thermogravimetric or devolatilisation curves (Tables 5 and 6). On the other hand, other elements contained in ash, such as K, S, Cu and Mn showed correlation to some parameters from the TGA or devolatilisation curves (Tables 5 and 6). K was negatively correlated to $T_{offset(c)}$ and T_f (Table 5). For S, the correlation to $T_{offset(c)}$ and T_f was positive (Table 5), but the correlation with $W_{T_{offset(hc)}}$ and $W_{T_{offset(c)}}$ was negative (Table 6). Cu was negatively correlated to $T_{onset(c)}$ (Table 5) and D_{rate} of cellulose (D_c) (Table 6). Lastly, the macro-element correlated the most was Mn, negatively correlated to $T_{onset(c)}$, T_m , W_{T_f} and D_{rate} of cellulose (Tables 5 and 6).

Extractives in various solvents showed the greatest correlation with the various thermogravimetric or devolatilisation parameters, mainly with the different temperatures (Table 5) and to a lesser extent with parameters relating to residual mass (Table 6). In all cases it could be observed that extractives, as determined in the TGA curves, affect temperatures negatively (Table 5), whereas they affect the residual mass positively (Table 6). Regarding extractives in HW, these were negatively correlated to $T_{onset(hc)}$, $T_{onset(c)}$ and D_c . Meanwhile, extractives in CW were negatively correlated to $T_{onset(hc)}$, T_{sh} , $T_{offset(hc)}$, $T_{onset(c)}$, T_m and D_c , while these extractives were positively correlated to $W_{T_{onset(c)}}$ (Tables 5 and 6). Extractives in CH_2Cl_2 and those in an ethanol-toluene solution showed negative correlations to $T_{offset(hc)}$ and D_c . Finally, extractives in NaOH were negatively correlated to T_{sh} , $T_{offset(hc)}$, $T_{onset(c)}$, T_m and T_f (Table 5) and positively correlated to $W_{T_{sh}}$ and $W_{T_{onset(c)}}$ (Table 6).

4. Discussion

4.1. Chemical properties and extractives

As was to be expected, the species studied presented differences in their chemical properties and amount of extractives (Table 2). According to some studies these variations among species occur due to the age of the trees, the section of the tree, the type of soil, climate and type of sampling performed [15,28]. Regarding cellulose, lignin and ash content, again results reflect the difference between softwood and hardwood species [29]. In this study, the only softwood species (*C. lusitanica*) showed the highest value in the cellulose and lignin contents (Table 2). The variability that occurs in tropical woods is evident in the hardwood species analysed, in which a wide range of variation among them regarding the amount of polysaccharides present in the cellulose and hemicellulose was observed [7,15,29,30]. High ash content was related to high mineral

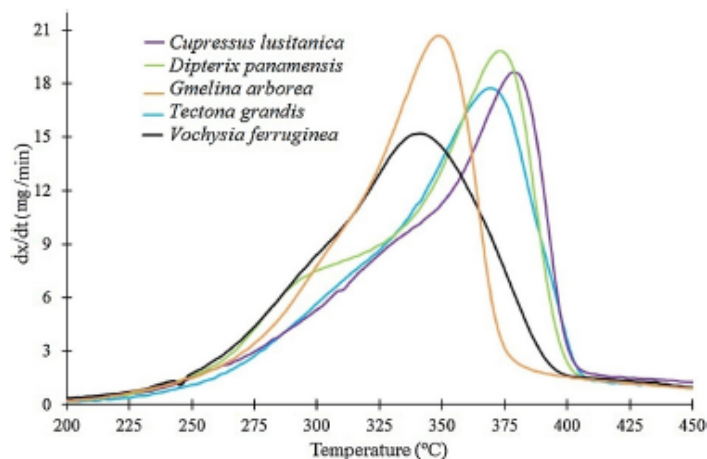


Fig. 3. Devolatilisation rates of woody biomasses from five fast-growth plantation species of Costa Rica.

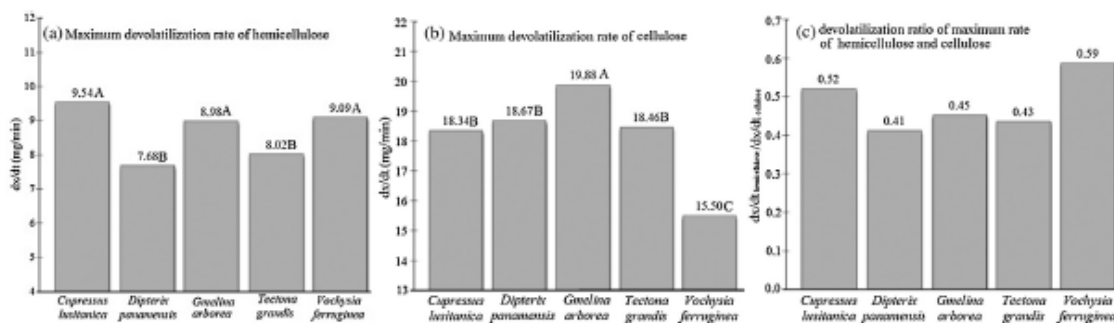


Fig. 4. Maximum devolatilisation rates of hemicellulose and cellulose (a–b) and devolatilisation ratio between hemicellulose and cellulose (c) of woody biomasses from five fast-growth plantation species of Costa Rica.

Legend: Letters indicate statistical differences at 95% among species for same parameter.

Table 5

Correlation coefficients (R) among energy parameters, chemical components, extractives and different temperatures obtained from TGA analysis of five fast-growth plantation species in Costa Rica.

	T_i	$T_{onset(hc)}$	T_{sh}	$T_{offset(hc)}$	$T_{onset(c)}$	T_m	$T_{offset(c)}$	T_f	Residual mass (%)
Lignin	-	0.67 ^a	0.79 ^b	-	0.83	0.69 ^a	-	-	-
Cellulose	-	0.73 ^a	0.85 ^b	-	-	-	-	-	-
C	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ash	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mg	-	-	-	-	-	-	-	-	-
K	-	-	-	-	-	-	-0.91 ^b	-0.85	-
S	-	-	-	-	-	-	0.77 ^b	0.71	-
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	-	-	-	-	-0.82 ^b	-	-	-	-
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn	-	-	-	-	-0.84 ^b	-0.70 ^a	-	-	-
B	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HW	-	-0.65 ^a	-	-	-0.74 ^a	-	-	-	-
CW	-	-0.71 ^a	-0.84 ^b	-0.60 ^a	-0.85 ^b	-0.75 ^a	-	-	-
CH ₂ Cl ₂	-	-0.79 ^b	-	-	-	-	-	-	-
Et-To	-	-0.84 ^b	-	-	-	-	-	-	-
NaOH	-	-	-0.91 ^b	-0.76 ^b	-0.86 ^b	-0.83 ^b	-	-0.69 ^a	-

^a Statistically significant at 95%.

^b Statistically significant at 99%.

Table 6
Correlation coefficients (R) among energy parameters, chemical compounds, extractives and different temperatures obtained from TGA analysis of five fast-growth plantation species in Costa Rica.

	W_{T_1}	$W_{T_{onset}(hc)}$	$W_{T_{sh}}$	$W_{T_{offset}(hc)}$	$W_{T_{onset}(c)}$	$W_{T_{1st}}$	$W_{T_{offset}(c)}$	W_{T_2}	D_{hc}	D_c
Lignin	-	-	-	-	-0.72 ^a	-	-	-	-	-
Cellulose	-	-	-0.69 ^a	-	-	-	-	-	-	-
C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N	-	-0.67 ^a	-	-	-	-	-	-	0.81 ^b	-
Ash	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
K	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S	-	-	-	-0.67 ^a	-	-	-0.68 ^a	-	-	-
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0.78 ^b
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn	-0.71 ^a	-	-	-	0.69 ^a	-	-	-	-	-0.82 ^a
B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HW	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0.78
CW	-	-	-	-	0.70 ^a	-	-	-	-	-0.62 ^a
CH ₂ Cl ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0.72 ^a
Et-To	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0.70 ^a
NaOH	-	-	0.78 ^b	-	0.86 ^b	-	-	-	-	-

^a statistically significant at 95%.

^b statistically significant at 99%.

contents in the wood. [31] *D. panamensis* and *T. grandis* timbers are usually reported with high silica content [15,32].

Micro- and macro-elements in ash, although not of great importance from the perspective of wood usage [33], are considered by some authors to be important aspects related to energy production. As expected, the amount of micro-elements varies among the different species [33], as occurred in this study (Table 2). However, the differences obtained should be taken with great care since these variations occur depending on the species, tree age, tree section, soil type and climate, combustion type, type of sampling and wood storage [31]. It is important, to point out the high metal (Fe, Cu, Zn, Mn and B) content in some species, for example *V. ferruginea* (Table 2).

The percentage of extractives reflected the chemical nature of these compounds [29]. For example, the high values obtained for extractives in HW and CW reflect the amount of tannins, gums, sugars, pigments and starches [22] –the highest values found in *D. panamensis* and *V. ferruginea* indicate that these components are present in the wood. Likewise, the high levels of soluble extractives in NaOH found for four species (*D. panamensis*, *G. arborea*, *T. grandis* and *V. ferruginea*) indicate high presence of extractives with low molecular weight, such as carbohydrates consisting mainly of hemicellulose and degraded cellulose in wood [23]. The high value of soluble extractives in CH₂Cl₂, found in *G. arborea* and *T. grandis*, indicates high presence of waxes, fats, resins, phytosterols and nonvolatile hydrocarbons in the wood from these species [25].

C can be a good indicator of the thermal behaviour of wood and of its degree of degradation as well [34]. The values for C (48.39%–50.18%) and N (0.20%–0.27%) were established among the species and are common for the different types of biomass [28,34].

4.2. Thermogravimetric analysis (TGA and DTG)

The similarity found in the TGA curves of all five species studied agrees with results for tropical plantation woody species, which have little variation observable through TGA but important differences in the DTG curves. The same behaviour was found by Tenorio and Moya [7] for 10 types of biomass coming from woods used in commercial reforestation in Costa Rica. These authors classified ten species in two groups, considering the DTG curves but not the TGA curves.

The four stages defined in the DTG curves are associated to degradation of the various compounds in wood. The first peak appearing between 60 °C and 70 °C and degradation before 200 °C is linked to loss of water occurring in biomass [35]. The second peak ranges between 290 °C and 330 °C, with a slight inflexion, and associates to hemicellulose devolatilization [36]. The range from 340 °C to 380 °C (third stage) is where maximum degradation occurs and associates to cellulose degradation [8]. The fourth and last stage, between 400 °C and 500 °C, is where the rate of mass loss is lower and is associated to maximum devolatilisation of lignin [37].

On the other hand, in assessing the TGA curve, parameters like the point of water removal and the temperature range before reaching T_1 were not taken into account in the analysis of the species, as in this study wood moisture content was standardised at 7% and knowing the thermogravimetric behaviour of this wood constituent was not the objective.

The second part of the TGA curve includes parameters associated to the onset of degradation (T_i , W_i) and to hemicellulose degradation ($T_{onset}(hc)$, $W_{Tonset}(hc)$, T_{sh} , W_{Tsh} , $T_{offset}(hc)$ and $W_{Toffset}(hc)$). According to Demirbas [35] and Poletto et al. [38], two different events may occur in the process of degradation between 200 °C and 330 °C: hemicellulose degradation and a slow lignin degradation start. These T_i and W_i values are slightly lower than those reported in other tropical species, such as *Dyera costulata*, *Endospermum diadenum*, *Paraserianthes moluccana*, *Hevea brasiliensis*, *Alistonia pneumatophora* and *Eucalyptus grandis* [38,39]. However, these values are very similar to those of other plantation timbers being grown in Costa Rica also [7].

It is important to note that, although statistical differences appeared on the T_i among species (Table 3), none of these parameters was related to any chemical characteristics of the wood. According to Grønli et al. [6], T_i is related to degradation of extractives with low molecular weight and, generally, with high degree of volatility, which was not possible to determine in the present study as the solvents used did not determine these compounds. Likewise, the same author mentions that generally softwood species, such as *C. lusitanica*, show T_i inferior to that of most hardwoods, as happened in this study, with the exception of *V. ferruginea*, which showed equal value of T_i to that of *C. lusitanica* (Table 3).

Another important aspect to highlight is that T_i in all species evaluated was inferior to $T_{onset}(hc)$, with the smallest difference in *D. panamensis* (Table 3). This result indicates that, for these species

studied, devolatilisation of extractives occurs before the onset of hemicellulose devolatilisation. This behaviour can be confirmed in assessing the W_{T_i} and $W_{T_{onset(hc)}}$ values (Table 4), where differences between both parameters are very small, probably influenced by the low extractives content (less than 1%) in relation to the hemicellulose content (less than 20%) [29]. This result differs from Grønli et al. [6], who found that an overlap in devolatilisation of extractives and hemicellulose occurs in hardwood and softwood species.

Regarding cellulose degradation, this compound showed the most differences in the three temperature parameters ($T_{onset(c)}$, T_m and $T_{offset(c)}$) and the three parameters of residual mass among species ($W_{T_{onset(c)}}$, W_{T_m} and $W_{T_{offset(c)}}$) (Tables 3 and 4). McKendry [12] and Yang et al. [8] point out that variability in cellulose degradation in TGA analysis of different types of biomass occurs due to differences in the inherent structures and chemical nature of this component. This aspect, however, was not analysed in the present study, which makes it difficult to confirm this effect.

Parameters for temperature and residual mass (Tables 3 and 4) are, again, congruent with those of other plantation woods growing in Costa Rica as well [7], but with some differences in relation to other tropical species, such as *Dyera costulata*, *Endospermum didadenum*, *Paraserianthes moluccana*, *Hevea brasiliensis*, *Alstonia pneumatophora* and *Eucalyptus grandis* [38,39].

4.3. Correlation of thermogravimetric parameters with extractives, ash composition, chemical composition and energy parameters

Concerning the correlation between extractives and the various parameters assessed, although the temperature parameters determined for hemicellulose and cellulose were affected negatively by extractives (Table 5), their effect on residual mass turned out to be a positive correlation when present (Table 6). This suggests that an increase in the amount of extractives tends to decrease the temperature of hemicellulose and cellulose degradation; however, its low percentage in relation to these compounds is likely to have little effect in the residual mass (Table 6) [29,40].

Extractives produce a decrease in the content of the fixed carbon and of char yield and a displacement of the entire thermogravimetric curve toward higher temperatures [41]. This study, however, disagrees with the previous statement, as it was found that extractives negatively influence some temperature parameter of the different biomass polymers (Table 5), meaning that species with high extractives content tend to decrease the various types of temperatures studied for hemicellulose and cellulose. For example, T_i and $T_{onset(hc)}$ in all species show very low ranges in relation to results reported by Grønli et al. [6] for species with little amount of extractives, therefore the differences in T_i and $T_{onset(hc)}$ are lower. This phenomenon probably occurs because extractives present lower degradation temperatures than those of hemicellulose and cellulose [42] and are mixed together with them.

Tropical woods are characterised by having high extractives content [7]. Knowledge about the effect of the various types of extractives on the thermogravimetric behaviour of biomass is scarce [43]. Some of the few publications oriented toward studying the effects of extractives on various TGA parameters are those carried out by Tenorio and Moya, [7] Mészáros et al. [44], and Guo et al. [43]. For example, Mészáros et al. [44] note that, during biomass degradation, devolatilisation of the extractives occurs at two temperature ranges: those with low molecular weight between 150 °C and 250 °C and those with higher molecular weight between 250 °C and 550 °C, mixed together with the polymers in wood [42]. For the species studied, the results indicate that extractives related to the first devolatilisation stage (150 °C–250 °C) are generally those corresponding to water, before devolatilisation of hemicellulose occurs. Nevertheless, extractives associated to temperatures from

250 °C to 550 °C were also observed to be associated to other compounds in wood (hemicellulose and cellulose), as extractives in HW and NaOH affected temperatures linked to hemicellulose and cellulose (Table 5). Nonetheless, their effects in residual mass were not as significant – only extractives in CW and NaOH showed effects in residual mass (Table 6).

Cellulose and lignin contents, like extractives, had more effects on temperatures (Table 5) and, to a lesser extent, on residual mass (Table 6). Temperatures (T_i , T_{sh} and T_m) were affected positively, which means that an increase in the amount of these polymers increases temperatures in the various TGA stages – which is not the case with residual mass, indicating that the degradation curve moves to higher temperatures. According to Yang et al. [46], stability of the polymers in biomass is greater in lignin, followed by cellulose and, last, by hemicellulose. Therefore, as these compounds increase in quantity, more temperature is needed in order to initiate degradation (increase of $T_{onset(hc)}$, T_{sh} , $T_{onset(c)}$ and T_m), as is reflected in the present study (Table 5).

Some macro- and micro-elements in ash show effects on some temperature and residual mass parameters (Tables 5 and 6). It is also observed that macro- and micro-elements in ash, in general, decrease temperatures (Table 5), with the exception of S, which positively affected $T_{offset(c)}$, $W_{T_{offset(c)}}$ and T_f . The decrease in temperatures is also congruent with other research [47], where an increase in macro- and micro-elements indicates a decrease in degradation temperatures of the different biomass compounds. This behaviour occurs because part of the heat produced by biomass is spent in breaking the bonds formed between these elements and the polymers in wood [48,49].

Residual mass is the biomass that has not been pyrolysed during thermogravimetric treatment and, among other things, it can contain ash and complex polymers that have not been degraded by heat [7]. In this study it was found that the percentage of residual mass varied from 13.84% to 18.00%; the latter value reached when temperature varies from 394 °C to 417 °C (Table 3). These values of residual mass are lower than those reported by Tenorio and Moya, [7] who report W_{T_m} values between 28.6% and 40.0% with lower temperatures of 365 °C–400 °C, for biomass from tropical woods as well. Residual mass was not correlated to the extractives, lignin and cellulose contents nor to the chemical composition of ash (Table 5). This result is incongruent with those found by Tenorio and Moya, [7] who demonstrated that residual mass was negatively affected by the percentage of cellulose, whereas positively affected by extractives in HW. These differences in residual mass values and their correlations are considered an incongruent parameter across various studies on biomass. This is because the values depend on the chemical composition of ash, final temperature of the thermogravimetric test, heating conditions, total time of the test and type of adjustment made on the TGA curves, [50] hence in many cases it is not possible to compare different studies.

It is important to note that C and N content is a factor in establishing the various stages of biomass degradation [51]. However, here it was found that carbon did not show any correlation to the different parameters determined in the thermogravimetric curves (Tables 5 and 6).

4.4. Devolatilisation

One of the main differences in D_{rate} among species (Fig. 4) is the type of wood species (softwood or hardwood) [6]. However, this difference was not made evident in this study. *C. lustitanica* (softwood species) did not present any difference to any other species studied – which are all hardwoods –, in neither the DTG curve (Fig. 3) nor the D_{rate} values of hemicellulose (Fig. 4a) and cellulose (Fig. 4b).

Behaviour of the D_{rate} is influenced by the composition and type of extractives, the amount and type of hemicellulose and the

amount of cellulose [6,51]. Results indicate that, in the species studied, in this case D_{rate} is close to zero before 200 °C and continues to be low between 200 °C and 250 °C, lower than 1%/min, thus indicating that extractives that are eliminated at low temperatures in these species are probably too small in quantity as to establish a difference in the D_{rate} among the various species [44].

Extractives had a more significant effect on the D_{rate} of cellulose than on that of hemicellulose (Table 6). This may be explained by results presented in Raveendran et al. [45], who mention that maximum D_{rate} of extractives occurs at a temperature of 395 °C, a slightly superior temperature than that of cellulose for maximum D_{rate} , which varied from 342 °C to 379 °C (Table 6). This indicates the degree of association with cellulose and not with hemicellulose.

Although hemicellulose devolatilisation is not visually evident in the DTG curve, with the adjustments made it was possible to calculate the D_{rate} values (Figs. 1 and 4). Maximum D_{rate} of hemicellulose occurs at lower temperatures than the maximum D_{rate} value for cellulose. The difference in D_{rate} of cellulose and hemicellulose was superior to 0.4 in all species studied (Fig. 4c). This type of behaviour occurs normally, as both hemicellulose and cellulose or lignin have different activation energies during degradation [26].

The differences among species regarding D_{rate} of hemicellulose is only slightly influenced by the chemical properties, the amount of cellulose or lignin or the extractives content (Table 6). The D_{rate} value was only affected positively by the N content of the species, therefore this compound is the element causing the differences among species. In the case of nitrogen, it probably influenced hemicellulose D_{rate} , as it is the most volatile element in relation to the other nutrients [52].

Concerning cellulose D_{rate} , it was more negatively affected by extractives and the Cu and Mn content (Table 6), thus indicating that an increase in extractives and in these elements decreases the D_{rate} . This relation implies a degree of association between extractives and the cellulose composing the wood, as in addition to augmenting the amount there is likely a high association to lignin, giving a decrease in cellulose devolatilisation as a result. According to Guo et al. [43], one of the most influencing factors in biomass degradation is the presence of phenol-type extractives, which reduce the degradation mechanisms.

5. Conclusions

The thermogravimetric analysis carried out on five woody plantation species in Costa Rica (*Cupressus lusitanica*, *Dipterix panamensis*, *Gmelina arborea*, *Tectona grandis* and *Vochysia ferruginea*) shows TGA curves of similar pattern, although major differences are observed in the degradation of each species through the DTG curves, the various temperatures and residual mass values of the polymers present in biomass. This demonstrates that each type of biomass has unique pyrolysis characteristics, which depend on the presence of extractives, as well as the amount of cellulose, hemicellulose and lignin present in it.

The devolatilisation rate (D_{rate}) behaviour in the five species studied confirmed the difference among species, made evident in the D_{rate} of cellulose. *G. arborea* and *V. ferruginea* reach maximum D_{rate} values at 350 °C, while the other species (*C. lusitanica*, *D. panamensis* y *T. grandis*) show maximum D_{rate} values at temperatures close to 375 °C.

The different behaviours in pyrolysis and biomass devolatilisation among the species studied showed that the extractives content has greater influence on the various parameters assessed (temperature, residual mass and D_{rate}) than do lignin and cellulose contents or ash composition. However, they affect at different magnitudes. In the case of degradation temperatures of the various compounds, extractives affect negatively, but residual mass was

slightly affected and where a correlation appeared, the relation was positive. This means that an increase in the amount of extractives tends to decrease the degradation temperature in cellulose, but has few effects on residual mass.

Extractives affected D_{rate} more significantly than did cellulose, lignin, macro- or micro-nutrients contents in biomass. Moreover, cellulose was more affected by the extractives content than was hemicellulose – an increase in extractives decreases D_{rate} . This indicates the degree of association with cellulose and not with hemicellulose.

Acknowledgment

The authors wish to thank The Vicerrectoría de Investigación y Extensión of the Instituto Tecnológico de Costa Rica for its financial support.

References

- [1] S. Kim, B.E. Dale, All biomass is local: the cost, volume produced, and global warming impact of cellulosic biofuels depend strongly on logistics and local conditions, *Biofuels Bioprocess. Biorefining* 9 (2015) 422–434.
- [2] P. McKendry, Energy production from biomass (part 1): overview of biomass, *Bioresour. Technol.* 83 (2008) 37–46.
- [3] G.J. Wang, Y.H. Luo, J. Deng, J.H. Kuang, Y.L. Zhang, Pretreatment of biomass by torrefaction, *Chinese Sci. Bull.* 56 (2011) 1442–1448.
- [4] D. Medic, M. Darr, A. Shah, B. Potter, J. Zimmerman, Effects of torrefaction process parameters on biomass feedstock upgrading, *Fuel* 91 (2012) 147–154.
- [5] S. Ren, H. Lei, L. Wang, Q. Bu, S. Chen, J. Wu, Thermal behaviour and kinetic study for woody biomass torrefaction and torrefied biomass pyrolysis by TGA, *Biosyst. Eng.* 116 (2013) 420–426.
- [6] M.G. Grønli, G. Várhegyi, C. Di Blasi, Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 4201–42018.
- [7] C. Tenorio, R. Moya, Thermogravimetric characteristics, its relation with extractives and chemical properties and combustion characteristics of ten fast-growth species in Costa Rica, *Thermochim. Acta* 563 (2013) 12–21.
- [8] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D.H. Lee, C. Zheng, Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel* 86 (2007) 1781–1788.
- [9] W.H. Chen, P.C. Kuo, Torrefaction and co-torrefaction characterization of hemicellulose, cellulose and lignin as well as torrefaction of some basic constituents in biomass, *Energy* 36 (2011) 803–811.
- [10] L.E. Arteaga-Pérez, C. Segura, V. Bustamante-García, O. Gómez, R. Jiménez, Torrefaction of wood and bark from *Eucalyptus globulus* and *Eucalyptus nitens*: focus on volatile evolution vs feasible temperatures, *Energy* 93 (2015) 1731–1741.
- [11] M. Jeguirim, Y. Elmay, L. Limousy, M. Lajili, R. Said, Devolatilization behavior and pyrolysis kinetics of potential tunisian biomass fuels, *Environ. Sci. Technol.* 33 (2014) 1452–1458.
- [12] P. McKendry, Energy production from biomass (part 2): conversion technologies, *Bioresour. Technol.* 83 (2008) 47–54.
- [13] S. Aragón-Garita, R. Moya, B. Bond, J. Valaert, M. Tomazello Filho, Production and quality analysis of pellets manufactured from five potential energy crops in the Northern Region of Costa Rica, *Biomass Bioenergy* 87 (2016) 84–95.
- [14] C. Tenorio, R. Moya, D. Arias-Aguilar, E. Briceño-Elizondo, Biomass yield and energy potential of short-rotation energy plantations of *Gmelina arborea* one year old in Costa Rica, *Ind. Crops Prod.* 82 (2016) 63–73.
- [15] C. Tenorio, R. Moya, C. Salas, A. Berrocal, Evaluation of wood properties from six native species of forest plantations in Costa Rica, *Rev. Bosques* 33 (2016) 78–87.
- [16] R. Serrano, R. Moya, Procesamiento, uso y mercado de la madera en Costa Rica: aspectos históricos y análisis crítico, *Ver. For. Mesoamericana* Kurú 8 (21) (2011) 1–12.
- [17] J. Espinoza, R. Moya, Aprovechamiento e industrialización de dos plantaciones de *Gmelina arborea* de 15 años de edad en diferentes condiciones de pendiente, *Rev. Chapingo Ser. Cienc. For.* 9 (2) (2011) 237–248.
- [18] J.M. Johansen, R. Gadsbøll, J. Thomsen, P.A. Jensen, P. Glarborg, R. Ek, E. Mitchell, Devolatilization kinetics of woody biomass at short residence times and high heating rates and peak temperatures, *Appl. Energy* 162 (2016) 245–256.
- [19] K. Anastasakis, I. Kitsiou, W. de Jong, Fast devolatilization characteristics of 'low cost' biomass fuels, wood and reed Potential feedstock for gasification, *Fuel Proc. Technol.* 142 (2016) 157–166.
- [20] TAPPI Technical Association of the Pulp and Paper Industry, US. Tappi T 222 om-02 revised 2002. Standard test for acid-insoluble lignin in wood and pulp. Parkway South Norcross, US, TAPPI, 2002.
- [21] K. Seifert, Zur frage der Cellulose-Schnellbestimmung nach der acetylaceton-methode, *Das Papier* 14 (1060) (1960) 104–106.
- [22] ASTM, American Society for Testing and Materials. D-1110-84, Standard test method for water solubility of wood Annual Book of ASTM Standards, vol. 11.06, ASTM, Philadelphia, US, 2003.

- [23] ASTM, American Society for Testing and Materials. D-1109-84, Standard test method for 1% sodium hydroxide solubility of wood Annual Book of ASTM Standards, vol. 11.06, ASTM, Philadelphia, US, 2003.
- [24] ASTM, American Society for Testing and Materials. D-1107-84, Standard test method for ethanol-toluene solubility of wood Annual Book of ASTM Standards, vol. 11.06, ASTM, Philadelphia, US, 2003.
- [25] ASTM, American Society for Testing and Materials. D-1108-96, Standard test method for dichloromethane solubility of wood Annual Book of ASTM Standards, vol. 11.06, ASTM, Philadelphia, US, 2003.
- [26] G. Várhegyi, M.J. Antal, E. Jakab, R. Szabó, Kinetic modelling of biomass pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 42 (1997) 73–82.
- [27] SAS Institute, *SAS/STAT® users guide: version 6.08*, Carrey, v.2, 846 p. (1997).
- [28] R. Moya, A. Rodríguez-Zuñiga, C. Tenorio, J. Valdez, J. Valaert, Pellets evaluation made from tropical-climate agricultural and forestry crops of Costa Rica with a domestic stove, *Waste Biomass Valor* 6 (2016) 1037–1046.
- [29] H. Pereira, J. Graca, J.C. Rodrigues, Wood chemistry relation to quality, in: J. Barnett, G. JeEronimidis (Eds.), *Wood Quality and Its Biological Basis*, Blackwell Publishing Ltd, London, 2003, pp. 3–340.
- [30] R. Moya, C. Salas, A. Berrocal, J.C. Valverde, Evaluation of chemical compositions, air-dry, preservation and workability of eight fast-growing plantation species in Costa Rica, *Maderas y Bosques* 21(especial) (2015) 31–47.
- [31] A. Demeyer, J.C. Voundi, M.G. Verloo, Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake: an overview, *Bioresour. Technol.* 77 (2001) 287–295.
- [32] E.D. Kjaer, S. Kajornsrichon, E.B. Lauridsen, Heartwood, calcium and silica content in five provenances of teak (*Tectona grandis* L.), *Silvae Genetica* 48 (1999) 1–7.
- [33] S.V. Vassilev, D. Baxter, L.K. Andersen, C.G. Vassileva, An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification, *Fuel* 105 (2013) 40–76.
- [34] A.A. Abuelnuor, M.A. Wahid, S.E. Hosseini, A. Saat, K.M. Saqr, H.H. Sait, M. Osman, Characteristics of biomass in flameless combustion: a review, *Renewable Sust. Energy Rev* 33 (2014) 363–370.
- [35] A. Demirbas, Combustion characteristics of different biomass fuels, *Prog. Energy Comb. Sci.* 30 (2011) 219–230.
- [36] R.V. Ramiah, Thermogravimetric and differential thermal analysis of cellulose, hemicellulose and lignin, *J. Appl. Polymer Sci.* 14 (1970) 1323–1337.
- [37] E. Avni, R.W. Coughlin, Kinetic analysis of lignin pyrolysis using non-isothermal TGA data, *Thermochim. Acta* 90 (1985) 157–167.
- [38] M. Poletto, J. Dettenborn, V. Pistor, V. Zeni, A.J. Zattera, Materials produced from plant biomass. Part I: evaluation of thermal stability and pyrolysis of wood, *Mater. Res.* 13 (2010) 375–379.
- [39] S. Islam, S. Hamdan, R. Rahman, I. Jusoh, A.S. Ahmed, M. Idrus, Dynamic young modulus, morphological, and thermal stability of 5 tropical light hardwoods modified by benzene diazonium salt treatment, *BioResources* 6 (2011) 737–750.
- [40] A.N. Shebani, A.J. Van Reenen, M. Meincken, The effect of wood extractives on the thermal stability of different wood species, *Thermochim. Acta* 471 (2008) 43–50.
- [41] G. Várhegyi, M.G. Grønli, C. Di Blasi, Effects of sample origin, extraction, and hot-water washing on the devolatilization kinetics of chestnut wood, *Ind. Eng. Chem. Res* 43 (2004) 2356–2367.
- [42] T. Sebio-Puhal, S. Naya, J. López-Beceiro, J. Tarrío-Saavedra, R. Artiaga, Thermogravimetric analysis of wood, hemicellulose, and lignin from five wood species, *J. Therm. Anal. Calorim.* 109 (2012) 1163–1167.
- [43] X.J. Guo, S.R. Wang, K.G. Wang, L.J.U. Qian, Z.Y. Luo, Influence of extractives on mechanism of biomass pyrolysis, *J. Fuel Chem. Technol.* 38 (2010) 42–46.
- [44] E. Mészáros, E. Jakab, G. Várhegyi, TG/MS Py-GC/MS THM-GC/MS study of the composition and thermal behavior of extractive components of *Robinia pseudoacacia*, *J. Anal. Applied Pyroly.* 79 (2007) 61–70.
- [45] K. Raveendran, A. Ganesh, C. Khilar, Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components, *Fuel* 75 (1996) 987–998.
- [46] H. Yang, R. Yan, H. Chen, C. Zheng, D.H. Lee, D.T. Liang, In depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin, *Energy Fuels* 20 (2006) 388–393.
- [47] M.K. Misra, K.W. Ragland, A.J. Baker, Wood ash composition as a function of furnace temperature, *Biomass Bioener.* 4 (1993) 103–116.
- [48] L. Etiegni, A.G. Campbell, Physical and chemical characteristics of wood ash, *Bioresour. Technol.* 37 (1991) 173–178.
- [49] S.V. Vassilev, D. Baxter, L.K. Andersen, C.G. Vassileva, T.J. Morgan, An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass, *Fuel* 94 (2012) 1–33.
- [50] D. Vamvuka, E. Kakaras, E. Kastanaki, P. Grammelis, Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite, *Fuel* 82 (2003) 1949–1960.
- [51] A. Skreiberg, Ø. Skreiberg, J. Sandquist, L. Serum, TGA and macro-TGA characterisation of biomass fuels and fuel mixtures, *Fuel* 90 (2011) 2182–2197.
- [52] T. Kan, V. Strezov, T.J. Evans, Lignocellulosic biomass pyrolysis: a review of product properties and effects of pyrolysis parameters, *Renew. Sust. Energy Rev.* 57 (2016) 1126–1140.

- **Artículo Científico 2**

Study on torrefaction of five fast-growth plantations in Costa Rica: effects of extractives and chemical compositions.

Highlights

- It was determined thermogravimetric and devolatilization behavior of 10 species
- The relationship between TGA parameters with cellulose, lignin, ash composition and extractives was established
- Thermogravimetric and devolatilization parameters were different among five biomass species
- Extractives compositions presented positive influence on temperature and devolatilization rate of biomass decomposition

Resumen

La torrefacción de la biomasa consiste en someter este material a temperaturas que varían entre 175 a 300 °C en ausencia de oxígeno por periodos que varían de 20 a 35 minutos. Durante esas condiciones la biomasa pierde una serie de sustancias volátiles y aumenta su poder energético en algunos casos hasta 30 MJ/kg a diferencia de la biomasa sin torrefaccionar que su contenido energético es de aproximadamente 18.5 MJ/kg. Además de este aumento en el contenido energético la torrefacción permite que los productos fabricados tengan una mayor resistencia mecánica soporte la manipulación y tenga resistencia a la humedad a diferencia de la biomasa sin este proceso ya que es afectada por estas condiciones. La torrefacción es un proceso tecnológico en desarrollo en los países donde las energías renovables tienen gran auge. No obstante en Costa Rica aunque este proceso se ha aplicado en el proceso de tostado del café en la aplicación de la biomasa es poco conocido. Es por ello que el presente proyecto desarrolla la base de conocimiento para aplicar el proceso de torrefacción a biomasa. Específicamente en 5 especies de madera utilizada en la forestación comercial de Costa Rica (*Gmelina arborea*, *Tectona grandis*, *Cupressus lusitanica*, *Vochysia ferruginea* y *Dipterix panamensis*). En este proceso se analizará el proceso de torrefacción de las biomasa con el análisis termogravimétrico (TGA) para establecer cuáles serán las condiciones de temperatura y tiempo para llevar el proceso de torrefacción en cada especie de madera. En esta etapa la biomasa será caracterizada tanto energética, química como físicamente y se relacionó el proceso de torrefacción con las características de la madera

Palabras clave: TGA, celulosa, hemicelulose, composición de cenizas, propiedades químicas, extractivos.

Introducción

La biomasa como una fuente más de energía renovable está tomando importancia, ya que puede contrarrestar los efectos del calentamiento global producido por la utilización de los combustibles fósiles (Kim y Dale, 2015). Batidzirai et al (2014) mencionan que la

biomasa contribuirá con el 71.5% de la generación de energía mundial en el 2035. Sin embargo, la biomasa presenta una serie de características que dificultan su utilización directa como fuente de energía, entre las que señala su contenido de humedad, naturaleza higroscópica, baja densidad energética, dificultades de almacenamiento, entre otras (Wang et al.. 2011; Medic et al.. 2012).

Las tecnologías que utilizan el tratamiento térmico de la biomasa representan una salida para la conversión de esta en energía por medio de la combustión; pues pueden solucionar algunas de las dificultades antes expuestas (Medic et al. 2012). Dentro de estos tratamientos térmicos, la torrefacción parece ser una respuesta efectiva (Chen et al.. 2015). La torrefacción de biomasa se lleva a cabo a temperaturas entre 200 y 300 °C con una duración de minutos o horas, casi siempre a presión atmosférica y en presencia de una atmósfera inerte. Durante este tipo de pretratamiento incluyen beneficios tales como: alto poder calorico, bajos enlaces atómicos O/C y H/C y contenido de humedad, alta hidrofobicidad, mejor calidad de molienda, entre otras (Van der Stelt et al. 2011; Chew et al. 2011; Ciolkosz y Wallace. 2011).

Estas ventajas de la torrefacción ha provocado que esta técnica sea utilizada en muchos tipos de biomasa (Chen et al. 2015), desde cultivos agrícolas, como pastos (Joshi et al.. 2016), hasta diferentes tipos de especies forestales (Acharya et al.. 2012). En el caso de las fuentes forestales se tiene una heterogeneidad en la naturaleza química, la cantidad y características de los productos y coproductos durante el proceso de torrefacción (Ciolkosz and Wallace. 2011).

El aumento de las propiedades por la torrefacción de biomasa esta relacionado con las condiciones de temperature (Pelaez-Samaniego et al., 2014). Por ejemplo bajas temperaturas de torrefaction hay mayoritariamente la liberación de agua y sustancias de bajo peso molecular, así como un inicio de una descomposición de la hemicelulosa, pero la celulosa y lignina son poco afectadas (Chen et al., 2015. Nocquet et al., 2014). Por el contrario a condiciones más severas temperatura, la estructura de celulosa y lignina si llegan a afectarse (Chen et al., 2011, Arteaga-Pérez. 2015).

Aunque cada tipo de biomasa tiene rangos propios de temperatura para torrefaction algunos autores han categorizado las temperaturas en 3 rangos: lighth torrefaction, con temperaturas que pueden variar de 200 a 235 °C, mild torrefaction con temperatura de 235 a 275 °C y severa torrefaction con temperatura de 275 a 300 °C (Chen et al.. 2015). Por ejemplo Chen and Kuo (2010. 2011) mostró el efecto de estos rangos de temperaturas de torrefaction en la estructura de los componentes individuales de la madera (lignina. celulosa y hemicelulosa).

Así mismos Chen et al. (2015) hace un amplio análisis de los efectos de las diferentes temperaturas en los componentes de la madera y señalan que con la torrefacción ligera, la hemicelulosa se degrada en gran porcentaje térmicamente, mientras que la celulosa y la ligniana son afectadas ligeramente. Con esto se tiene que la perdida de masa y el poder calórico se aumentan también ligeramente. Cuando se somete la biomasa a torrefacciones medias se da una intensa degradación de hemicelulosa y liberación de volátiles. La hemicelulosa es consumida sustancialmente y la celulosa también es degradada significativamente. En la torrefacción severa, la hemicelulosa casi degradada por completo, mientras que la celulosa también es consumida extensamente. En virtud de la eliminación sustancial de hemicelulosa y celulosa de la biomasa en la torrefacción severa, el peso y el rendimiento energético de la biomasa se reducen generalmente significativamente, aunque la densidad de energía del combustible se intensifica en gran medida.

El tiempo de torrefacción es otro factor que también tiene efectos en los diferentes componentes de la biomasa con la torrefacción (Chen et al., 2015). El proceso de torrefacción puede estar en un rango de tiempo desde minutos hasta horas (Wannapeera et al., 2011). Por esto se pueden utilizar diferentes combinaciones de temperatura y tiempo de residencia para conseguir un grado dado de torrefacción, tal como se representa por el peso perdido en gran medida. (Peng et al., 2012).

Por otro lado, las maderas son un tipo de biomasa con condiciones apropiadas para una fuente energética (McKendry, 2008) y desde luego el proceso de torrefacción puede aumentar su eficiencia energética (Peng et al., 2013). Sin embargo las maderas tropicales, tanto provenientes de plantaciones como de bosque natural, poseen un faltante de información con respecto a la torrefacción (Gaitan-Álvarez and Moya, 2016, Moya et al., 2017).

Considerando lo anterior, el presente trabajo tiene como objetivo evaluar las características de torrefacción en tres condiciones de temperatura (ligera, media y severa) de 5 biomásas de especies tropicales (*Cupressus lusitánica*, *Dipterix panamensis*, *Gmelina arbórea*, *Tectona grandis* and *Vochysia ferruginea*) usando a el análisis termo gravimétrico. Las características que se contemplan son los rangos de volatilización y pérdida de peso antes y durante la torrefacción, la velocidad de reacción. Así como se explora la relación que de estos parámetros de la torrefacción con el contenido de lignina, celulosa y extractivos que presente en la biomasa. La ventaja de la torrefacción llevada a cabo con el análisis termogravimétrico es que el proceso de pérdida de peso de la biomasa se puede medir con precisión.

Metodología

Material utilizado y muestreo

Cinco especies de plantaciones forestales de rápido crecimiento de Costa Rica fueron analizadas. El rango de edades de las plantaciones fue de 6 a 21 años y los datos de la densidad y las condiciones dasométricas de las plantaciones fueron detallados por Moya et al. (2017). Tres árboles fueron cortados y un cross-section was cortado a un aaltura de 1.3 mteros. Esta muestra fue astillada y luego molida. En los casos de aquellas especies que presentaban albura y duramen se trató de hacer una combinación de 50 y 50% de cada tipo de madera. El aserrín fue tamizado en mallas de 0.25 mm y 0.42 mm (40 to 60 meshes respectively) y el material entre estos dos tipos de mallas fue utilizado para el análisis de torrefacción en TGA, la composición química y extraíbles contenidos en la biomasa. En estos dos tipos de análisis fueron determinadas las propiedades en 3 muestras diferentes por cada especie. Todas las muestras se mantienen a una humedad del 7%.

Determinación de la composición química y extractivos

Las características de la biomasa sin torrefactar determinadas son mostradas en la Figura 1. Fueron determinadas la cantidad de lignina y celulosa, así como el porcentaje de Carbono (C), Nitrógeno (N) y la relación C/N. En la cuantificación de lignina se utilizó el método TAPPI T222 om-02 (TAPPI 2002) y en la determinación de celulosa se siguió el procedimiento seguido por Seifert (1960). En cada tipo de determinación química se utilizaron 3 muestras diferentes. En la determinación de C, N and C/N ratio se utilizó el Elementar Analysensysteme, modelo Vario Macro Cube. Los extraíbles fueron determinados en agua caliente y temperatura ambiente (E_{HW} and E_{CW}), acorde con la norma

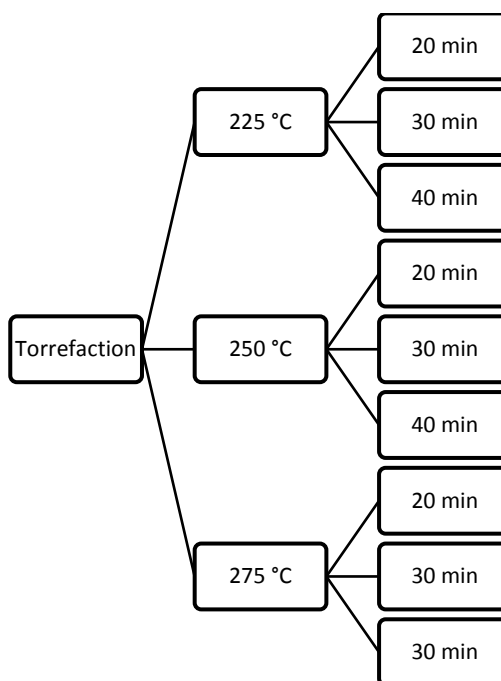
ASTM D-1110-84 (ASTM 2003a), en hidróxido de sodio (NaOH) utilizando el estándar ASTM D-1109-84 (ASTM 2003b), en una solución de etanol-tolueno (Et-To) con el estándar ASTM D-1107-96 (ASTM 2003c), y en diclorometano ($\text{CH}_2\text{-Cl}_2$) usando la norma ASTM D-1108-96 (ASTM 2003d). De cada tipo de extraíbles se realizaron 3 diferentes muestras.

Análisis termogravimétrico (TGA)

Las curvas de pirolisis y de torrefacción fue performance por análisis termogravimétrico (TGA) a presión atmosférica en un ambiente inerte y utilizando aproximadamente 5 mg del aserrín de cada una de las especies. El proceso de pirolisis para cada especie fue repetido en 3 diferentes muestras. La rapidez de calentamiento fue de 20 °C/min en una atmósfera de nitrógeno (N_2 UAP. 100 mL/min) y llegando a una temperatura de 800°C. En el análisis de torrefacción de cada una de las especies fueron analizados 3 diferentes temperaturas y 3 diferentes tiempos (Figure 1).

Biomass properties determination:

Pirolisis from 25-800 °C, lignin, cellulose, ash, carbon, nitrogen, carbon/nitrogen ratio, volatil content, net caloric value and extractives in water (hot and cool), in sodium hydroxide, in ethanol-toluene solution and in dicloromethane.



Biomass torrefacted properties:

T_{50} , R_{50} , weight loss before torrefaction, weight loss during torrefaction, weight loss maintain at ending torrefaction and remanent and mass residual.

Figure 1. Biomass properties determination temperature and time for torrefaction process and characteristic determined in biomass torrefacted.

Para la pirolisis completa y el proceso de torrefacción fue utilizado un Analizador Termogravimétrico modelo SDT Q600, marca TA Instruments. El análisis Termogravimétrico (TGA) proporciona los valores de la pérdida de masa en relación a la temperatura y a partir de ellas se obtienen the derivative thermogravimetry (DTG), con el objetivo de determinar de manera más clara la posición y temperatura a la cual se lleva a cabo la descomposición de las muestras.

Para pirolisis, la temperatura de calentamiento en el TG varió de 25 ° C a 800 ° C. La temperatura en la TGA se detectó y registró a una frecuencia de 2 Hz. Se utilizó nitrógeno como gas portador en el TG de modo que la biomasa se pirolizó en un entorno inerte sin oxígeno. El caudal del gas portador se fijó a 100 cc (STP) min⁻¹. Cuando la pirolisis de la

biomasa se llevó a cabo solo, la velocidad de calentamiento de la TGA se controló a $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Alternativamente, cuando se realizó la torrefacción un programa de temperatura. Consistiendo en un periodo de calentamiento dinámico, se aplicó un periodo de calentamiento isotérmico y un periodo de calentamiento dinámico. Específicamente, la temperatura del TGA se elevó desde $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta la temperatura de torrefacción (es decir, 225 , 250 o $275\text{ }^{\circ}\text{C}$) con la velocidad de calentamiento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Una vez que el TGA alcanzó la temperatura de torrefacción, la biomasa fue torreficada durante 2 h seguida por pirólisis con la velocidad de calentamiento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de nuevo.

Las curvas de TGA y DTG fueron analizados su patrón. En el caso de la biomasa torrefactada dos parámetros más fueron obtenidos: la temperatura a un nivel de pérdida de masa del 50% (T_{50}) y el rango de pérdida de masa T_{50} (R_{50}). Luego se determinó (i) peso antes de la torrefacción ($W_{\text{loss-BT}}$), (ii) pérdida de masa durante la torrefacción ($W_{\text{loss-DT}}$) y (iii) el peso constante al final de la torrefacción (W_{maintain}) y la masa residual después del proceso de TGA.

TGA proporciona valores para la pérdida de masa en relación con la temperatura, a partir de la cual se obtiene el DTG, y de este modo se puede determinar con mayor claridad la posición y la temperatura en la que tiene lugar la degradación de la muestra. Las curvas TGA y DTG se analizaron utilizando el software TA Instruments Universal Analysis 2000 y se obtuvieron los valores para los parámetros representados en las Figuras 2: tiempo de inicio de la velocidad máxima de desvolatilización (t_{bd}); Tiempo de inicio de la torrefacción (t_{bt}); Tiempo de máxima velocidad de desvolatilización durante la torrefacción (t_{peak}); Tiempo final de la velocidad máxima de desvolatilización (t_{fmd}) y tiempo de final de la torrefacción (t_{ft}). En este caso, se utilizó el software MagicPilot 2.5.1 para obtener los valores mencionados anteriormente.

Variación de desvolatilización

Existen varios métodos para medir el grado de desvolatilización de la biomasa (Grønli et al., 2002). Según Grønli et al. (2002), los volátiles totales liberados durante la desvolatilización consisten en fracciones de masa, cuya dinámica se describe por cinética de primer orden. En este caso, el comportamiento de desvolatilización se evidenció sólo por el porcentaje de masa desvolatilizada respecto a la temperatura y el posterior análisis de la tasa de devolatilización (Drate) considerando un aspecto importante en la degradación de los componentes de la biomasa: Drate máxima.

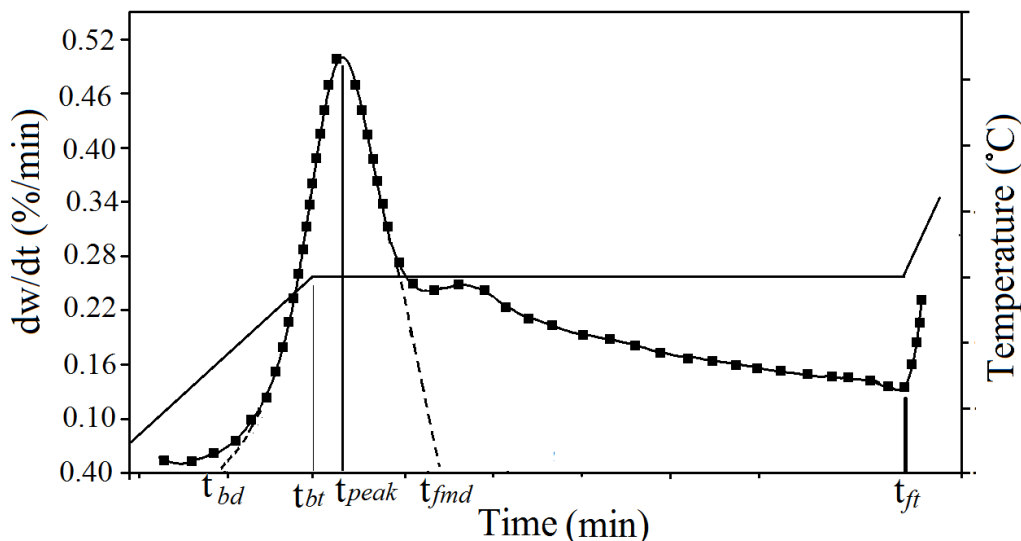


Figure 2. Devolatilization rate measured by first time derivatives of mass fraction as functions of time.

Legend: t_{bd} : time of beginning of maximum devolatilization rate; t_{bt} : time of beginning of torrefaction; t_{peak} : time of maximum devolatilization rate during torrefaction; t_{fmd} : final time of maximum devolatilization rate; t_{ft} : time of final of torrefaction and DR_{max} : maximum devolatilization rate.

Análisis estadístico

Se desarrolló un análisis descriptivo (media, desviación estándar, valores máximos y mínimos) para las variables del TGA de la pirólisis completa y las diferentes temperaturas de torrefacción. Además se verificó si las variables cumplían con los supuestos de la distribución normal homogeneidad de las varianzas así como la presencia de datos extremos. El procedimiento GLM de SAS (SAS Institute 1997) fue aplicado para estimar la significancia de la especie como única fuente de variación del modelo. La existencia de diferencias significativas entre los promedios de las propiedades evaluada en la biomasa y de los parámetros determinados en las curvas de torrefacción fueron verificadas mediante la prueba de Tukey ($P < 0.05$). Finalmente, se llevó a cabo un análisis de correlación entre los parámetros determinados en las curvas de torrefacción como variables dependientes y contenido de cenizas, cantidad de cenizas, el porcentaje de C, N, celulosa y lignina, y los extractivos como variables independientes.

Resultados y discusión

Análisis químico

En la tabla 1 se muestran las características físicoquímicas de las cinco especies evaluadas. Una amplia discusión acerca de las diferencias entre las diferentes especies fue abordado en trabajo previo (Moya et al., 2017). The relationship between devolatilisation rate (D_{rate}) of biomass without torrefaction using thermogravimetric analysis (TGA) with content of cellulose, lignin and extractives were established. Moya et al. (2017) indicate that: (1) The difference in these parameters is influenced by extractives content, and a little effect is presented due to lignin content, cellulose content and ash composition. (2) A greater amount of extractives decreases the D_{rate} of the different biomass components. (3)

Extractives also affected the D_{rate} more significantly than cellulose, lignin and macro- or micro-nutrients contents. (4) Moreover, the D_{rate} of cellulose was more affected by the extractives content than was D_{rate} of hemicellulose, indicating a higher degree of association of extractives with cellulose than hemicellulose.

Table 1. Physical-chemical composition of five fast-growth plantation species in Costa Rica.

Chemical parameter	Properties	<i>Cupressus lusitanica</i>	<i>Dipterix panamensis</i>	<i>Gmelina arborea</i>	<i>Tectona grandis</i>	<i>Vochysia ferruginea</i>
Global composition	Celullose (%)	64.7 ^A	49.9 ^C	55.6 ^B	54.4 ^B	50.9 ^C
	Lignin (%)	31.4 ^A	20.3 ^C	14.2 ^B	12.9 ^B	16.2 ^D
	Ash (%)	0.18 ^B	1.04 ^A	0.96 ^B	0.81 ^A	0.99 ^B
Extractives in	1% NaOH (%)	11.84 ^D	20.95 ^A	14.12 ^C	12.83 ^{CD}	16.04 ^B
	Hot water (%)	8.01 ^B	12.38 ^A	7.81 ^B	7.22 ^B	5.88 ^C
	Cool water (%)	4.29 ^C	10.62 ^A	9.04 ^B	8.51 ^B	4.86 ^C
	Dicloremethane (%)	8.22 ^B	10.08 ^B	14.17 ^A	13.01 ^A	15.64 ^A
	Ethanol-Toluene (%)	2.21 ^A	2.30 ^A	0.82 ^C	1.18 ^B	1.20 ^B
Energetic properties	Carbon (%)	50.18 ^A	48.64 ^B	48.39 ^B	49.77 ^{AB}	49.32 ^{AB}
	Volatil content (%)	80.45 ^A	82.37 ^B	80.51 ^A	81.75 ^{AB}	80.36 ^A

Legend: Letters adjoined to averages indicate statistical differences at 95% among species for same parameter.

Proceso de torrefacción: Curvas de TGA

Las curvas de las TGA en relación al tiempo, para los tres niveles de torrefaction (light, mild and severe) y los 3 tiempos (20, 30 y 40 min) en las 5 especies son presentadas en la figura 3. En todas las 3 condiciones de torrefaction se observa un pequeña caída en la curva entre los 0 y 3-4 minutos. Posterior a esto 3-4 minutos, empieza un periodo de estabilización de la masa hasta que 1-2 minutos después de iniciado el período de torrefaction (Figura 3). Seguidamente hay una pérdida de biomasa importante luego de llegar a la T_{BT} . Cada tipo de torrefacción es diferente: en light torrefaction la caída es leve (Figura 3a), en la severe torrefaction la caída es pronunciada (Figura 3c) y la midle torrefaction es intermedia entre las dos temperatura de torrefaction antes mencionadas (Figura 3b).

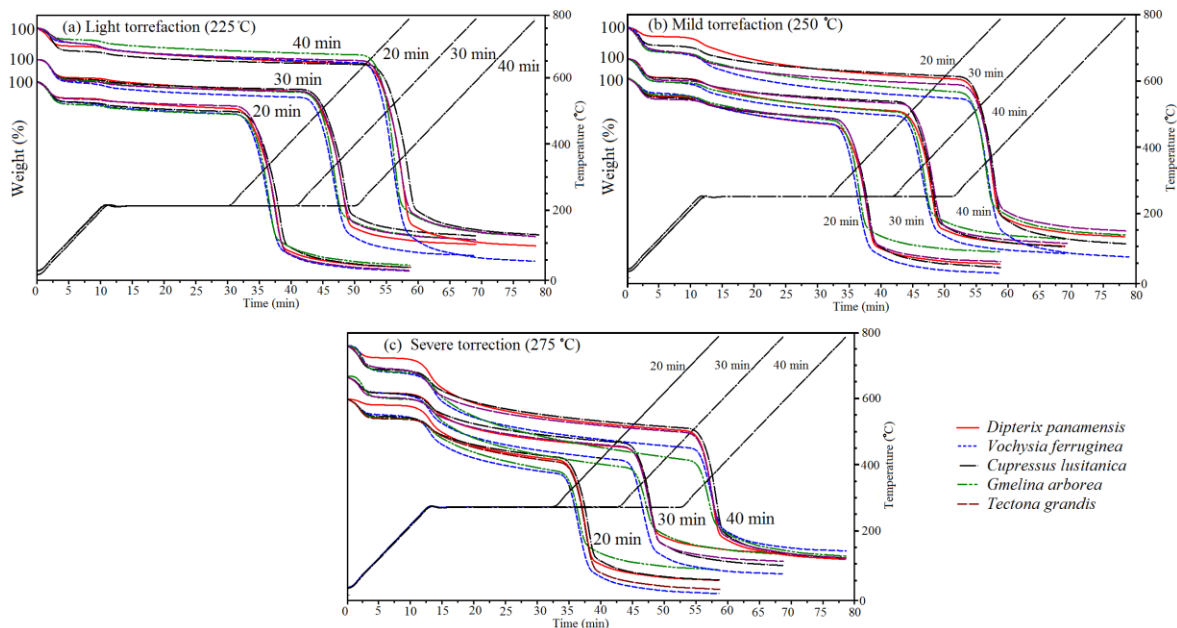


Figure 3. Distributions of TGA of five tropical species biomass with three different temperature and three different time of torrefaction.

Una vez iniciado el proceso de torrefaction es observado que en light torrefaction hay una estabilidad del peso de todas las especies (Figura 3a), pero en middle or severe torrefaction se observa un desenso del peso de la biomasa (Figura 3b-c), siendo el desenso mayor en la severe torrefaction (Figura 3c).

En lo referente a las diferentes especies se observa que en la temperatura de light torrefaction produce curvas de TGA similar entre las especies, pero al aumentar la torrefaction a middle or severe torrefaction se evidencia algunas diferencias entre las especies. *V. guatemalensis* presenta una TGA curves inferior al resto de las especies estudiado y en las diferentes temperaturas (Figura 3). Así mismo es de destacar que aunque se presentan diferencia en las diferentes temperaturas y el tiempo de 20 minutos entre *V. guatemalensis* y las otras especies, éstas no son tan evidentes como las que sucede en los tiempos de 30 y 40 minutos (Figura 3).

En el caso de *G. arborea*, con temperaturas de torrefaction middle (250 °C) y severe torrefaction (275 °C) presenta una curva de TGA próxima a las curvas de TGA de *V. guatemalensis* (Figura 3b-c). Así mismo en estas temperaturas la especie *D. panamensis* es la especie con un curva de TGA menor al resto de las especies (Figura 3b-c). Entonces acorde con las curvas de TGA en mild and severe temperature de torrefaction, *V. guatemalensis* y *G. arborea* son especies más afectados por torrefaction, seguido de *C. lusitanica* y *T. grandis* y con menos efectos es la especie *D. panamensis*.

Al evaluar las diferentes las pérdidas de masa ($W_{\text{loss-BT}}$, $W_{\text{loss-DT}}$ and W_{maintain}), se encontró tiene que en todas las temperaturas de torrefacción, $W_{\text{loss-BT}}$ y $W_{\text{loss-DT}}$ aumentó con el tiempo de torrefacción en todas las especies (Figura 4). Esto dio como resultado que W_{maintain} al final de la torrefacción fueron menores en las diferentes temperaturas de torrefacción y las diferentes especies.

$W_{\text{loss-BT}}$ en light torrefaction varió de 8 a 12% y *D. panamensis* presentó el menor valor, en tanto *V. guatemalensis* en valor más alto en este parámetro y el resto de las especies están en valores intermedio de las anteriores especies (Figura 4a). En tanto que en mild

torrefaction el valor aumentó de 9 a 14% y a excepción de *V. guatemalensis*, que presenta el valor de $W_{\text{loss-BT}}$ más alto, las diferentes especies presenta similar valor de $W_{\text{loss-BT}}$ (Figura 4b). Pero el severe torrefaction, $W_{\text{loss-BT}}$ aumento de 13 a 26% en todas las especies y *G. arborea* y *V. guatemalensis* presenta los valores más altos en $W_{\text{loss-BT}}$ y el resto de las especies son similares entre ellas (Figura 4c).

Las $W_{\text{loss-DT}}$ los valores son inferiores a los encontrados en $W_{\text{loss-BT}}$, en el caso de light torrefaction varió de 3 a 6%, y *D. panamensis* presenta valores ligeramente superiores al resto de las especies (Figura 4a). En mild torrefaction los valores de $W_{\text{loss-DT}}$ varió de 9 a 14% y las especies de *D. panamensis*, *G. arborea* y *V. guatemalensis* fueron las especies con mayor valor, en tanto que *T. grandis* y *C. lusitanica* fueron similar y con los valores más bajos (Figura 4b). La severe torrefaction los valores de $W_{\text{loss-DT}}$ varió de de 11 a 16%, siendo las especies de *T. grandis* y *V. guatemalensis* las de mayor valor de $W_{\text{loss-DT}}$ (Figure 4c). Así mismo es de señalar que en severa torrefacción hay poca diferencia entre los diferentes tiempos de torrefacción.

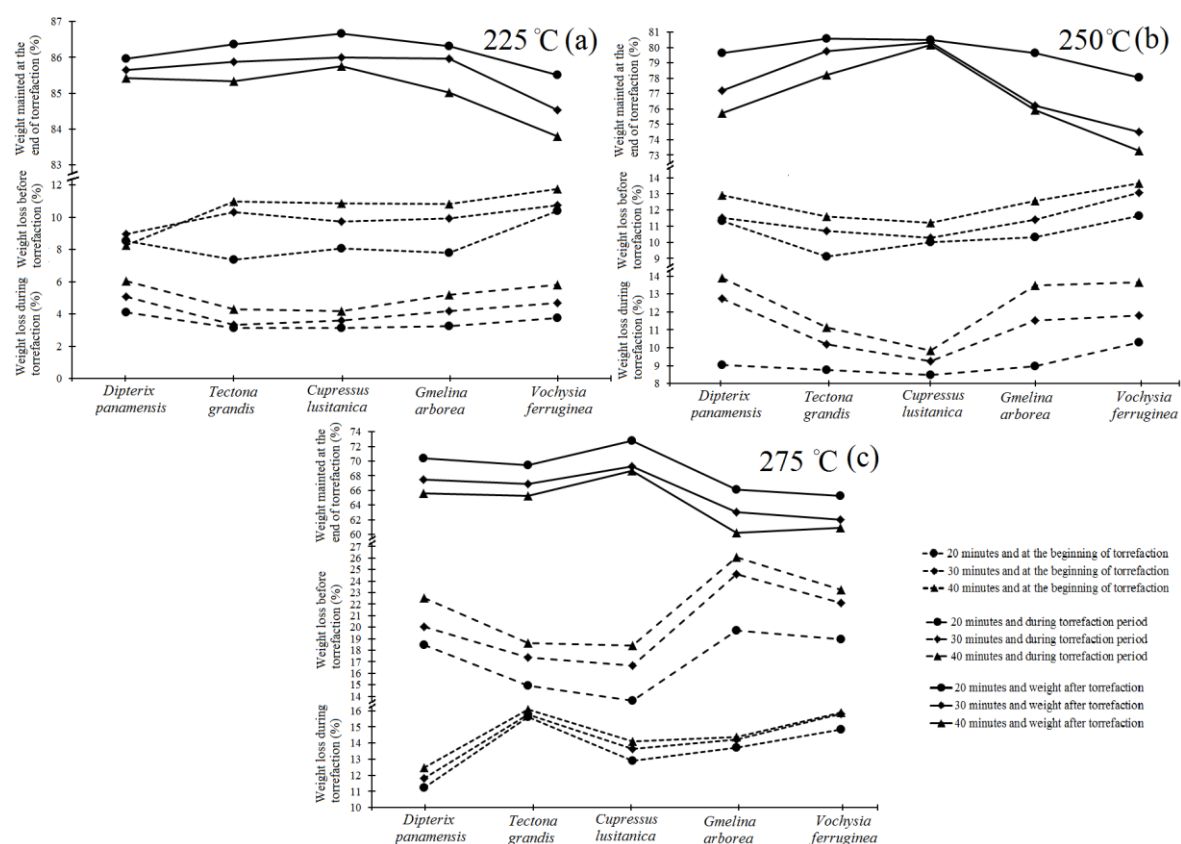


Figure 4. Weight loss before and after and during torrefaction phase for five tropical species biomass with three different temperature and three difference time of torrefaction.

En el caso de W_{maintain} al final de la torrefacción, *V. guatemalensis* fue la especie con los menores valores de W_{maintain} en todas las temperaturas y tiempo de tiempo de torrefaction. En el caso de light torrefaction el valor de W_{maintain} varió de 84% a 87% de la masa original y además de la diferencia de *V. guatemalensis*, el resto de especies presentaron similar valor de W_{maintain} (Figura 4a). En mild torrefaction el valor de W_{maintain} varió de 73% a 81%. Además se observa que *D. panamensis* en los tiempos de 30 y 40 minutos

de torrefaction fue similar a los valores de W_{maintain} de *V. guatemalensis* y en *C. lusitanica* no se observan diferencias entre las diferentes temperaturas (Figura 4b). En la condición de severa torrefaction, W_{maintain} varió de 60 a 74% y las especies de *G. arborea* y *V. guatemalensis* presentaron los valores más bajos de W_{maintain} , mientras que el resto de las especies fueron similares entre ellas (Figura 4c).

Tasa general de desvolatilizacion

La tasa de desvolatilizacion (DR) en relación con el tiempo de las 3 condiciones de torrefaction no evidencia la pequeña caída en la curva entre los 0 y 3-4 min (Figura 5), la cual si esta presente en las curvas de DGA (Figura 5). Es posible observar tambien que cuando inicia la torrefacción la velocidad de DR empieza a aumentar rápidamente, hasta llegar a la DR_{max} , en aproximadamente 2-3 minutos de alcanzar la T_{BT} . Luego, de este periodo, DR empieza a disminuir durante un periodo de 1-2 minutos, por lo que el rango de alto DR se presenta durante un periodo de 4 minutos para light torrefaction (Figura 5a) y de 5 min para midle and severe torrefaction (Figura 5b-c). Los tiempos y duración será detallados en la sección de “differences of DR between temperature and time of torrefaction”. En el periodo de duración de torrefaction y luego de llegar a DR_{max} , hay un pequeño shoulder, que es menos evidente en light torrefaction (Figure 5a), pero muy evidente en midle and severe torrefaction (Figura 5b-c). Pasado esta inflexión el valor de DR empieza a disminuir ligeramente hasta llegar a ser casi constante al t_{fi} .

Finalmente, el valor de DR aumenta con la temperatura de torrefaction. En la condición light torrefaction el valor de DR es de 0.1%/min (Figure 5a), en tanto que en midle torrefaction el valor de DR es de 0.30%/min (Figure 5b) y en severe torrefaction DR es de 0.32%/min (Figura 5c).

Diferencias en la tasa de desvolatilizacion entre las especies

La DR de las diferentes especies, acorde con la figura 5, se observa que este parámetro es más alto en *V. guatemalensis* en el lapso de temperatura ambiente y el pico máximo de máxima DR , especialmente en la light y midle torrefaction en los diferentes tiempos que se aplicó la temperatura de torrefacción (Figura 5a-b). Así mismo en estas condiciones de temperature y tiempo de torrefacción, la *G. arborea* presentó altos valores de DR , en relación a *T. grandis*, *D. panamensis* y *C. lusitanica*. En estas 3 especies de madera, antes de DR_{max} no se observan diferencias entre ellas en light and midle torrefaction y los diferentes tiempos (Figura 5a-b).

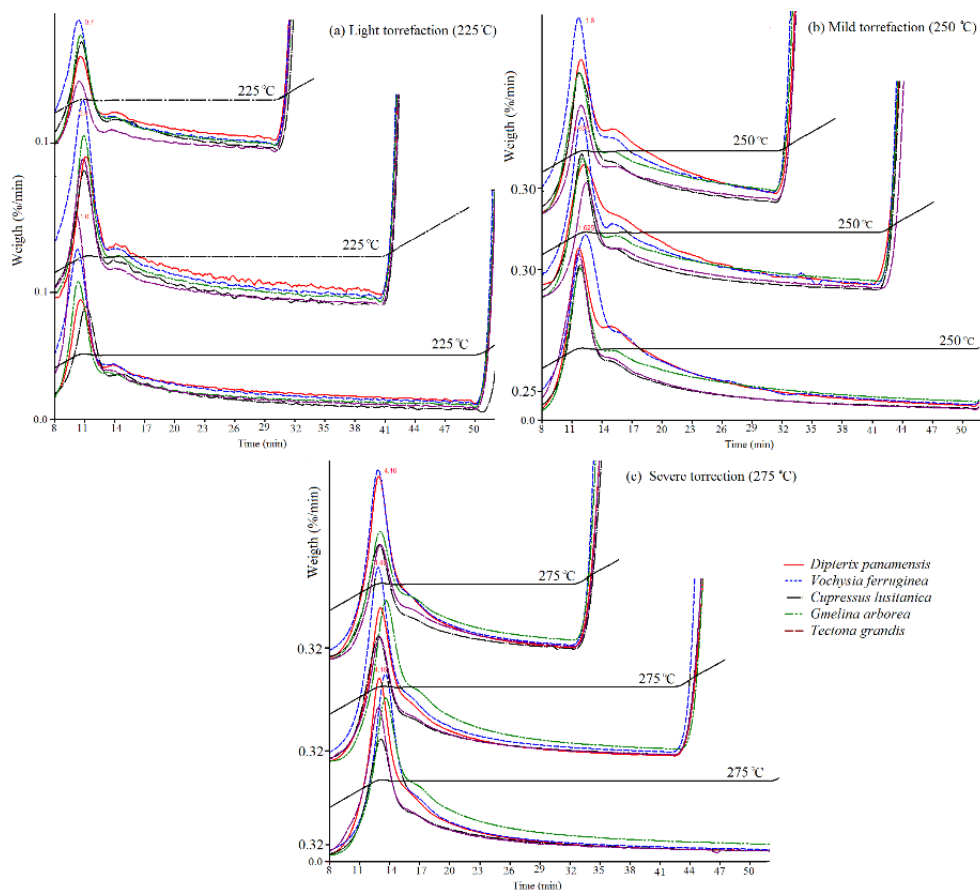


Figure 5. Devolatilization rate measured by first time derivatives of mass fraction during torrefaction phase of five tropical species biomass with three different temperature and three different time of torrefaction.

Luego de alcanzado el DR_{max} y durante el tiempo que dura la torrefacción en las condiciones de light torrefacción, se observa que *D. panamensis* es la especie con los valores más altos de DR, seguido de *V. guatemalensis* y *G. arborea*, que presenta similar tendencia y con los valores más bajos de DR se presentan en *C. lusitanica* y *T. grandis* (Figura 5). En las condiciones de middle torrefacción, luego del pico de máxima de DR, nuevamente se presenta el mismo orden entre las especies, primero *D. panamensis*, seguido de *V. guatemalensis*, *G. arborea*, y son similar tendencia *C. lusitanica* y *T. grandis*. No obstante, estas diferencias entre las especies no se observan tan evidente al final del tiempo de torrefacción (Figura 5b).

En el caso de la severe torrefacción (Figura 5c), hay un comportamiento diferente entre las especies en relación al comportamiento obtenido en light and middle torrefacción. Antes del t_{peak} , en tiempo de torrefaction de 20 min, *D. panamensis* y *V. guatemalensis* son de similar tendencia, pero en 30 de torrefaction *V. guatemalensis* presentan los valores máximo de DR, luego con valores de inferiores se presentan en *D. panamensis* y *G. arborea* (Figura 4c). En los tiempos de 40 minutos de torrefacción hay poca diferencias en *D. panamensis*, *G. arborea* y *V. guatemalensis*. Luego de pasado t_{peak} , en las curvas de 20, 30 y 40 min de torrefacción nuevamente, *G. arborea* presenta los valores más altos, luego muy próximo a esta, se encuentran *D. panamensis* y *V. guatemalensis*, y por ultimo, con los valores más bajos son presentados en *C. lusitanica* y *T. grandis*. Nuevamente como ocurrió

en light y midle torrefaction (Figura 5a-b), las diferencias entre especies no son tan evidente al final del tiempo de torrefacción (Figura 5c).

En la relación entre la temperatura y la rapidez de descomposición una vez ocurrido el 50% de la descomposición de la masa, T_{50} y R_{50} , respectivamente, evidenció más fácilmente las diferencias entre las especies en las diferentes temperaturas de torrefacción, pero no en los diferentes tiempos de torrefacción probados (Figura 6). En los 3 tipos de torrefacción practicados (light, midle and severe) muestra que *V. guatemalensis* y *G. arborea* presentan condiciones de torrefacción similar y por otro lado *D. panamensis*, *C. lusitanica* y *T. grandis* forman un grupo muy similar. En *V. guatemalensis* y *G. arborea* las temperaturas a la cual ocurre R_{50} es inferior a las temperaturas que se presentan en que ocurre *D. panamensis*, *C. lusitanica* y *T. grandis*.

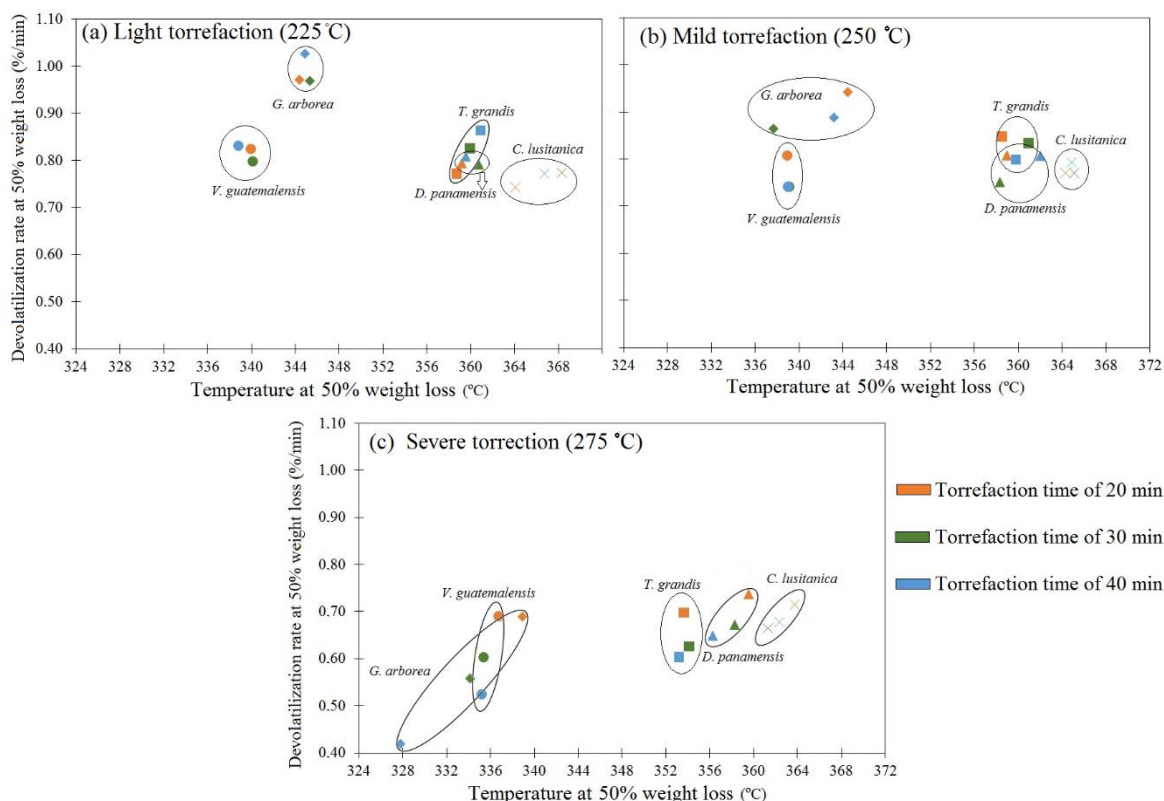


Figure 6. Relation between devolatilization rate and temperature at 50% weight loss of five tropical species biomass with three different temperatures and three different time of torrefaction

Dentro de las diferentes especies en el t_{peak} (Figura 7) que en *D. panamensis*, *C. lusitanica*, *G. arborea* y *V. guatemalensis* este periodo es uniforme en las diferentes temperaturas y tiempos de torrefaction (Figura 7a-c, 7e), pero en *T. grandis* el DR_{max} y el comportamiento de las curva de máxima devolatilización es irregular entre tiempo y temperaturas de torrefacción (Figura 7d).

Otro importante resultado que muestra el detalle de la curva de máxima torrefacción es que evidencia que el t_{peak} varía con la temperatura o condiciones de torrefacción, pero no con el tiempo de torrefacción en las diferentes especies (Tabla 3). En la light torrefacción, la devolatilization empieza a los 8 minutos, y el t_{peak} varía de 2.62-2.91 minutos (Table 3, Figura 7) de iniciado la torrefacción en todas las especies y tiempos de torrefacción. En tanto en

la temperatura de mild torrefaction (aproximadamente el inicio de la torrefacción inicia a los 9 minutos) el máximo valor de t_{peak} ocurre entre 2.89 a 3.27 minutos de iniciado la torrefacción en todas las especies y tiempos de torrefacción (Tabla 3, Figura 7). En la condición se severa de torrefacción (aproximadamente 10 minutos del tiempo total) el máximo valor de t_{peak} nuevamente ocurre entre 2.96 a 3.28 minutos luego de iniciado la torrefacción (Tabla 3, Figura 7).

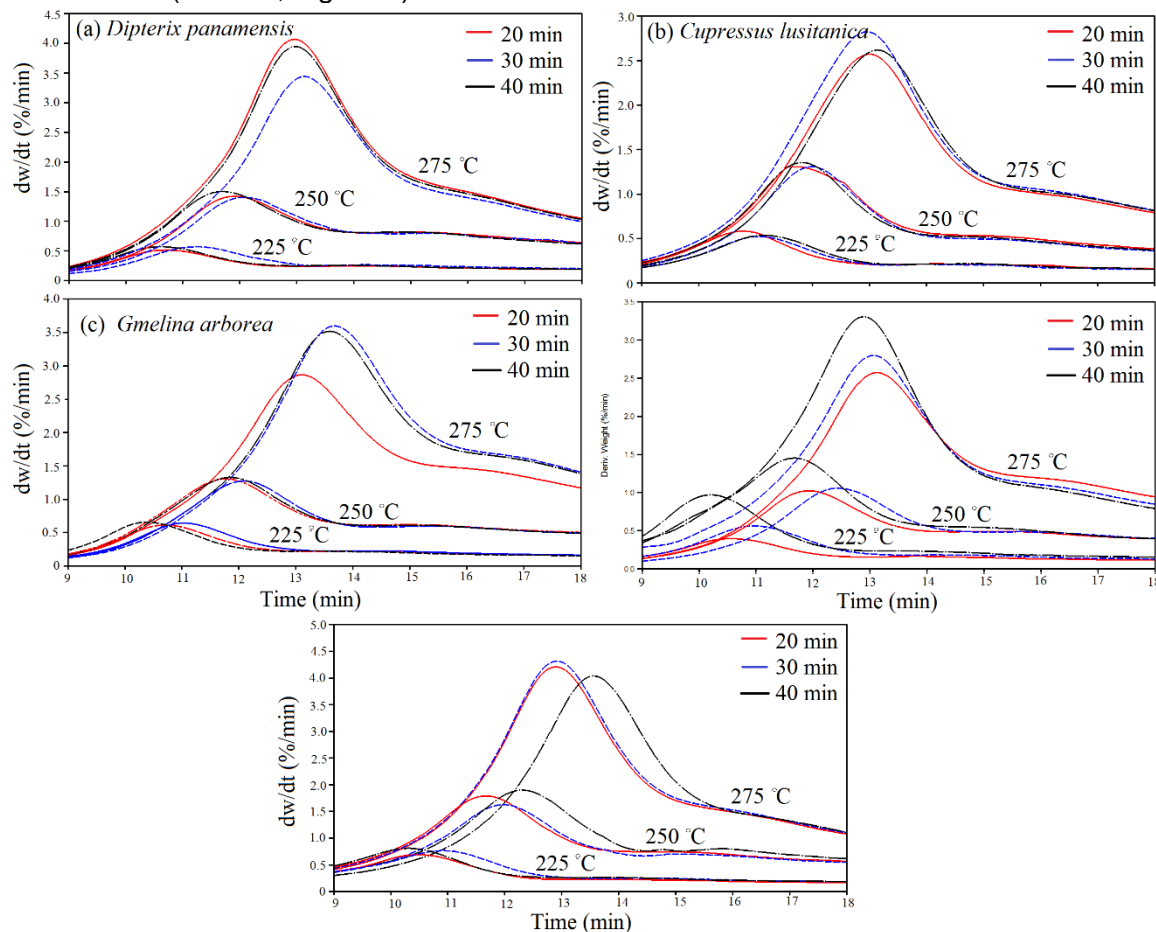


Figure 7. Devolatilization rate measured by first time derivatives of mass fraction in beginning of torrefaction phase of five tropical species biomass with three different temperature and three different time of torrefaction.

Un resultado que también se puede observar en el detalle de la curva de DR_{max} (Figura 7) que este valor aumenta con la temperatura de torrefacción en todas las especies y tiempos de torrefacción. Los valores más bajos de DR se dan en light torrefacción, seguido de mild torrefacción y con el DR_{max} ocurre en severe torrefacción (Tabla 3, Figura 7). Así mismo se observa que en *C. lusitanica* y *V. guatemalensis* no se observan diferencias en el valor de DR_{max} en los diferentes tiempos y temperaturas de torrefacción (Figura 7b y 7e). En *D. panamensis* y *G. arborea* no ocurren diferencias en las condiciones de light y mild torrefacción, pero en severe torrefacción hay un menor valor del DR_{max} en el tiempo de 20 minutos de *D. panamensis* (Figura 7b) y 30 minutos de *G. arborea* (Figura 7e).

El tiempo de la curva de DR_{max} fue diferente solamente en la condición de severe torrefacción de todas las especies. La duración de la curva de máxima torrefacción en light and mild torrefacción fue de 5 minutos en todas las especies, pero en la severe torrefacción

este tiempo aumento a 6 minutos en todas las especies (Figura 7), con la excepción en *G. arborea* en tiempos de 20 minutos que disminuyó a 5,5 min (Figura 7c) y *V. guatemalensis* (Figura 7e) que el tiempo de 40 minutos aumentó ligeramente (Figura 7e).

Tabla 3. Time in reach the maximum devolatilization rate and maximum devolatilization rate for five tropical species biomass with three different temperature and three different time of torrefaction.

Temperature of torrefaction	Time of torrefaction	T_{bd}	<i>Cupressus lusitanica</i>	<i>Dipterix panamensis</i>	<i>Gmelina arborea</i>	<i>Tectona grandis</i>	<i>Vochysia ferruginea</i>
Time in reach the maximum devolatilization rate (minutes)							
225	20	8	10.87 (2.87)	10.69 (2.69)	10.82 (2.82)	10.48 (2.48)	10.62 (2.62)
	30	8	10.90 (2.90)	10.91 (2.91)	10.75 (2.75)	10.93 (2.93)	10.81 (2.81)
	40	8	10.95 (2.95)	10.68 (2.68)	10.63 (2.63)	10.45 (2.45)	10.70 (2.70)
	Average		10.91	10.76	10.73	10.62	10.71
250	20	9	12.10 (3.10)	12.03 (3.03)	11.74 (2.74)	12.07 (3.07)	11.75 (2.75)
	30	9	12.08 (3.08)	12.19 (3.19)	12.13 (3.13)	12.09 (3.09)	12.09 (3.09)
	40	9	11.81 (2.81)	12.01 (3.01)	11.80 (2.80)	11.98 (2.98)	11.97 (2.97)
	Average		12.00	12.07	11.89	12.04	11.93
275	20	10	13.25 (3.25)	13.20 (3.20)	13.25 (3.25)	12.96 (2.96)	12.97 (2.97)
	30	10	13.17 (3.17)	13.27 (3.27)	13.28 (3.28)	13.17 (3.17)	13.13 (3.13)
	40	10	13.10 (3.10)	13.03 (3.03)	13.14 (3.14)	12.89 (2.89)	13.21 (3.21)
	Average		13.17	13.17	13.22	13.01	13.10
Maximum devolatilization rate (%wt/min)							
225	20		0.54	0.58	0.62	0.48	0.75
	30		0.50	0.55	0.65	0.47	0.74
	40		0.52	0.54	0.68	0.51	0.79
	Average		0.52	0.56	0.65	0.49	0.76
250	20		1.42	1.53	1.38	1.08	1.75
	30		1.39	1.51	1.36	1.09	1.67
	40		1.43	1.47	1.39	1.22	1.74
	Average		1.41	1.50	1.38	1.13	1.72
275	20		2.79	4.12	3.19	3.32	4.33
	30		2.88	3.97	3.30	3.19	4.37
	40		2.82	4.03	3.52	3.77	4.07
	Average		2.83	4.04	3.33	3.43	4.25

Relación entre la composición química de los parámetros de torrefacción y los extractivos

Los diferentes componentes químicos y los diferentes tipos de extractivos que componen la madera presentan diferentes efectos en las temperaturas de torrefacción de las diferentes especies. En el caso de la celulosa y lignina presentaron correlaciones estadísticamente significativa con los diferentes parámetros evaluados en las diferentes categorías de torrefacción (Tabla 4). En la torrefacción ligera se presentó una positiva correlación entre celulosa- T_{50} y lignina- R_{50} , en la media torrefacción se presentó una correlación positiva entre estos dos componentes químicos con $W_{\text{loss-DT}}$. El C es un elemento correlacionado con T_{50} y R_{50} en los 3 tipos de torrefacción practicados, además fue negativamente correlacionado $W_{\text{loss-DT}}$ con media y severa torrefacción. La cantidad de volátiles presentó algún grado de correlación con torrefacción ligera, específicamente negativamente correlacionado con R_{50} , $W_{\text{loss-BT}}$ y Maximum DR. En torrefacción media es solamente correlacionado con T_{50} y en torrefacción severa ninguna variable aparece correlacionado. El contenido de cenizas es un componente que se correlaciona con muchos de los parámetros medidos en las diferentes tipos de torrefacción (Tabla 4). T_{50} , $W_{\text{loss-DT}}$ y Maximum DR fue correlacionado en torrefacción ligera, mientras que $W_{\text{loss-DT}}$ y Maximum DR en media y severa torrefacción. Finalmente el contenido de cenizas fue negativamente correlacionado con W_{maintain} en la torrefacción media.

En el caso de los extraíbles, los que son extraídos en diclorometano afectaron más significativamente en los diferentes tipos de torrefacción, seguidos de los extraíbles en Et-To, y los que menos afectaron fueron los extraíbles en NaOH, CW y HW (Tabla 4). En el caso de los extraíbles en CH_2Cl_2 fue negativamente correlacionado con T_{50} en los 3 tipos de torrefacción, positivamente correlacionado con el máximo DV en la ligera y severa torrefacción. $W_{\text{loss-BT}}$ y W_{maintain} fue positivamente y negativamente correlacionado respectivamente con los extraíbles en CH_2Cl_2 en la media y severa torrefacción. Los extraíbles en Et-To fueron positivamente correlacionados con T_{50} en los 3 tipos de torrefacción practicados. Estos extraíbles fueron negativamente correlacionados con R_{50} en light torrefacción y $W_{\text{loss-BT}}$ en mild torrefacción. W_{maintain} presentó una correlación positiva con los extraíbles en Et-To en la torrefacción severa.

Los extraíbles en NaOH fueron positivamente correlacionados con $W_{\text{loss-DT}}$ en la ligera y media torrefacción, en tanto que estos extraíbles fueron positiva y negativamente correlacionados con Maximum DR y $W_{\text{loss-BT}}$ en la severa torrefacción (Tabla 4). En el caso de los extraíbles en agua caliente fue encontrado que estos fueron negativamente correlacionados con $W_{\text{loss-BT}}$ en las diferentes temperaturas de torrefacción, mientras que el parámetro T_{50} en la severa torrefacción fue positivamente correlacionado. Finalmente los extraíbles en agua fría fueron los que presentaron los menos efectos sobre los parámetros de torrefacción, estos fueron negativamente correlacionados con $W_{\text{loss-BT}}$ en un condición de ligera torrefacción (Tabla 4).

Table 4. Correlation coefficients between torrefaction parameters obtained from TGA analysis and chemicals components and extractives at different temperatures for five fast-growth species in Costa Rica.

Torrefaction parameter	Lignin	Cellulose	Carbon content	Volatil content	Ash content	Hot water	Cool water	Dicloremethane	Ethanol-toluene	NaOH
Torrefaction at 225 °C										
T ₅₀	-	0.52*	0.75**	-	-0.57*	-	-	-0.90**	0.73**	-
R ₅₀	0.65*	-	-0.61*	-0.54*	-	-	-	-	-	-
W _{loss-BT}	-	-	-	-0.52*	-	-0.55*	-0.58*	-	-	-
W _{loss-DT}	-	-	-	-	0.63*	-	-	-	-	0.60*
W _{maintain}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Maximum DR	-	-	-0.59	-0.54	0.62	-	-	0.71	-	-
Torrefaction at 250 °C										
	Lignin	Cellulose	Carbon content	Volatil content	Ash content	Hot water	Cool water	Dicloremethane	Ethanol-toluene	NaOH
T ₅₀	-	-	0.78**	0.53*	-	-	-	-0.88**	0.74**	-
R ₅₀	-	-	-0.63*	-	-	-	-	-	-0.56*	-
W _{loss-BT}	-	-	-	-	-	-0.66*	-	0.55*	-	-
W _{loss-DT}	-0.52*	-0.61	-0.51*	-	0.79**	-	-	-	-	0.68*
W _{maintain}	-	-	-	-	-0.66*	-	-	-0.53*	-	-
Maximum DR	-	-	-	-	0.67	-	-	-	-	-
Torrefaction at 275 °C										
	Lignin	Cellulose	Carbon content	Volatil content	Ash content	Hot water	Cool water	Dicloremethane	Ethanol-toluene	NaOH
T ₅₀	-	-	0.83**	-	-	0.51*	-	-0.89**	0.83**	-
R ₅₀	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
W _{loss-BT}	-	-	-	-	-	-0.87**	-	0.65*	-0.71**	-0.54*
W _{loss-DT}	-	-	-0.77**	-	0.61*	-	-	-	-	-
W _{maintain}	-	-	-	-	-	-	-	-0.73**	0.68*	-
Maximum DR	-0.90	-0.89	-	-	0.75	-	-	0.52	-	0.77

Discusión y conclusión

La biomasa cuando alcanza 60-70 °C empieza con la devolatilización de la humedad presente y se extiende hasta los 110 °C, pero además se empiezan a degradar ciertos componentes de bajo peso molecular, generalmente asociado al agua (Demirbas, 2011). La woody biomasa que fue torrefaccionado presentó un promedio de agua del 7%, entonces TGA se evidencia esa pérdida de la humedad por la pequeña caída ocurrido durante los 3-4 minutos luego al inicio del calentamiento de la biomasa (Figura 3). Luego de evaporado el agua empieza un periodo de estable, y corresponde a la pérdida de componentes de bajo peso molecular y por lo general con alto grado de volatilidad y este puede extenderse hasta 250 °C (Grønli et al., 2002). De hecho, el análisis de correlación llevado a cabo entre el contenido de extractivos y la $W_{\text{loss-BT}}$ mostró que la $W_{\text{loss-BT}}$ fue correlacionada los extraíbles en agua en los 3 tipos de torrefacción probados (Tabla 4). Sin embargo, a pesar que se presenta pérdidas antes T_{BT} , los valores de DR son bajos en las diferentes temperaturas (Figura 5) y las diferentes especies (Figura 7).

Una vez iniciado el proceso de torrefacción se observa que la pérdida de masa es estable en la torrefacción ligera, y que con el aumento de la temperatura de la torrefacción, la pérdida de masa es más alta (Figura 3) y con mayor velocidad de devolatilización (Figura 5). Los $W_{\text{loss-DT}}$ para la ligth torrefaction varía entre 3 y 6%, en la torrefacción media entre 9 y 14% y en la severa 11 a 16% y por lo tanto hay menores W_{maintain} al final de en este último tipo de torrefacción (Figura 4). Este comportamiento ocurre debido a que al aumentar la temperatura, la hemicelulosa es casi degradada por completo, y la celulosa también presenta un alto porcentaje de oxidación, las cuales son degradadas severamente en la torrefacciones severas (Chen and Kuo, 2011; Chen et al., 2015), por tanto la temperatura de torrefacción para estas especies es un factor crítico para tener mayor W_{maintain} (Bridgeman et al., 2008) y tener rendimiento en este tratamiento térmico mayor.

Las diferencias presentadas en los valores pérdidas de masa ($W_{\text{loss-BT}}$, $W_{\text{loss-DT}}$ and W_{maintain}) entre las diferentes especies pueden ser explicadas por la presencia de extractivos y la composición de la biomasa (Tabla 4). En el análisis de $W_{\text{loss-BT}}$ como fue mencionado, la diferencia en la cantidad de extractivos en agua (fría o caliente) presenta una correlación negativa solamente en la $W_{\text{loss-BT}}$ y no en las otras tipos de la torrefacción, esto porque este tipo de extractivos por lo general son de bajo peso molecular (ASTM, 2003a) y son devolatilizado en a bajas temperaturas (Chen et al., 2015).

Otros tipos de extractivos que tienen efectos en $W_{\text{loss-BT}}$ en las diferentes tipos de torrefacción, pero no componentes extracturales de la biomasa tales como la lignin o celulose (Tabla 4). Fue encontrado que especies con alto contenido de extractivos en CH_2Cl_2 aumenta $W_{\text{loss-BT}}$ en la medio y severa torrefacción y altos contenido de extractivos in Et-To and NaOH tienen el efecto contrario, disminuye la pérdida de masa en la torrefacción severa (Table 4). El conocimiento sobre el efecto de los diversos tipos de extractivos en el comportamiento de torrefacción del biomass es escaso (Peng et al., 2012). Estos resultados indican que probablemente alta cantidad de componentes de bajo peso molecular contenido extraídos con el CH_2Cl_2 son fácilmente devolatilizados y por el contrario los extractivos en Et-To and NaOH de estructuras más complejas no son extraídos antes de iniciar la torrefaction. Aunque no se ha propuesto claramente los efectos de los extractivos en las diferentes etapas de torrefaction, algunos estudios sugieron que extractivos tienden a ser más estable la biomosa o acelerar el proceso de devolatilización de la biomasa (Grønli et al., 2002; Sebio-Puñal et al., 2012, Mészáros et al., 2007, Poletto, 2016, Moya et al., 2017) como ocurre con los extractivos en Et-To and NaOH hay poca $W_{\text{loss-BT}}$ and CH_2Cl_2 que aumenta $W_{\text{loss-BT}}$ (Tabla 4).

Por otra parte la cantidad de volátiles presente en la biomasa solamente presentó correlación negative en la light torrefaction (Table 4). According to Grønli et al. (2002), the

total volatiles released during the devolatilisation consists of mass fractions, whose dynamics are described by first-order kinetics, entonces al aumentar la cantidad de volatiles una mayor cantidad de energía es gastado en desvolatizar esto y por tanto hacienda más que haya menor pérdida peso.

En el caso de la variación de $W_{\text{loss-DT}}$ entre las diferentes especies, aunque se presentaron algunas correlaciones En la ligera y severa torrefaccion, la mayor cantidad de correlaciones se presentaron en la torrefacción media, donde $W_{\text{loss-DT}}$ fue correlacionado negativamente correlacionada con la lignina, celulosa y contenido de carbón y positivamente con el contenido de cenizas y la cantidad de extractivos en NaOH (Tabla 4). Esto significa que especies con alto contenidos de la lignina, celulosa y C en la biomasa producen menor pérdida de peso en la torrefaction, probablemente porque estos componentes son termicamente más estables durante bajas temperaturas (Medic et al., 2012). Por el contrario, especies con altos contenido de cenizas y extractivos producen menor $W_{\text{loss-DT}}$ debido a que estos son componentes estructurales de la biomasa y demanda mayor cantidad de energía (Pimchuai, et al., 2010).

La W_{maintain} o el rendimiento en torrefaction conocido en otros estudios (Medic et al., 2012, Pierre et al., 2011), aunque es un parámetro considerado de gran importancia, probablemente para la calidad de la biomasa ya torrefaccionada (Medic et al., 2012). En este estudio de las diferentes especies mostró pocas correlaciones con los componentes (lignina, celulosa o C) y extractivos presente en la biomasa (Tabla 4). Solamente se presentó una correlación negativa de W_{maintain} con el cenizas y los extractivos CH_2Cl_2 en en la torrefacción ligera y el severa se presentó nuevamente correlacionado negativamente CH_2Cl_2 y positivamente correlacionado con los extractivos en Et-To (Table 4). La cantidad de cenizas y los extractivos en CH_2Cl_2 son relacionado a componentes estructurales de la biomasa (ASTM, 2003d), los cuales son difíciles de decomponer en las temperaturas usadas en los diferentes tipos de torrefacción practicados (Chen et al., 2011), por lo que producen alto valor W_{maintain} .

Los valores de DR como es de esperar, estos fueron más altos al aumentar la temperatura de torrefaction (Tabla 3, Figura 7), ya que con éstas temperaturas hay una mayor degradación de los componentes de la madera (Chen et al., 2015). No obstante, una alta temperatura de torrefaction produce poca variación en el tiempo en alcanzar la DRmax, este varío de 2.62 min a 3.22 min, siendo el valor más bajo para ligera torrefaccion y el tiempo más largo para la severa (Tabla 3), observando que la diferencia entre estos dos extremos de torrefaccion es solamente de 0.60 min (36 segundos). Así mismo el tiempo donde se produce la DRmax nuevamente hay poca variación con las diferentes temperaturas de torrefaccion, para la ligera y media torrefaccion el tiempo donde ocurren los máximos valores DR fue de 5 minutos, mientras que en la torrefacción severa fue de 6 minutos (Figura 6).

El tiempo en alcanzar la pico deDR y el tiempo que se prolonga la máxima DR podemos inferir los tiempos de torrefacción de la biomasa de las 5 especies forestales pueden ser de hasta 6 minutos luego de alcanzado T_{BT} . Durante este período la biomasa pierde una alta proporción de los principales componentes, contenido volátiles, algunos extractivos, proporciones de hemicelulosas y pequeñas cantidades de celulosa (Chen et al., 2011). Entonces cuando se prolongan tiempos de torrefacción mayor a este tiempo se estaría aumentando los gastos energéticos, dando como resultados balances energéticos del proceso de torrefacción poco favorables (Yan et al., 2010).

Nomenclature

T_{BT} = temperature to the benning of torrefaction
 T_{50} = temperature at the level of 50% weight loss
 R_{50} = The rate of weight loss at T_{50} .
 $W_{loss-BT}$ = weight loss before torrefaction
 $W_{loss-DT}$ = weight loss during torrefaction
 $W_{maintain}$ = weight mainted at the end of torrefaction
 DR = devolatilisation rate
 D_{hc} = devolatilisation rate of hemicellulose
 D_c = devolatilisation rate of cellulose
 T_i = temperature at the beginning of degradation
 W_{T_i} = residual mass at T_i
 $T_{onset(hc)}$ = temperature at the onset of hemicellulose degradation
 $W_{Tonset(hc)}$ = residual mass at temperature for the onset of hemicellulose degradation
 T_{sh} = temperature corresponding to deflection point before maximum degradation of hemicellulose
 W_{Tsh} = residual mass at deflection point before maximum degradation
 $T_{offset(hc)}$ = temperature for offset of hemicellulose degradation (and onset of lignin tail degradation)
 $W_{Toffset(hc)}$ = residual mass at temperature for the offset of hemicellulose degradation (and the onset of lignin tail degradation)
 $T_{onset(c)}$ = temperature for the onset of cellulose degradation
 $W_{Tonset(c)}$ = residual mass at temperature for the onset of cellulose degradation
 T_m = temperature corresponding to maximum rate of mass loss
 W_{Tm} = residual mass at the maximum rate of mass loss
 $T_{offset(c)}$ = temperature for the offset of cellulose degradation
 $W_{Toffset(c)}$ = residual mass at temperature for the offset of cellulose degradation
 T_f = temperature corresponding to the ending of degradation
 W_{Tf} = residual mass at T_f
 C = carbon content
 N = nitrogen content
 C/N = ratio of carbol nitrogen
 HW = extractives in hot water
 CW = extractives in cold water
 CH_2Cl_2 = extractives in dichloromethane
 $Et-To$ = extractives in ethanol-toluene solution
 $NaOH$ = extractives in sodium hydroxide

Referencias

- Abdullah. SS; Yusup. S; Ahmad. MM; Ramli. A; Ismail. L. 2010. Thermogravimetry study on pyrolysis of various lignocellulosic biomass for potencial hydrogen production. *International Journal of Chemical and Biological Engineering*. 3(3):137-141.
- Abuelnuor. A.A.. Wahid. M.A.. Hosseini. S.E.. Saat. A.. Saqr. K.M.. Sait. H.H.. Osman. M.: Characteristics of biomass in flameless combustion: A review. *Renewable Sust. Energy Rev* (2014). doi:10.1016/j.rser.2014.01.079
- Acharya. B.. Sule. I.. & Dutta. A. (2012). A review on advances of torrefaction technologies for biomass processing. *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2(4). 349-369.
- Aragón-Garita S. Moya R. Bond B. Valaert J. Tomazello Filho M. Production and quality analysis of pellets manufactured from five potential energy crops in the Northern Region of Costa Rica 2016;87:84–95.

- Arteaga-Pérez LE. Segura C. Bustamante-García V. Gómez Cápiro O. Jiménez R. Torrefaction of wood and bark from *Eucalyptus globulus* and *Eucalyptus nitens*: focus on volatile evolution vs feasible temperatures. *Energy* 2015;93:1731-41.
- ASTM. American Society for Testing and Materials. D-1107-84 Standard test method for ethanol-toluene solubility of wood. In Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia. US. ASTM. Vol. 11.06. 2003c.
- ASTM. American Society for Testing and Materials. D-1108-96 Standard test method for dichloromethane solubles in wood. In Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia. US. ASTM. Vol. 11.06. 2003d.
- ASTM. American Society for Testing and Materials. D-1109-84 Standard test method for 1% sodium hydroxide solubility of wood. In Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia. US. ASTM. Vol. 11.06. 2003b.
- ASTM. American Society for Testing and Materials. D-1110-84 Standard test method for water solubility of wood. In Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia. US. ASTM. Vol. 11.06. 2003a.
- Avni. E.. & Coughlin. R. W. (1985). Kinetic analysis of lignin pyrolysis using non-isothermal TGA data. *Thermochimica acta*. 90. 157-167.
- Batidzirai. B.. van der Hilst. F.. Meerman. H.. Junginger. M. H.. & Faaij. A. P. (2014). Optimization potential of biomass supply chains with torrefaction technology. *Biofuels. Bioproducts and Biorefining*. 8(2). 253-282.
- Berndes. G; Hoogwijk. M; Van den Broek. R. 2003. The contribution of biomass in the future global energy supply: a review of 17 studies. *Biomass and Bioenergy* 25(1): 1-28.
- Browne. FL. 1958. Theories of the combustion of wood and its control. A survey of the literature. U.S. Forest Prod. Lab. Rep. 2136. 59pp. Madison .Wis.
- Carmona. V. B.. de Campos. A.. Marconcini. J. M.. & Mattoso. L. H. C. (2014). Kinetics of thermal degradation applied to biocomposites with TPS. PCL and sisal fibers by non-isothermal procedures. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 115(1). 153-160.
- Castro. A; Costa. FS. 2007. Drying and burning characteristics of ipe branco Wood cylinders. *Thermal Engineering*. 6(1): 35-40.
- Chen WH. Kuo PC. A study on torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by a thermogravimetry. *Energy* 2010;35:2580–6.
- Chen WH. Kuo PC. Torrefaction and co-torrefaction characterization of hemicellulose. cellulose and lignin as well as torrefaction of some basic constituents in biomass. *Energy* 2011;36:803–11.
- Chen. W. H.. Peng. J.. & Bi. X. T. (2015). A state-of-the-art review of biomass torrefaction. densification and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 44. 847-86
- Chen. W. H.. Peng. J.. & Bi. X. T. (2015). A state-of-the-art review of biomass torrefaction. densification and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 44. 847-866.
- Chen. W. H.. Ye. S. C.. & Sheen. H. K. (2012). Hydrolysis characteristics of sugarcane bagasse pretreated by dilute acid solution in a microwave irradiation environment. *Applied Energy*. 93. 237-244.
- Chew JJ. Doshi V. Recent advances in biomass pretreatment - torrefaction fundamentals and technology. *Renew Sustain Energy Rev* 2011;15:4212–22.
- Ciolkosz D. Wallace R. A review of torrefaction for bioenergy feedstock production. *Biofuel Bioprod Bior* 2011;5:317–29.
- Demirbas, A. Combustion characteristics of different biomass fuels, *Prog. Energy Comb. Sci.*, 30 (2011) 219-230.
- Demirbas. A. 2004. Combustion characteristics of different biomass fuels. *Progress in Energy and Combustion Science* 30: 219-230.

- Gaitán-Álvarez. J.. MOYA. R. (2016). Characteristics and properties of pellet fabricated with torrefaction biomass of *Gmelina arborea* and *Dipterix panamensis* at different time. *Revista Chapingo: Serie Ciencias Forestales y Ambiente* (Accepted).
- Gasparovic L. Korenova Z. Jelemensky L. 2010. "Kinetic study of wood chips decomposition by TGA". *Chemical Papers*. 64(2): 174-181.
- George. M.. Mussone. P. G.. & Bressler. D. C. (2014). Surface and thermal characterization of natural fibres treated with enzymes. *Industrial Crops and Products*. 53. 365-373.
- Grønli MG, Várhegyi G, Di Blasi C. Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood. *Ind Eng Chem Res* 2002;41:4201–8.
- Grønli MG. Várhegyi G. Di Blasi C. Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood. *Ind Eng Chem Res* 2002;41:4201–8.
- in biomass co-fired pulverised coal combustion". *Fuel*. 89: 2945-2952 (2010)
- Islam. S; Hamdan. S; Rahman. R; Jusoh. I; Ahmed. AS; Idrus. M. 2011. Dynamic young's modulus. morphological. and thermal stability of 5 tropical light hardwoods modified by benzene diazonium salt treatment. *BioResources* 6(1): 737-750.
- Joshi. Y.. Di Marcello. M.. & de Jong. W. (2015). Torrefaction: Mechanistic study of constituent transformations in herbaceous biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 115. 353-361.
- Kim. S.. & Dale. B. E. (2015). All biomass is local: The cost, volume produced, and global warming impact of cellulosic biofuels depend strongly on logistics and local conditions. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 9(4). 422-434.
- Kjaer. E.D.. Kajornsrichon. S.. Lauridsen. E.B. 1999. Heartwood, calcium and silica content in five provenances of teak (*Tectona grandis* L.). *Silvae genetica* 48: 1-7
- Kumar Jain. R. 1992. Fuelwood characteristics of certain hardwood and softwood tree species of India. *Bioresource Technology* 41: 129-133.
- McKendry P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresour Technol* 2008b;83:47–54.
- Medic. D.. Darr. M.. Shah. A.. Potter. B.. & Zimmerman. J. (2012). Effects of torrefaction process parameters on biomass feedstock upgrading. *Fuel*. 91(1). 147-154.
- Mészáros, E., Jakab, E., & Várhegyi, G. (2007). TG/MS, Py-GC/MS and THM-GC/MS study of the composition and thermal behavior of extractive components of *Robinia pseudoacacia*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79(1), 61-70.
- Moya R. Tenorio C. Fuelwood characteristics and its relation with extractives and chemical properties of ten fast-growth species in Costa Rica. *Biomass and Bioenergy* 2013; 56:14–21.
- Moya R. Tenorio C. Fuelwood characteristics and its relation with extractives and chemical properties of ten fast-growth species in Costa Rica. *Biomass and Bioenergy* 2013;56:14–21.
- Moya. R.. Rodriguez- Zúñiga. Puente-Urbina. A. (2017). Thermogravimetric and devolatilization analysis for five plantation species: extractives effect. ash compositions. chemical compositions and energetic parameters. ???
- Moya. R.. Rodriguez-Zuñiga; A.. Tenorio. C.. Valdez. J.. Valaert. J. 2015. Pellets evaluation made from tropical-climate agricultural and forestry crops of Costa Rica with a domestic stove. *Waste and Biomass Valorization* 6: 1037–1046 (2015b)
- Neto. A. R. S.. Araujo. M. A.. Souza. F. V.. Mattoso. L. H.. & Marconcini. J. M. (2013). Characterization and comparative evaluation of thermal, structural, chemical, mechanical and morphological properties of six pineapple leaf fiber varieties for use in composites. *Industrial Crops and Products*. 43. 529-537.
- Nimmo. W.. Daood. S.S.. Gibbs. B.M..” The effect of O₂ enrichment on NO_x formation

- Nocquet. T., Dupont. C., Commandre. J. M., Grateau. M., Thiery. S., & Salvador. S. (2014). Volatile species release during torrefaction of wood and its macromolecular constituents: Part 1—Experimental study. *Energy*. 72. 180-187.
- Offerman R. Seidenberger T. Thrän D. Kaltschmitt M. Zinoviev S. Miertus S. Assessment of global bioenergy potentials. *Mitig Adapt Strateg Glob Change* 2011; 16: 103-15.
- Ozgur. E; Falcone Miller. S; Miller. BG; Versan Kok. M. 2012. Thermal analysis of co-firing of oil shale and biomass fuels. *Oil Shales* 29(2): 190-201.
- Pelaez-Samaniego. M. R., Yadama. V., Garcia-Perez. M., Lowell. E., & McDonald. A. G. (2014). Effect of temperature during wood torrefaction on the formation of lignin liquid intermediates. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 109. 222-233.
- Peng JH. Bi XT. Lim J. Sokhansanj S. (2012) Development of torrefaction kinetics for British Columbia softwoods. *Int J Chem React Eng* 10(1):1542–6580 (ISSN (Online)).
- Peng. J. H., Bi. X. T., Sokhansanj. S., & Lim. C. J. (2013). Torrefaction and densification of different species of softwood residues. *Fuel*. 111. 411-421.
- Pereira. H., J. Graca and J.C. Rodrigues. 2003. Wood chemistry in relation to quality. In Barnett. J., G. JeEronimidis. eds. *Wood quality and its biological basis*. Blackwell Publishing Ltd. London. 3-40 p.
- Pierre, F., Almeida, G., Brito, J.O., Perré, P., 2011. Influence of torrefaction on some chemical and energy properties of maritime pine and pendunculate oak. *Biorerources* 6(2) 1204-1218.
- Pimchuai, A., Dutta, A., & Basu, P. (2010). Torrefaction of agriculture residue to enhance combustible properties. *Energy & Fuels*, 24(9), 4638-4645.
- Poletto, M. (2016). Effect of extractive content on the thermal stability of two wood species from Brazil. *Maderas. Ciencia y tecnología*, 18(3), 435-442.
- Poletto. M; Dettenborn. J; Pistor. V; Zeni. M; Zattera. AJ. 2010. Materials produced from plant biomass. Part I: evaluation of thermal stability and pyrolysis of wood. *Materials Research* 13(3): 375-379.
- Ramiah. MV. 1970. Thermogravimetric and differential thermal analysis of cellulose, hemicellulose, and lignin. *Journal of applied polymer science* 14: 1323-1337.
- Ramiah. Rv.. Thermogravimetric and differential thermal analysis of cellulose, hemicellulose and lignin. *J. Applied Polymer Sci.* 14 (1970) 1323-1337.
- SAS INSTITUTE. SAS/STAT®: user's guide: version 6.08. Carrey. 1997. v.2. 846p.
- Sebio-Puñal, T., Naya, S., López-Beceiro, J., Tarrío-Saavedra, J., & Artiaga, R. (2012). Thermogravimetric analysis of wood, holocellulose, and lignin from five wood species. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 109(3), 1163-116
- Seifert. K. Zur frage der Cellulose-Schnellbestimmung nach der Acetylaceton-Methode. *Das Papier* 1960; 14: 104-06.
- Shebani. AN; Van Reenen. AJ; Meincken. M. 2008. The effect of wood extractives on the thermal stability of different wood species. *Thermochimica Acta*. 471: 43-50.
- Skkar. C. 1972. *Water in Wood*. 1 ed. Syracuse University Press. Syracuse. 218 p.
- TAPPI. Technical Association of the Pulp and Paper Industry. US. Tappi T 222 om-02 revised 2002. Standart test for acid-insoluble lignin in wood and pulp. Parkway South Norcross. US. TAPPI. 2002.
- Tenorio C. Moya R. Arias-Aguilar D. Briceño-Elizondo E. Biomass yield and energy potential of short-rotation energy plantations of *Gmelina arborea* one year old in Costa Rica. *Ind Crops Prod* 2016;82:63–73.
- Tenorio. C., & Moya. R. (2013). Thermogravimetric characteristics, its relation with extractives and chemical properties and combustion characteristics of ten fast-growth species in Costa Rica. *Thermochimica Acta*. 563. 12-21.
- Tenorio. C., Moya. R., 2013. Thermogravimetric characteristics, its relation with extractives and chemical properties and combustion characteristics of ten fast-growth species in Costa Rica. *Thermochimica Acta* 563: 12-21

- Tenorio. C.. Moya. R.. Salas. C.. Berrocal. A. 2016b. Evaluation of wood properties from six native species of forest plantations in Costa Rica. *Revista Bosques* 33(2): 78-87.
- Van der Stelt MJC. Gerhauser H. Kiel JHA. Ptasiński KJ. (2011) Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: a review. *Biomass Bioenergy* 35:3748–62.
- Wang. G.. Luo. Y.. Deng. J.. Kuang. J.. & Zhang. Y. (2011). Pretreatment of biomass by torrefaction. *Chinese Science Bulletin*. 56(14). 1442-1448.
- Wannapeera J. Worasuwannarak Fungtammasan B. Effects of temperature and holding time during torrefaction on the pyrolysis behaviors of woody biomass. *J Anal Appl Pyrolysis* 2011;92:99–105.
- Wielage. B; Lampke. Th; Mark. G; Nestler. K; Starke. D. 1999. Thermogravimetric and differential scanning calorimetric analysis of natural fibers and polypropylene. *Thermochimica Acta* 337:169-177.
- Yan, W., Hastings, J. T., Acharjee, T. C., Coronella, C. J., & Vásquez, V. R. (2010). Mass and energy balances of wet torrefaction of lignocellulosic biomass. *Energy & Fuels*, 24(9), 4738-4742.
- Yang. H.. Yan. R.. Chen. H.. Lee. D. H.. & Zheng. C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*. 86(12). 1781-1788.

Objetivo específico 2: Establecer el cambio energético, químico y físico de las 5 especies de plantación antes y después de la torrefacción

- Artículo Científico 3

“Caracterización de biomasa torrefactada de cinco especies de reforestación (*Cupressus lusitanica*, *Dipteryx panamensis*, *Gmelina arborea*, *Tectona grandis* y *Vochisya ferruginea*) en Costa Rica”

Johanna Gaitán-Álvarez
Roger Moya Roque

Resumen

Debido a la importancia de los residuos de la industria de la madera y su posible aplicación de la torrefacción a este tipo de biomasa para aumentar la eficiencia energética, es que el presente estudio tiene como objetivo de establecer el cambio energético, químico y cambios en el comportamiento termogravimétrico de biomasa de residuos forestales. Para este análisis se utilizó residuos maderables de *Cupressus lusitanica*, *Dipteryx panamensis*, *Gmelina arborea*, *Tectona grandis* y *Vochyseya ferruginea*. Las cuales se sometieron a tres tiempos de torrefacción (8, 10 y 12 minutos) y tres diferentes temperaturas (200, 225 y 250 °C). Las variables evaluadas fueron pérdida de masa, poder calórico, porcentaje de cenizas, porcentaje de volátiles, porcentaje de lignina y celulosa, contenido de extractivos, análisis TGA y DTG y análisis de los espectros infrarrojos. Los resultados mostraron que la pérdida de masa en las cinco especies estudiadas varía entre 10 % y 70 %. En las propiedades energéticas evaluadas se obtuvo los porcentajes de cenizas vario entre 0,19 % y 7,00 %. Para el contenido de volátiles se tiene que estos varían entre 63 % y 85 % y son mayores que el testigo. En el caso del poder calórico de la biomasa torrefactada varió entre 17 MJ/kg y 23 MJ/kg, aumentando este valor con el aumento de la temperatura de torrefacción. Para las propiedades químicas se obtuvo que para celulosa los contenidos variaron entre 49,85% y 67,57%. En *D. panamensis*, *Gmelina arborea*, *T.grandis* y *V. ferruginea* el contenido de celulosa aumenta en las torrefacciones de 250°C. En el contenido de lignina los contenidos variaron entre 27,33% y 41,09 %. En los extractivos en agua fría los porcentajes varían entre 3,70% y 16,86%.

En el análisis TGA en las curvas de DTG en las torrefacciones de 250°C no se presentó la señal 290°C y 330°C que representa a la hemicelulosa. *D. panamensis* fue la especie que obtuvo una mejor estabilidad térmica con energías de activación mayores. En el FTIR se demostró que existe una variación mayor en las torrefacciones a 250°C en las bandas que representan la estructura de hemicelulosa, celulosa y lignina, especialmente la de hemicelulosa. El análisis multivariado mostró que el contenido de lignina, el porcentaje de cenizas, cantidad de extractivos en agua caliente, volátiles, la pérdida de masa, la energía de activación en celulosa y los extractivos son las variables que aportan mayor significancia para agrupar las especies con los diferentes tratamientos de torrefacción. El análisis de estos dos componentes mostró que las torrefacciones a partir de 225°C a 12 minutos presentan mayor degradación de la biomasa y las condiciones de mayor efecto fue la torrefacción en especial la de 250°C a 12 minutos. Las torrefacciones de 200°C a 8, 10 y 12 minutos y la de 225°C a 8 y 10 minutos se pueden clasificar como las más óptimas para torrefaccionar la biomasa. *C. lusitanica* y *D. panamenis* son las especies que presentaron mayor estabilidad térmica ante la torrefacción. Por lo tanto, se recomienda utilizar las torrefacciones ligeras de 200°C a 8, 10 y 12 minutos en todas las especies.

Palabras Clave

Biomasa, torrefacción, degradación térmica, Costa Rica

Abstract

Due to the importance of waste from the wood industry and its possible application of torrefaction to this type of biomass to increase energy efficiency, is that the present study aims to establish the energy, chemical change and changes in the Thermogravimetric behavior of biomass of forest residues. For this analysis wood residues of *Cupressus lusitanica*, *Dipteryx panamensis*, *Gmelina arborea*, *Tectona grandis* and *Vochyseia ferruginea* were used. These were torrefacted in three times (8, 10 and 12 minutes) and three different temperatures (200, 225 and 250 °C). The properties evaluated were mass loss, calorific power, ash percentage, volatile percentage, percentage of lignin and cellulose, extractive content, TGA and DTG analysis and analysis of infrared spectra. The results showed that the loss of mass in the five species studied varies between 10% and 70%. In the energetic properties evaluated, the ash percentages varied between 0.19% and 7.00%. For the volatile content, it is found that these vary between 63% and 85% and are greater than the control. In the case of the calorific value of the torrefaction biomass, it varied between 17 MJ / kg and 23 MJ / kg, increasing this value with the increase of the torrefaction temperature. For the chemical properties it was obtained that for cellulose the contents varied between 49.85% and 67.57%. In *D. panamensis*, *Gmelina arborea*, *T. grandis* and *V. ferruginea* the cellulose content increases in the torrefactions of 250 °C. In the lignin, content the contents varied between 27.33% and 41.09. In extractives in cold water, the percentages vary between 3.70% and 16.86%.

In the TGA analysis in the DTG curves at the 250 °C torrefaction the inflection in 290 °C and 330 °C representing the hemicellulose was not present. *D. panamensis* was the species that obtained the best thermal stability with higher activation energies. In the FTIR spectra it was shown that there is a greater variation in the torrefaction at 250 °C in the bands representing the hemicellulose, cellulose and lignin structure, especially the hemicellulose. The multivariate analysis showed that lignin content, percentage of ash, extractives in hot water, volatiles, loss of mass, activation energy in cellulose and extractives are the variables that contribute most to group the species with the different treatments of torrefaction. The analysis of these two components showed that torrefaction from 225 °C at 12 minutes presented greater degradation of the biomass especially the torrefaction of 250 °C at 12 minutes. Torrefaction from 200 °C at 8, 10 and 12 minutes and the torrefaction from 225 °C at 8 and 10 minutes can be classified as the optimal for thermal treatment of the biomass. *C. lusitanica* and *D. panamensis* are the species that presented greater thermal stability before torrefaction. Therefore, it is recommended to use light torrefactions of 200 °C at 8, 10 and 12 minutes in all species.

Keywords

Biomass, torrefaction, thermal stability, Costa Rica

Introducción

El acelerado crecimiento poblacional que se ha incrementado en 2 billones de habitantes solo en la última generación, principalmente en los países desarrollados, y la apertura de nuevas zonas de industrialización (Kannan & Vakeesan, 2016; Keipi et al., 2014), han generado una mayor demanda de energía global y se espera que en el año 2040 haya crecido en un 48% (Fournel et al., 2015; International Energy Outlook, 2016). Por otra parte, el cambio climático es uno de los principales fenómenos ambientales que enfrenta la sociedad a nivel global, este problema se ha incrementado por el aumento de las emisiones de dióxido de carbono (CO₂), metano y óxido nitroso (Wan et al., 2016). En la actualidad, entre las causas que han contribuido al incremento de CO₂ en la atmósfera figuran el uso

de combustibles fósiles (80-85%), la producción de cemento (3.1%) y el cambio de uso del suelo (30.2%) (Sánchez et al., 2015).

Esta problemática ha hecho que se estudie y se investiguen nuevas formas de obtención de energía, lo que ha fomentado la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías sostenibles que provengan de materias primas renovables (Bach & Skreiberg, 2016). Entre estas se puede considerar la biomasa, ya que es un producto limpio y renovable (Tenorio et al., 2014).

La biomasa ha sido considerada como una fuente de energía renovable atractiva para la generación de energía a base de calor (Roy & Corscadden, 2012). Además de ello, y otras de las ventajas más importantes, es que la biomasa se encuentra ampliamente disponible, produce bajas emisiones de CO₂, mantiene el ciclo natural del carbono y se considera la única fuente de energía renovable capaz de sustituir a los combustibles fósiles (Puig-Arnavat et al., 2016). Sin embargo, mientras que otras fuentes de energía renovables han experimentado un gran desarrollo (energía eólica y solar), la biomasa aún no ha cumplido todas las expectativas (Eseltine et al., 2013).

El desarrollo de la biomasa como energía se le señalan algunas desventajas que aún limita su óptimo desempeño: distribución dispersa lo que dificulta su recolección, de forma irregular, de baja densidad de energía, así como problemas para su almacenamiento y el transporte (Puig-Arnavat et al., 2016). Lo que repercute en la variabilidad de sus propiedades físicas (Ren et al., 2013). Otras de las desventajas que se señalan son: bajo poder calórico, alto contenido de humedad, naturaleza higroscópica, lo que provoca problemas en el transporte eficiente y económico del material, manejo del mismo, almacenamiento y conversión en productos de la biomasa (Athanasios et al., 2009).

La biomasa lignocelulósica es la que contiene mayor capacidad para generar energía renovable, esta se puede encontrar en residuos de diferentes industrias agrícolas y forestales (Bahng et al., 2009; Gokcol et al., 2009). Este tipo de biomasa, proveniente del sector forestal presenta gran potencial abastecimientos de energía debido a su baja humedad y bajo contenido de cenizas en relación a otros tipos de biomasa (Bach & Tran, 2015). En el proceso de producción de madera, la silvicultura de plantaciones está orientada a la obtención de madera sólida para aserrío, de modo que un porcentaje alto del volumen del árbol son transformados en residuos con potencial de utilización (Gómez et al., 2012).

Costa Rica, debido a su condición de clima tropical, permite el desarrollo de muchos cultivos. Sin embargo, la generación de residuos lignocelulósicos se ha convertido en un problema importante (Ulloa et al., 2004). Según Coto (2013), la producción de biomasa húmeda en Costa Rica es cerca de 27 millones de toneladas anuales, de estas los sectores agrícolas y de aserraderos (industria primaria forestal) representan cerca del 52%. El aprovechamiento de estos residuos se considera limitado y más bien representa costos de manipulación y eliminación, restricciones y hasta riesgos ambientales e industriales al sector como generación de lixiviados no tratados, emisiones de gases de efecto invernadero y riesgos de incendio (Chacón, 2012).

Costa Rica, como se indicó, al ser un país de clima tropical, se da positivamente la adaptación de plantaciones forestales de diferentes especies tanto nativas como exóticas (Moya, 2004). Entre estas se puede mencionar *Cupressus lusitanica*, *Dipteryx panamensis*, *Gmelina arborea*, *Tectona grandis* y *Vochisya ferruginea*, que son consideradas importantes para el sector forestal tanto por la calidad de su madera como por la adaptación a diferentes ecosistemas (Petit & Montagnini, 2004). Sin embargo, durante su industrialización se producen una gran cantidad de residuos tanto en la etapa de aprovechamiento como de producción de madera (Serrano y Moya, 2011). Pero como se ha indicado, dichos residuos tienen el potencial de ser aprovechados como energía (Aragón-Garita et al. 2014; Tenorio et al., 2014). Sin embargo, como todo tipo de biomasa

en Costa Rica, existen pocos estudios que muestren su potencial energético o la posibilidad de aumentar este potencial (Tenorio & Moya, 2012).

Dadas las características propias de la biomasa generada por la industria primaria forestal, es que se debe someter a tratamientos para mejorar sus condiciones naturales. Las tecnologías que utilizan el tratamiento térmico de la biomasa representan una salida para la conversión de esta en energía por medio de la combustión; pues pueden solucionar algunas de las dificultades antes expuestas (Medic et al., 2012). Dentro de estos tratamientos térmicos, la torrefacción parece ser una respuesta efectiva (Chen et al., 2015). Wang et al., (2011) y Peng et al., (2013) concuerdan en que la torrefacción aumenta la densidad energética de la biomasa y su resistencia a la humedad. La torrefacción de biomasa se lleva a cabo a temperaturas entre 200 y 300 °C con una duración de minutos a horas, casi siempre a presión atmosférica y en presencia de una atmósfera inerte. Durante este tipo de pretratamiento incluyen beneficios tales como: alto poder calórico, disminución atómica de enlaces O/C y H/C, menor contenido de humedad, mayor hidrofobicidad, mejora la capacidad de molienda entre otras entre otras (Van der Stelt et al., 2011; Chew et al., 2011; Ciolkosz & Wallace, 2011).

En recientes investigaciones, se ha estudiado el comportamiento del material biomásico ante la torrefacción y se ha logrado determinar que la lignina es un componente valioso de medir en la madera al igual que la celulosa y la hemicelulosa (Brebú & Vasile, 2010). La lignina es la segunda gran fuente de materia prima orgánica, constituye aproximadamente el 4-35 % en peso de la mayoría de la biomasa, de 16-25 % en peso de maderas duras y 23-35 % en peso de maderas suaves (Bridgewater, 2004; Gosselink et al., 2004). Señalando que la eficiencia y niveles de emisiones de combustión, en los sistemas de combustión de biomasa vegetal dependen de las propiedades del combustible, así como de las condiciones de funcionamiento del material (Janvijitsakul, 2008).

Por lo anterior, es de suma importancia cuantificar estos componentes que contiene la biomasa (celulosa, lignina y hemicelulosa). Estas propiedades pueden ser cuantificadas mediante técnicas como TGA (análisis termogravimétrico) y FTIR (análisis infrarrojo). El primer análisis nos da una indicación de la relación de hemicelulosa / celulosa / lignina (Vassilev et al., 2010), que son los parámetros de mayor importancia que afecta a la cinética de degradación del material. También se obtiene curvas de descomposición DTG para calcular el contenido de hemicelulosa, celulosa y lignina (Amutio et al., 2012; Conesa & Domene, 2011). Esto para obtener la composición estructural del material al aplicarle tratamientos de torrefacción.

FTIR es un análisis de espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier, en el cual se puede monitorear la descomposición de la biomasa al igual que los volátiles que se generan en el proceso de descomposición y torrefacción (Nistor & Vasile, 2013). Está información sobre el tipo, la cantidad y el tiempo de lanzamiento de productos gaseosos es esencial para obtener una comprensión completa de los fundamentos y mecanismos implicados en el proceso de descomposición térmica del material y también para formular estrategias eficaces de control de la contaminación al elaborar biomasa útil para procesos de generación de energía (Parshetti et al., 2014). Resaltando la importancia de este proceso para la comprobación de que no existan sustancias contaminantes generadas del proceso de torrefacción de la biomasa.

Debido a la generación constante de residuos en la industria de la madera y su posible aplicación de la torrefacción a este tipo de biomasa (Gáitan-Álvarez & Moya, 2016), es que el presente proyecto tiene como objetivo establecer el cambio energético (poder calórico, porcentaje de cenizas y porcentaje de volátiles), químico (porcentaje de lignina y celulosa, contenido de extractivos) y cambios en el comportamiento termogravimétrico y en el espectro infrarrojo de biomasa proveniente de 5 especies maderables de plantación, sometidas a 3 temperaturas y 3 periodos de tiempos de torrefacción. Este estudio permitirá

mejorar el tratamiento de la biomasa y así obtener materias primas renovables viables para la generación de energía limpia.

Materiales y Métodos

Procedencia y características del material

Se utilizó residuos maderables de las especies *Cupressus lusitanica*, *Dipteryx panamensis*, *Gmelina arborea*, *Tectona grandis* y *Vochyseia ferruginea*, provenientes de plantaciones de rápido crecimiento en diferentes sitios de Costa Rica. La edad de las plantaciones que se utilizaron oscila entre los 8 y 14 años. Para todas las especies el aserrín se obtuvo recolectándolo directamente del proceso de aserrío. El aserrín una vez recolectado se dejó secar al aire hasta alcanzar aproximadamente 14% de contenido de humedad, que es la condición de contenido de humedad de equilibrio donde se realizan las pruebas. Se utilizó un tamiz entre 40 y 60 mesh, obteniendo un tamaño de partículas entre 250 μm y 425 μm .

Proceso de torrefacción

Se tomó aproximadamente 500 gramos de aserrín de cada especie y se dividió para aplicar tres tiempos diferentes de exposición del material a la torrefacción (8, 10 y 12 minutos) y tres diferentes temperaturas (200, 225 y 250°C), teniendo por especie nueve tratamientos. Este proceso se utilizó una mufla marca Thermolyne Furnace 48000 y para controlar el flujo de aire se selló y cada 4-5 minutos se liberó el aire por una llave de paso para evitar el ingreso de oxígeno y evitar la combustión del material en el momento que se realice el proceso de torrefacción (Gáitan-Álvarez y Moya, 2016)

Propiedades de biomasa:

Pirolisis 25-800 °C, lignina, celulosa, contenido de cenizas, contenido de volátiles, poder calórico neto extractivos en agua (caliente y fría), y en solución etanol-tolueno.

Propiedades de la biomasa torrefactada:

Pérdida de masa después de la torrefacción. Contenido de lignina, contenido de celulosa, contenido de cenizas, contenido de volátiles, poder calórico neto extractivos en agua (caliente y fría), y en solución etanol-tolueno

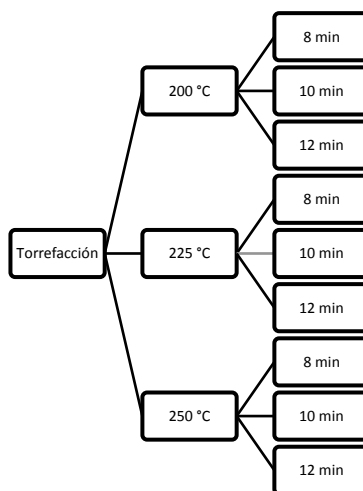


Figura 1. Esquema de las propiedades determinadas antes y después de la torrefacción, así como las temperaturas y tiempos de torrefacción.

Diseño experimental

El diseño experimental del proyecto consta de un diseño factorial de nivel dos, donde cada nivel corresponde a las variables dependientes a evaluar. El nivel uno correspondió a

al tiempo de exposición de la biomasa a la torrefacción, se consideraron tres tiempos, a 8 minutos, a 10 minutos y a 12 minutos. El segundo nivel factorial fue la temperatura a la cual se le aplicó a la biomasa, en este nivel se definieron tres temperaturas, a 200°C, a 225°C y a 250°C. Este diseño se aplicó para cada una de las especies estudiadas en el proyecto (*Cupressus lusitanica*, *Dipteryx panamensis*, *Gmelina arborea*, *Tectona grandis* y *Vochyseae ferruginea*). Obteniendo así un análisis factorial de grado dos por especie, este diseño se repitió una única vez por especie y para cada uno de los ensayos realizados se utilizaron tres muestras.

Determinación de propiedades energéticas

El poder calórico neto (CVN) se determinó sin presencia de agua (0% contenido de humedad). La determinación del CVN se realizó usando la prueba calorimétrica de Parr's en el equipo con modelo 6725 Semimicro Calorimeter, mediante la norma ASTM D-5865 (ASTM, 2003). En relación con el porcentaje de cenizas se siguió el procedimiento detallado en la norma ASTM D 1102-84 (ASTM, 2013), para este se debe utilizar una muestra de aserrín de g. El contenido de humedad (CH) de la biomasa se va determinó mediante una balanza de humedad modelo MB45, marca OHAUS, que determinó la humedad en relación al peso inicial. Para el cálculo del porcentaje de volátiles se van a utilizaron muestras de 3 g, siguiendo lo estipulado en norma ASTM D1762-84 (ASTM, 2013).

Determinación de propiedades químicas

El porcentaje lignina del material se va obtuvo mediante el procedimiento descrito en la norma TAPPI T22 om-02 (TAPPI, 2002). Para el porcentaje de celulosa se va utilizó el procedimiento de la norma TAPPI T 17 wd-70 (TAPPI, 1997). Para el cálculo de porcentaje de extractivos en etanol y tolueno se siguió el procedimiento de la norma ASTM D-1107-96 (ASTM, 2013), agua caliente y agua fría con la norma ASTM D-1110-84 (ASTM, 2013).

Análisis termogravimétrico TGA

La curva de descomposición de análisis termogravimétrico (TGA) se llevó a cabo a presión atmosférica en un ambiente inerte utilizando alrededor de 5 mg del aserrín previamente torrefaccionado de cada una de las especies. El rango de calentamiento fue de 20 °C/min en una atmósfera de nitrógeno (N₂ UAP, 100 mL/min) llegando a una temperatura máxima de 800 °C. Se utilizó un Analizador Termogravimétrico modelo SDT Q600 marca TA Instruments. El análisis TGA proporciona los valores de la pérdida de masa en relación a la temperatura y a partir de ellas se obtienen las derivadas del porcentaje de masa con respecto a la temperatura DTG) con el objetivo de determinar el rango y la temperatura a la cual se lleva a cabo la descomposición de las muestras. Las curvas de TGA y DTG fueron analizadas utilizando el programa A Instruments Universal Analysis 2000.

Para realizar el análisis de estabilidad térmica se utilizó el programa Magic Plot donde se identificaron los puntos de descomposición de hemicelulosa y celulosa. Obteniendo esta información se desarrolló el modelo descrito en la Ecuación 2 la cual proviene del modelo linealizado que se presenta en la ecuación 1 propuesto por (Vyazovkin & Sbirrazzuoli, 2003); con el objetivo de calcular la energía de activación de la descomposición de cada componente del material en estudio (hemicelulosa y celulosa).

$$K = K_0 * e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \quad (1)$$

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln K_0 + \left(\frac{-E}{RT}\right) + n \ln(1 - \alpha) \quad (2)$$

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln A + \left(\frac{-E}{R}\right) \left(\frac{1}{T}\right) + n \ln(1 - \alpha)$$

Donde: α : es la pérdida de masa, da/dt : tasa de pérdida de masa en función del tiempo, K_0 : factor de entropía.

E: energía de activación, and T: temperatura.

Análisis de espectroscopia de Infrarrojo por transformadas de Fourier FTIR

El análisis infrarrojo se realizó en un analizador Nicolet 380 Thermo Fisher Scientific, de marca Thermo Scientific, con implemento Smart iTR marca Thermo Scientific. Se realizaron mediciones con 32 barridos tanto para la muestra como para el fondo. Todas las mediciones tienen una resolución de $0,482\text{ cm}^{-1}$, este análisis se aplicó a la biomasa torrefaccionada en diferentes temperaturas.

Los espectros obtenidos fueron procesados en el programa OMNIC. Se aplicó una corrección de línea base entre el rango de $1800\text{ a }800\text{ cm}^{-1}$ y se identificaron las principales señales en la banda. Fue seleccionada esta banda ya que varios trabajos han determinado que es el rango donde más ocurre variación de las propiedades de vibración de la madera (Calienno et al., 2015, Li et al., 2015) y estas son detalladas en la Tabla 1. Se tomó como referencia el pico de 1031 cm^{-1} , por la estabilidad que presentó en todos los espectros estudiados. Luego se calculó la relación entre los diversos picos en el intervalo de $800\text{ a }1800\text{ cm}^{-1}$ (Ecuación 3), con respecto a la banda de 1031 cm^{-1} para todos los tratamientos. Entonces fue calculado el radio entre los diferentes picos en el rango entre $800\text{ a }1800\text{ cm}^{-1}$ (Ecuación 3) y la intensidad de 1031 cm^{-1} en todos los diferentes procesos de torrefacción de biomasa.

$$\text{Radio de Intensidad } (I_n/T_{1031}) = \frac{\text{Intensidad del pico entre } 1800 \text{ a } 800\text{ cm}^{-1}}{\text{Intensidad de la señal a } 1031\text{ cm}^{-1}} \quad (3)$$

Cuadro 1. Resumen de las bandas FTIR observadas en el rango de $800\text{ and }1800\text{ cm}^{-1}$ en especies maderables

S/N	Posición (cm^{-1})	Asignación de señal	Polímero representante
Picos presentes en especies maderables			
1	810	C=O	Glucomanano
2	1031	C-O enlace	Celulosa y hemicelulosa
3	1053	C-O enlace	Celulosa y hemicelulosa
4	1108	Cadena de aromático y enlace C-O	Polisacáridos y lignina
5	1158	C-O-C vibración	Celulosa y hemicelulosa
6	1231	C-O anillo siringil	Lignina
7	1318	C-O vibración	Lignina
8	1373	C-H deformación	Celulosa and hemicelulosa
9	1419	C-H deformación con anillo aromático	Lignina
10	1453	CH deformación, asimetría en CH_3 y CH_2	Celulosa
16	1506	Vibración de cadenas de aromáticos (C=C)	Lignina
19	1595	Vibración de cadenas de aromáticos (C=C)	Lignina
24	1652	Conjugaciones de C=O combinados con C=O enlaces de diferentes grupos	Hemicelulosa
25	1717	C=O enlaces	Ácidos carboxilos en lignina
26	1733	Conjugaciones de C=O	Xilano en hemicelulosas
Picos presentes en especies maderables			
	1616	Vibración de cadenas de aromáticos (C=C)	Taninos
	1635	Vibración de cadenas de aromáticos (C=C)	Taninos
	1675	C=O enlaces conjugados con aromáticos	Lignina

Fuente: Li et al, Bonifazi et al., 2015

Análisis estadístico

Se realizó un análisis descriptivo (media, desviación estándar, valores máximos y mínimos) para todas las variables. Además, primero se verificó si las variables cumplían con los supuestos de normalidad y homocedasticidad de las varianzas. Para el análisis de varianza de las propiedades de la biomasa ante la torrefacción se utilizó el modelo detallado en la ecuación 4. Este análisis de varianza ANOVA se va utilizó para verificar la existencia de diferencias significativas entre los promedios de las variables ($P < 0,05$) y finalmente se aplicó la prueba de Tukey para determinar las diferencias estadísticas entre las medias. Este análisis se va corrió en el programa InfoStat.

$$Y = \mu + t_i + T_i + t_i * T_i + e_i \quad (4)$$

Donde:

Y_i: es la observación de cada propiedad de la biomasa

M: es la media general,

t_i: es el efecto aleatorio del tiempo de la torrefacción

T_i es el efecto aleatorio de la temperatura de la torrefacción

t_i*T_i: efecto de la interacción del tiempo y la temperatura

e_i: es el efecto aleatorio residual o el error.

Resultados

Como es esperar se presenta una pérdida de masa con la torrefacción, la cual varía entre el 10% y el 70% según especie, temperatura o tiempo de torrefacción (Figura 2). La biomasa que presentó la menor pérdida de masa con la torrefacción fue cuando esta se trató a 200 °C en periodos de tiempo de 8, 10 y 12 minutos en las cinco especies estudiadas (Figura 2). Por el contrario, los mayores porcentajes de pérdida de masa en biomasa se presentaron cuando la torrefacción se hace a 250 °C y tiempos de 8, 10 y 12 minutos (Figura 2). Fue también comprobado que cuando la biomasa se torrefacciona a 250 °C en tiempos 12 minutos ocurre la mayor pérdida de peso en todas las especies (Figura 2). También fue posible observar que en todas las especies la utilización de temperaturas de 200°C y 225°C en la torrefacción, la disminución de la masa fue un promedio de 10%, pero cuando se utiliza una temperatura de 250°C, la pérdida de masa es superior al 20%.

Con respecto a los tiempos de torrefacción, se observó que la temperatura de 200°C en torrefacción presenta una pérdida relativamente constante con los tiempos de torrefacción en todas las especies. En la temperatura de 225°C se observa que existe un aumento en la pérdida de masa en el tiempo de 12 minutos especialmente en *C. lusitanica* (Figura 2a), *D. panamensis* (Figura 2b), *G. arbórea* (Figura 2c) y *V. ferruginea* (Figura 2e), luego que la pérdida de masa fue similar en los 8 y 10 minutos de torrefacción en las todas las especies. Finalmente, en la torrefacción de 250°C hay un incremento relativamente constante con el aumento del tiempo de torrefacción en *C. lusitanica*, *G. arborea*, *T. grandis* y *V. ferruginea* (Figura 2a, 2c-e) y en *D. panamensis* la torrefacción a 250°C en los tiempos de 8 y 10 minutos fueron similares, pero hay un incremento de la pérdida de peso en el tiempo de 12 min a esa temperatura (Figura 2b).

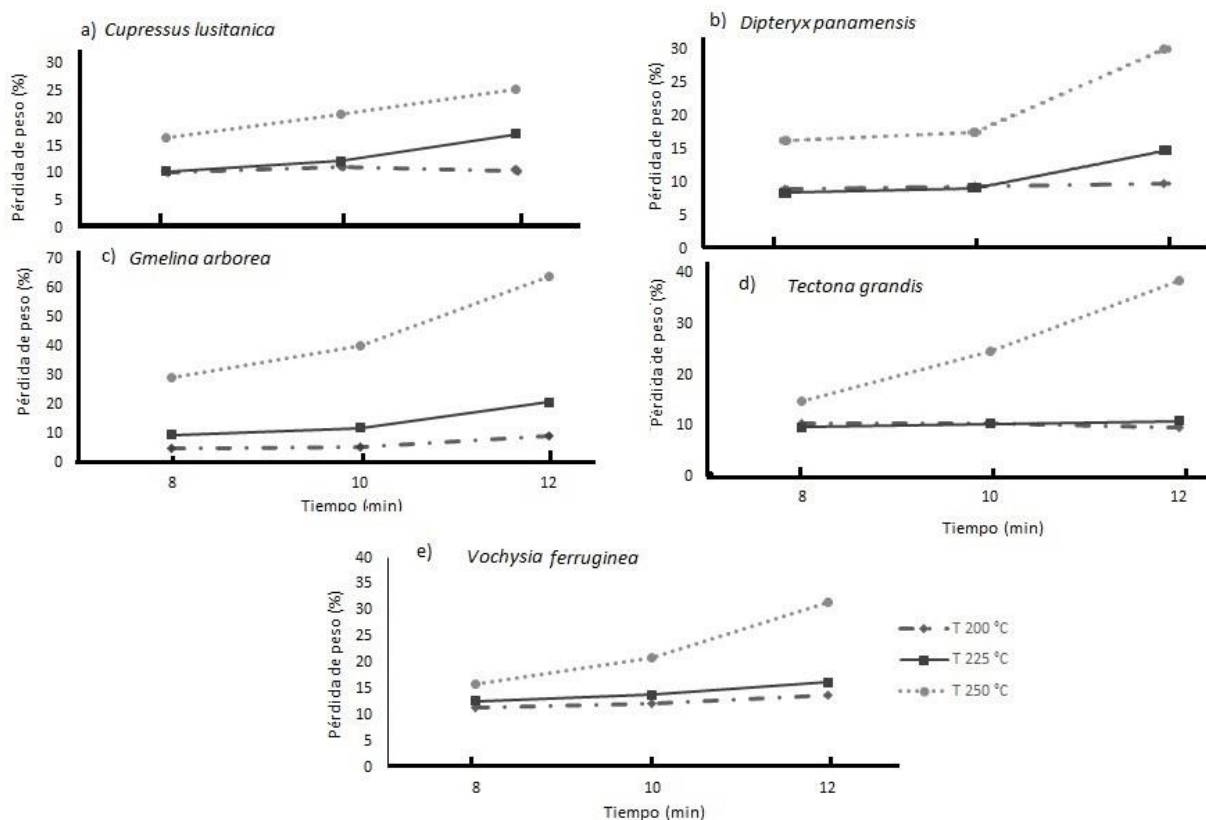


Figura 2. Pérdida de masa para biomasa torrefactada a diferentes temperaturas y tiempos de cinco especies forestales.

Propiedades energéticas

En la Cuadro 2 se presentan los resultados de porcentajes de cenizas y volátiles obtenidos en las diferentes biomasa torrefactada s. En general se observa que la torrefacción entre 200 °C y 225 °C el porcentaje de cenizas es menor que la biomasa no torrefactada. El porcentaje cenizas varía entre 0,19 % a 7,00 %, siendo *C. lusitanica* la que obtuvo menor porcentaje de cenizas en las temperatura de torrefacción de bajo 225 °C, sin embargo esta especie junto con *G. arborea* y *V. guatemalensis* en la torrefacción de 250°C a 10 y 12 minutos presentaron los mayores porcentaje de cenizas. La biomasa torrefaccionado de *D. panamensis*, la torrefacción disminuye el porcentaje de cenizas con respecto al testigo y los termotratamientos de 200°C a 12 minutos, 225°C a 8 minutos y 250°C a 10 y 12 minutos no presentan diferencias estadísticas entre ellos. *G. arborea* y *V. ferruginea* solamente el termotratamiento de 250°C a 10 y 12 minutos el porcentaje de ceniza fue fueron estadísticamente mayor en relación con el resto de las temperaturas de torrefacción y la biomasa no torrefactada. Finalmente, la biomasa de torrefaccionado de *Tectona grandis* la torrefacción disminuyó la cantidad de cenizas (Cuadro 2).

Los porcentajes de volátiles en la biomasa torrefactada variaron entre 68,77% a 84,94% (Cuadro 2). En general se observa que cuando la biomasa se torrefacciona a temperaturas de 200 °C y 225°C los porcentajes de volátiles aumentan en relación al testigo, pero cuando la biomasa es torrefaccionada a 250°C, el porcentaje de volátiles

disminuyen. En la biomasa de *C. lusitanica*, la torrefacción aumento los porcentajes de volátiles a las temperaturas de 200°C, 225°C hasta la torrefacción de 250 °C y una duración de 8 minutos, en los cuales no se presentaron diferencias estadísticas entre ellos. En tanto que la torrefacción de 10 y 12 minutos a 250°C estos disminuyen en relación al resto de temperatura de termotratamiento. Para la biomasa de *D. panamensis*, no existe un aumento en el porcentaje de volátiles hasta llegar a una temperatura de torrefacción de 225°C y una duración de 8 minutos. Luego de en la temperatura de torrefacción de 225°C y una duración de 10 y 12 minutos aumentan el porcentaje de volátiles, luego en las temperaturas de torrefacción de 250°C a 10 y 12 minutos los volátiles decrecen (Tabla 2).

Para la biomasa de *G. arborea* la torrefacción aumenta el contenido de volátiles en temperaturas entre los 200 °C en los diferentes tiempos y 225°C hasta los 10 minutos, posteriormente de la torrefacción a 250 °C en los diferentes tiempos y a 225 °C con 12 minutos de duración disminuye el porcentaje de volátiles. En el caso de *T. grandis* la torrefacción de 200 °C para todos los tiempos, 225 °C a 8 minutos y 250°C a 8 minutos los volátiles aumentan, sin embargo, en 225°C a 12 minutos y 250°C a 12 minutos estos disminuyen. En *V. ferruginea* la torrefacción de biomasa aumentando el contenido de volátiles hasta la temperatura de 250°C a 8 minutos, posterior a esta temperatura los porcentajes disminuyen para la torrefacción de 250°C a 10 minutos y 250°C a 12 minutos.

Cuadro 2. Porcentaje de cenizas y volátiles para biomasa torrefactada a diferentes temperaturas y tiempos de cinco especies forestales.

Temperatura (°C)	Tiempo (min)	<i>Cupressus lusitánica</i>		<i>Dipteryx panamensis</i>		<i>Gmelina arborea</i>		<i>Tectona grandis</i>		<i>Vochysia ferruginea</i>	
		Cenizas (%)	Volátiles (%)	Cenizas (%)	Volátiles (%)	Cenizas (%)	Volátiles (%)	Cenizas (%)	Volátiles (%)	Cenizas (%)	Volátiles (%)
200	Testigo	0,19 ^A (9,85)	80,45 ^A (1,54)	1,83 ^A (89,67)	82,37 ^A (0,70)	1,00 ^A (3,26)	80,51 ^A (0,71)	2,78 ^A (2,49)	81,75 ^A (0,23)	0,99 ^A (1,50)	80,36 ^A (0,83)
	8	0,08 ^A (8,25)	85,17 ^B (0,21)	0,24 ^B (15,24)	82,03 ^A (0,63)	0,72 ^A (14,24)	87,47 ^B (0,69)	0,66 ^B (14,97)	85,10 ^B (0,29)	1,49 ^A (17,66)	83,72 ^B (0,71)
	10	0,12 ^A (22,46)	85,36 ^B (0,75)	0,25 ^C (13,47)	82,82 ^A (0,32)	0,77 ^A (2,08)	83,83 ^C (1,83)	0,55 ^B (2,27)	85,95 ^B (0,41)	1,12 ^A (16,95)	83,02 ^B (0,15)
	12	0,09 ^A (3,34)	85,08 ^B (0,37)	1,52 ^A (17,31)	82,87 ^A (0,28)	0,72 ^A (2,47)	85,90 ^C (0,88)	0,60 ^B (4,70)	85,70 ^B (0,30)	1,31 ^A (15,70)	84,59 ^B (0,57)
	8	0,08 ^A (2,97)	84,64 ^B (0,70)	1,54 ^A (17,25)	83,74 ^A (0,31)	0,60 ^A (11,02)	86,43 ^C (0,67)	0,55 ^B (1,50)	85,18 ^B (0,39)	1,30 ^A (4,73)	83,67 ^B (0,47)
225	10	0,22 ^A (19,45)	84,22 ^B (0,45)	0,23 ^{BC} (6,97)	85,84 ^B (0,31)	1,05 ^A (7,27)	85,04 ^C (0,49)	0,60 ^B (22,42)	83,86 ^C (0,31)	1,52 ^A (20,83)	83,08 ^B (0,81)
	12	0,33 ^A (13,80)	83,32 ^B (0,33)	0,16 ^{BC} (16,80)	84,94 ^B (0,77)	1,81 ^A (2,37)	68,77 ^D (0,58)	1,81 ^B (2,37)	68,77 ^C (0,58)	1,30 ^A (11,23)	81,36 ^A (2,89)
	8	0,26 ^A (20,92)	82,63 ^B (1,01)	0,24 ^{BC} (19,09)	80,99 ^A (0,77)	1,36 ^A (2,79)	72,63 ^E (0,48)	0,66 ^B (0,74)	84,12 ^C (0,40)	1,30 ^A (21,64)	82,57 ^A (0,66)
250	10	4,84 ^B (22,65)	79,93 ^C (0,48)	0,33 ^A (8,16)	78,94 ^C (0,37)	3,42 ^B (7,22)	63,41 ^F (1,49)	0,81 ^B (11,18)	81,14 ^A (0,85)	4,82 ^B (23,94)	79,94 ^A (0,37)
	12	7,00 ^C (9,88)	75,35 ^D (1,13)	0,72 ^A (9,86)	79,77 ^C (2,58)	5,59 ^C (16,83)	67,62 (1,68) ^G	1,05 ^C (2,97)	76,91 ^D (0,53)	7,00 ^C (9,25)	75,35 ^C (0,43)

Nota: letra al lado del número representa nivel de significancia estadística a 95% entre torrefacciones, número entre paréntesis los coeficientes de variación.

En el caso del poder calórico de la biomasa torrefactada a los diferentes tiempos y temperaturas evaluados varió entre 17 MJ/kg y 23 MJ/kg. En el caso de *C. lusitánica* ninguna temperatura de torrefacción en los diferentes tiempos presentaron diferencias estadísticas entre ellas (Figura 3a). En *D. panamenensis* se observa un ligero aumento del poder calórico con la temperatura y tiempo de torrefacción, sin embargo, fue estadísticamente diferente en la biomasa torrefaccionada a 225°C y 250°C a 12 minutos (Figura 3b). En *G. arborea* la torrefacción a los 200 °C fue la que presentó los valores más bajos de poder calórico, mientras que en la torrefacción a los 225 °C y 250°C para todos los tiempos se presentó un aumento en los valores, sin embargo, el único que presentó diferencias significativas fue la biomasa a 250°C a 12 minutos, la cual obtuvo el valor más alto (Figura 3c). En *T. grandis* no se presentaron diferencias significativas entre las temperaturas y tiempos de torrefacción manteniéndose los valores de poder calórico en un rango de 18 MJ/Kg a 21 MJ/kg (Figura 3d). En *V. ferruginea* no se presentaron diferencias estadísticas entre torrefacción a las diferentes temperaturas y tiempos de la biomasa, manteniéndose en un rango de los 18 MJ/Kg a los 20 MJ/Kg (Figura 3e).

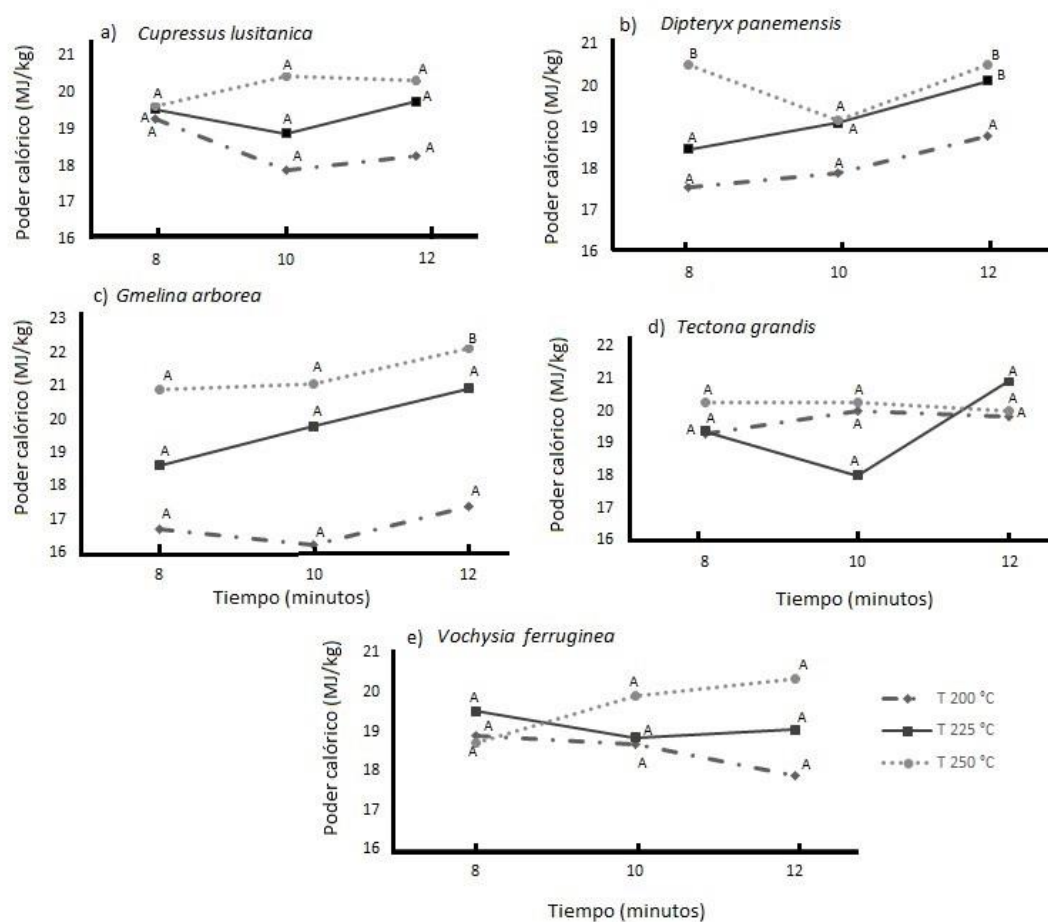


Figura 3. Poder calórico para biomasa torrefactada a diferentes temperaturas y tiempos de cinco especies forestales.

Propiedades químicas

En la cuantificación del porcentaje de celulosa de *C. lusitanica* se encontró que este valor varió entre 54,72% a 64,71% (Cuadro 3) y que cuando esta biomasa se torrefacta en las condiciones probadas, solamente la torrefacción a 200°C a 12 minutos y 225°C a 10 minutos disminuye la cantidad de celulosa. En el caso de *D. panamensis* la torrefacción aumenta el contenido de celulosa cuando la biomasa se torrefacta a 250°C en los diferentes tiempos. Para *G. arborea* el porcentaje de celulosa aumentó solamente cuando la biomasa es torrefactada a 250°C a 10 minutos. Para la especie *T. grandis* el único proceso de torrefacción que presentó un aumento de celulosa a 250°C a 12 minutos. La biomasa de *V. ferruginea* las condiciones que aumentaron significativamente la celulosa fueron las torrefacciones de 225 °C a 10 y 12 minutos y 250 °C a 10 minutos (Cuadro 2).

En relación con el porcentaje lignina fue observado que *C. lusitanica* presentó valores entre 27,33 % y 41,09 %; obteniendo la torrefacción a 225 °C y 10 minutos el porcentaje más bajo y el más alto estadísticamente en la biomasa torrefactada a 250 °C con un tiempo de 12 minutos (Cuadro 3). En el caso de *D. panamensis* la torrefacción aumentó estadísticamente los contenidos de lignina en torrefacción a 250 °C con tiempos de 8, 10 y 12 minutos. *G. arborea*, la torrefacción con temperaturas bajas disminuyó el porcentaje de lignina hasta llegar a los 225°C con un tiempo de 8 minutos, luego el contenido de lignina aumentó en la biomasa torrefactada a 250 °C con tiempos de 10 minutos, pero luego disminuyó la cantidad de lignina en biomasa con temperatura de 250 °C y tiempos de 12 minutos. En el caso de *T. grandis* los contenidos de lignina aumentaron con la torrefacción, siendo la torrefacción a 250 °C y 12 minutos la que presentó el valor más alto. En *V. ferruginea* se presentó un aumento de la cantidad de cenizas con el aumento de la temperatura y tiempo de torrefacción.

Los porcentajes de extractivos de la biomasa en etanol-tolueno, agua fría y agua caliente se presentan en la Cuadro 4. Para *C. lusitanica*, *G. arborea* y *T. grandis* la torrefacción aumento el contenido de extractivos en etanol-tolueno en todas las temperaturas y tiempos. En la biomasa de *D. panamensis* la torrefacción disminuyó los contenidos de extractivos en la biomasa y la biomasa de *V. ferruginea* los extractivos en etanol-tolueno disminuyeron, siendo la torrefacción a 200°C y 8 y 12 minutos, la de 225°C a 10 minutos y la de 250°C a 12 minutos con los menores valores.

En relación a los extractivos en agua fría, se observó que la biomasa de *C. lusitanica* los extractivos aumentaron. En la biomasa de *D. panamensis* la torrefacción disminuyó el contenido de extractivos solubles en agua fría. En la biomasa de *G. arborea* disminuyó con temperatura de torrefacción de 200°C a 8 minutos, la temperatura de 225°C a 12 minutos y la temperatura de 225°C a 10 a 12 minutos. En biomasa de *T. grandis* la torrefacción disminuyó el contenido de extractivos en agua en la torrefacción de 225°C a 12 minutos y las temperaturas de 250°C a 10 y 12 minutos. Para la biomasa de *V. ferruginea* la torrefacción disminuyó los extractivos en agua fría, no evidenciando diferencias significativas entre las biombras torrefactadas (Cuadro 4).

Los porcentajes de extractivos solubles en agua caliente en *C. lusitanica* no presentaron evidencias estadísticas en las diferentes condiciones de torrefacción y el testigo. Para *D. panamensis* la torrefacción disminuyó el contenido de extraíbles en agua caliente, siendo la torrefacción a 250°C y a 10 y 12 minutos las que presentaron los porcentajes más bajos. En *G. arborea*, la exposición de la biomasa ante la torrefacción ocasionó un aumento en los porcentajes de extractivos. En la biomasa de *T. grandis* la torrefacción aumentó el contenido de extractivos solubles en agua caliente, siendo la

torrefacción a 200°C a 8 minutos y la de 225°C a 8 minutos las que obtuvieron los mayores valores. En la biomasa de *V. ferruginea* la torrefacción disminuyó el contenido de extractivos en agua caliente, presentado los valores más bajos la torrefacción a 200°C en todos los tiempos y la de 225°C a 10 minutos (Cuadro 4).

Cuadro 3. Porcentaje de celulosa y lignina para biomasa torrefactada a diferentes temperaturas y tiempos de cinco especies forestales.

Temperatura (°C)	Tiempo (min)	<i>Cupressus lusitanica</i>		<i>Dipteryx panamensis</i>		<i>Gmelina arborea</i>		<i>Tectona grandis</i>		<i>Vochysia ferruginea</i>	
		Celulosa (%)	Lignina (%)	Celulosa (%)	Lignina (%)	Celulosa (%)	Lignina (%)	Celulosa (%)	Lignina (%)	Celulosa (%)	Lignina (%)
200	Testigo	64,71 ^A (2,04)	31,39 ^A (0,77)	49,85 ^A (2,09)	20,26 ^A (4,49)	55,59 ^A (0,78)	23,98 ^A (5,65)	54,40 ^A (7,39)	22,10 ^A (6,36)	50,94 ^A (1,70)	12,63 ^A (12,82)
	8	59,21 ^A (10,28)	29,92 ^A (0,95)	54,61 ^A (2,65)	24,44 ^A (6,31)	62,47 ^A (10,22)	18,36 ^B (3,33)	49,76 ^A (1,40)	34,88 ^B (1,97)	49,90 ^A (3,11)	13,76 ^A (13,23)
	10	55,79 ^A (2,47)	30,70 ^A (0,79)	50,11 ^A (5,25)	22,35 ^A (1,49)	52,31 ^A (6,77)	21,24 ^B (1,86)	55,84 ^A (3,27)	34,51 ^B (0,85)	49,40 ^A (2,69)	17,63 ^B (0,94)
	12	54,72 ^B (4,40)	29,62 ^A (1,86)	53,52 ^A (1,73)	22,31 ^A (12,95)	54,30 ^A (3,23)	22,65 ^B (7,50)	58,02 ^A (0,83)	34,33 ^B (2,98)	52,32 ^A (1,92)	21,58 ^C (1,33)
225	8	59,03 ^A (10,45)	28,95 ^A (3,10)	55,24 ^A (7,38)	26,07 ^A (30,85)	59,40 ^A (6,11)	21,84 ^B (6,23)	60,54 ^A (7,06)	33,34 ^B (6,22)	51,45 ^A (1,48)	22,08 ^C (3,83)
	10	54,08 ^B (2,25)	27,33 ^B (1,08)	47,83 ^A (3,23)	23,97 ^A (1,88)	56,10 ^A (4,42)	27,01 ^C (4,08)	58,91 ^A (8,46)	29,28 ^C (1,95)	66,00 ^B (11,44)	18,71 ^C (2,84)
	12	57,69 ^A (2,06)	32,30 ^A (5,62)	47,58 ^A (5,04)	26,26 ^A (7,24)	56,10 ^A (1,37)	25,88 ^C (2,33)	56,10 ^A (1,37)	28,18 ^C (3,07)	65,82 ^C (9,28)	19,98 ^C (5,12)
250	8	56,91 ^A (2,97)	34,45 ^A (3,77)	59,28 ^B (1,80)	31,40 ^B (5,27)	57,65 ^A (3,48)	27,34 ^C (2,18)	56,42 ^A (5,17)	29,53 ^C (0,79)	52,58 ^A (0,20)	20,31 ^C (1,65)
	10	63,91 ^A (4,03)	35,09 ^C (4,77)	59,69 ^B (5,92)	31,77 ^B (2,71)	67,57 ^B (1,93)	37,72 ^D (1,27)	57,93 ^A (14,03)	33,81 ^B (0,86)	66,00 ^B (11,44)	22,96 ^C (3,13)
	12	63,22 ^A (2,77)	41,09 ^D (5,27)	65,37 ^B (0,23)	35,06 ^B (16,22)	51,21 ^A (2,12)	25,32 ^C (4,41)	68,71 ^B (1,99)	45,52 ^D (1,95)	63,22 ^A (13,18)	41,09 ^D (0,82)

Nota: letra al lado del número representa nivel de significancia estadística a 95% entre torrefacciones, número entre paréntesis los coeficientes de variación.

Cuadro 4. Porcentaje de extractivos en etanol-tolueno, agua fría y agua caliente para biomasa torrefactada a diferentes temperaturas y tiempos de cinco especies forestales.

Temperatura (°C)	Tiempo (min)	<i>Cupressus lusitanica</i>			<i>Dipteryx panamensis</i>			<i>Gmelina arborea</i>			<i>Tectona grandis</i>			<i>Vochysia ferruginea</i>		
		E-to	Agua Fría	Agua Caliente	E-to	Agua Fría	Agua Caliente	E-to	Agua Fría	Agua Caliente	E-to	Agua Fría	Agua Caliente	E-to	Agua Fría	Agua Caliente
200	Testigo	2,21 ^A (45,27)	4,29 ^A (25,03)	8,01 ^A (16,99)	11,20 ^A (3,64)	11,87 ^A (37,24)	11,38 ^D (20,38)	0,82 ^A (42,68)	9,04 ^A (1,49)	7,81 ^A (0,97)	1,18 ^A (0,00)	8,51 ^A (5,09)	7,22 ^A (1,26)	15,20 ^A (1,50)	16,86 ^A (2,72)	17,88 ^A (2,14)
	8	10,24 ^B (3,71)	8,54 ^B (4,78)	7,75 ^A (2,23)	9,89 ^A (1,92)	3,70 ^B (12,33)	9,38 ^C (7,09)	10,14 ^B (1,97)	6,39 ^B (4,14)	10,77 ^B (1,91)	8,31 ^B (3,71)	9,05 ^A (6,76)	11,01 ^B (1,92)	10,42 ^B (0,66)	11,59 ^B (9,28)	9,41 ^B (0,67)
	10	9,83 ^B (13,10)	7,76 ^C (0,75)	7,01 ^A (2,10)	8,93 ^B (2,66)	7,61 ^C (0,45)	8,42 ^B (3,35)	9,89 ^B (1,09)	9,50 ^A (1,02)	10,65 ^B (2,40)	9,21 ^B (0,69)	8,46 ^A (2,63)	10,80 ^B (2,70)	11,77 ^A (1,69)	10,48 ^B (3,81)	9,74 ^B (2,96)
	12	10,52 ^B (2,38)	7,94 ^C (2,56)	8,17 ^A (4,11)	6,24 ^C (7,83)	7,61 ^{BC} (2,65)	9,25 ^C (1,32)	7,23 ^C (5,31)	7,87 ^A (0,86)	11,11 ^B (1,85)	9,09 ^B (8,99)	8,25 ^A (5,23)	10,72 ^B (1,73)	10,90 ^B (0,99)	10,32 ^B (4,14)	9,91 ^B (2,22)
225	8	10,70 ^B (1,80)	7,45 ^C (6,19)	8,05 ^A (3,46)	6,98 ^C (4,30)	7,37 ^A (2,24)	10,97 ^C (2,35)	8,79 ^{BC} (22,81)	7,44 ^A (4,72)	9,94 ^C (0,77)	9,08 ^B (1,37)	8,78 ^A (2,85)	11,31 ^B (4,56)	12,86 ^A (28,51)	10,48 ^B (2,87)	10,02 ^B (1,88)
	10	9,31 ^B (17,95)	7,17 ^C (1,96)	7,78 ^A (2,27)	6,52 ^C (6,19)	6,61 ^D (10,37)	10,39 ^C (2,36)	7,37 ^C (4,34)	7,80 ^A (18,20)	9,81 ^C (4,36)	8,14 ^B (6,31)	6,71 ^A (7,03)	10,24 ^B (0,81)	10,80 ^B (6,28)	11,37 ^B (10,58)	9,88 ^B (2,11)
	12	8,51 ^B (15,29)	7,01 ^C (3,78)	7,94 ^A (6,84)	8,76 ^D (8,11)	6,89 ^D (3,89)	9,72 ^C (1,86)	8,94 ^{BC} (8,78)	5,56 ^B (3,16)	9,11 ^C (1,31)	8,94 ^B (8,78)	5,56 ^B (3,16)	9,11 ^B (1,31)	12,19 ^A (20,40)	9,91 ^B (0,78)	15,37 ^C (0,84)
250	8	7,88 ^B (2,14)	6,95 ^C (3,48)	8,94 ^A (3,70)	8,60 ^D (15,95)	5,39 ^E (9,15)	6,22 ^A (1,15)	9,92 ^B (1,61)	7,96 ^A (7,68)	10,25 ^B (2,86)	9,80 ^C (1,98)	6,80 ^A (3,67)	9,85 ^B (1,21)	11,53 ^A (6,90)	11,12 ^B (4,98)	14,46 ^C (5,22)
	10	7,73 ^B (10,38)	6,92 ^C (6,14)	8,21 ^A (3,67)	10,14 ^A (7,60)	5,81 ^E (4,15)	5,77 ^A (9,22)	11,41 ^B (1,43)	6,72 ^B (5,23)	8,33 ^A (4,93)	9,55 ^C (1,03)	6,22 ^B (3,72)	8,81 ^B (7,05)	11,02 ^A (2,95)	10,64 ^B (3,71)	15,05 ^C (1,56)
	12	6,33 ^B (10,94)	5,99 ^C (4,38)	7,45 ^A (6,55)	8,37 ^D (3,05)	4,43 ^E (10,35)	5,01 ^A (2,09)	10,96 ^B (3,70)	6,95 ^B (14,33)	9,71 ^C (8,50)	9,31 ^C (3,51)	7,77 ^A (14,20)	8,82 ^B (11,79)	6,33 ^B (7,61)	5,99 ^B (11,33)	7,45 ^D (5,00)

Nota: letra al lado del número representa nivel de significancia estadística a 95% entre torrefacciones, número entre paréntesis los coeficientes de

Análisis Termogravimétrico TGA

El comportamiento de descomposición térmico observado para las cinco especies en el TGA y DTG presenta el mismo patrón (Figura 4 a-e), pero se observan mayores diferencias en la descomposición de las especies a través de la curva de DTG. En el caso de la curva de DTG se presentan cuatro importantes etapas: la primera aparece una señal antes de los 100 °C y se extiende a los 200 °C; la segunda se evidencia un pico entre los 290 °C y 330 °C con una leve señal; la tercera ocurre entre los 340 °C y los 380 °C y la cuarta se presenta entre los 400 °C y los 500 °C, donde la rapidez en la pérdida de masa es más baja con respecto a las otras dos descomposiciones. En el caso de *C. lusitanica* (Figura 4a), en la curva de TGA la torrefacción a 250°C y 12 minutos es la que evidenció una menor degradación de masa, en el DTG la torrefacción a 250 °C no presentó la señal entre 290 °C y 330°C. En *D. panamensis* (Figura 4b), en la curva de TGA la torrefacción a 250°C a 12 minutos es la que presenta la menor degradación de masa con la temperatura, en la curva de DTG se observa que la torrefacción a 250°C a 10 y 12 minutos no se evidencia la señal entre 290°C y 330°C. En *G. arborea* (Figura 4c), las biomásas que presentan una menor pérdida de masa ante la temperatura son las torrefacciones a 250°C a 10 y 12 minutos y a 225°C a 12 minutos; en la curva DTG se observa que la señal entre 290°C y 330°C para todas las torrefacciones desapareció, y para las torrefacciones de 250°C la señal entre 340°C y 380°C fue menor que en la torrefacción a 225°C y 200°C. En *T. grandis* (Figura 4d), la torrefacción a 250°C y 12 minutos fue la que presentó una degradación térmica de la masa menor, en el DTG la torrefacción a 250°C a 10 y 12 minutos no evidenciaron la señal a 290°C y 330°C. En *V. ferruginea* (Figura 4e) se presenta la misma situación de las demás especies donde la torrefacción a 250°C a 12 minutos es la que evidencia una pérdida de masa menor en el TGA y en cuanto al DTG ninguna de las torrefacciones presentó la señal entre 290°C y 330°C.

En la Cuadro 5 muestra los parámetros cinéticos de la descomposición de hemicelulosa y celulosa en la biomasa torrefaccionado ocurrida en TGA. La biomasa torrefactada a bajas temperaturas 200°C y 225°C de *C. lusitanica* se presentó mayor energía de activación para la descomposición de hemicelulosa, sin embargo, a una torrefacción de 250°C a 10 y 12 minutos la energía de activación fue más baja. En el caso de celulosa en la biomasa de *C. lusitanica* cuando se aumenta la temperatura y tiempo de torrefacción la energía aumenta, requiriendo más energía para degradar la celulosa en la biomasa. En la biomasa de *D. panamensis* la torrefacción disminuyó la energía requerida (E_a) para descomponer la hemicelulosa de la biomasa, y en el caso de la celulosa la energía de activación aumenta con el aumento de la temperatura y tiempo de torrefacción. En la biomasa torrefactada a 200°C y 225°C de *G. arborea*, se tiene altos valores de energía de activación para hemicelulosa, pero la torrefacción a 250°C la energía de activación disminuye significativamente. En el caso de la celulosa, la energía activación aumenta con el aumento de la temperatura de torrefacción. En *T. grandis* la energía de activación aumenta hasta la torrefacción de 225°C a 12 minutos en hemicelulosa, luego de esta se presenta una disminución de la energía de activación en la biomasa torrefactada a 250 °C, en tanto que celulosa ocurre una disminución de la energía de activación en la biomasa torrefacciona a 225 °C a 8 y 10 minutos y en la de 250°C a 8 minutos. En las demás temperaturas, la energía activación aumentó con la temperatura de torrefacción. En *V. ferruginea* la energía de activación en hemicelulosa disminuye en la torrefacción de 200°C, 225°C y 250°C en el tiempo de 12 minutos, para la última ocurre también a los 10 minutos. En las demás condiciones de torrefacción se da un aumento en las energías activación. En el caso de celulosa de la biomasa de esta especie se da un aumentó con la torrefacción con

la temperatura, excepto a 200°C a 10 minutos y 225°C a 8 minutos, donde se observa un valor bajo de energía de activación. Es importante mencionar que, los coeficientes de correlación para todas las condiciones de torrefacción se mantuvieron próximo a 0,99, excepto en los modelos de celulosa para *G. arborea* que fueron bajos.

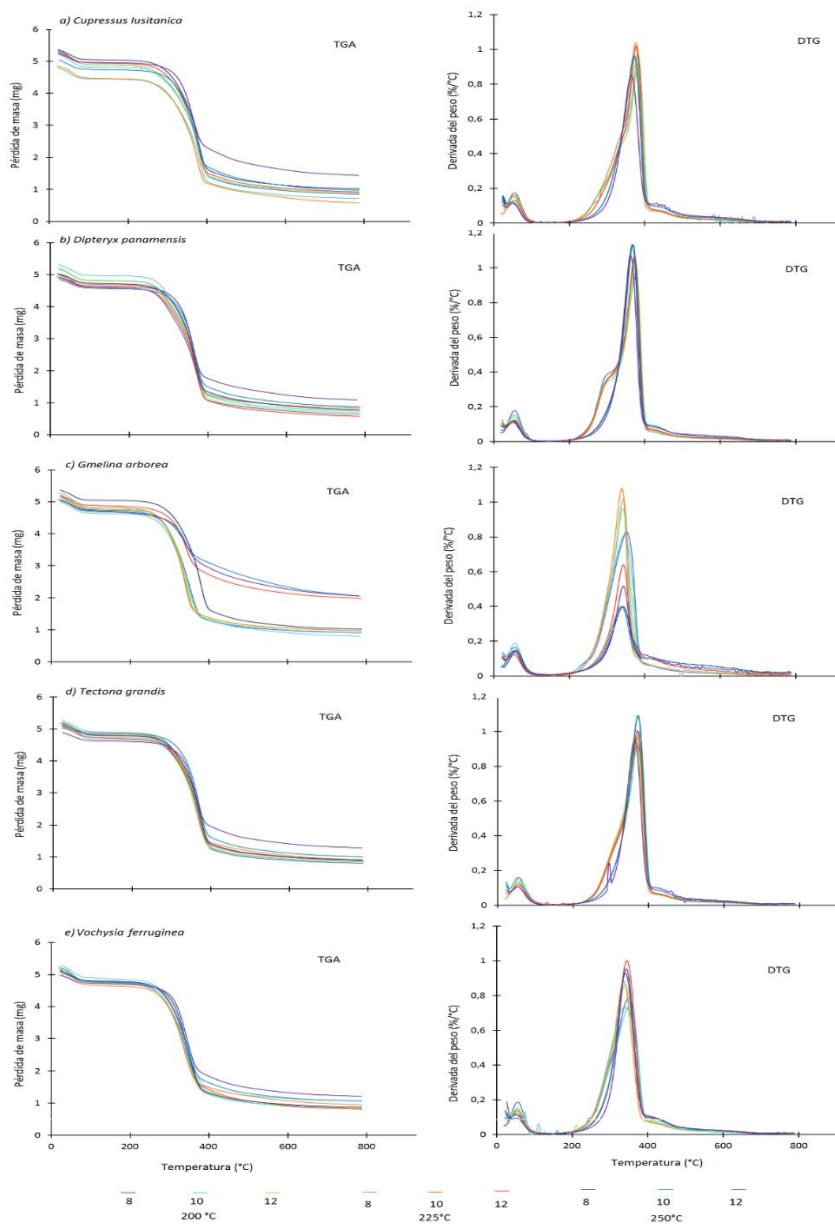


Figura 4. Descomposición termo gravimétrica por pérdida de masa y derivada del peso (%/°C) para biomasa torrefactada a diferentes temperaturas y tiempos de cinco especies forestales.

Cuadro 5. Resumen de la energía de activación y el factor de pre exponencial para hemicelulosa y celulosa para biomasa torrefactada a diferentes temperaturas y tiempos de cinco especies forestales.

Especie	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Hemicelulosa			Celulosa		
			A ^a	Ea ^b	R ^{2c}	A ^a	Ea ^b	R ^{2c}
<i>Cupressus lusitanica</i>	200	8	3x10 ⁺⁰⁹	78,54	0,995	8 x10 ⁺⁰⁷	68,15	0,999
		10	4 x10 ⁺⁰⁹	79,83	0,993	9 x10 ⁺⁰⁷	68,50	0,999
		12	5 x10 ⁺⁰⁹	80,77	0,994	5 x10 ⁺⁰⁷	65,69	0,999
	225	8	2 x10 ⁺¹⁰	87,00	0,996	1 x10 ⁺⁰⁹	81,41	0,999
		10	1 x10 ⁺¹⁰	85,10	0,996	3 x10 ⁺¹⁷	177,72	0,997
		12	6 x10 ⁺⁰⁹	84,31	0,998	9 x10 ⁺¹⁵	160,32	0,999
	250	8	3 x10 ⁺⁰⁹	82,06	0,999	1 x10 ⁺¹⁶	161,09	0,998
		10	5 x10 ⁺⁰⁸	76,01	0,998	2 x10 ⁺²⁵	267,63	0,973
		12	6 x10 ⁺⁰⁷	68,20	0,996	6 x10 ⁺¹⁹	201,13	0,999
<i>Dipteryx panamensis</i>	200	8	2 x10 ⁺¹²	105,09	0,997	1 x10 ⁺¹²	113,37	0,997
		10	4 x10 ⁺¹³	118,22	0,997	3 x10 ⁺¹²	119,10	0,997
		12	3 x10 ⁺¹³	117,56	0,997	6 x10 ⁺¹³	133,84	0,997
	225	8	1 x10 ⁺¹⁴	124,52	0,998	7 x10 ⁺¹⁵	157,13	0,994
		10	1 x10 ⁺¹⁴	123,11	0,998	1 x10 ⁺¹⁹	193,39	0,985
		12	1 x10 ⁺¹³	113,55	0,998	4 x10 ⁺¹⁶	164,91	0,991
	250	8	3 x10 ⁺¹⁰	89,74	0,999	6 x10 ⁺¹⁸	189,23	0,989
		10	4 x10 ⁺⁰⁸	74,99	0,999	9 x10 ⁺²¹	227,38	0,982
		12	2 x10 ⁺⁰⁷	63,50	0,998	2 x10 ⁺²⁸	299,93	0,946
<i>Gmelina arborea</i>	200	8	7 x10 ⁺⁰⁸	72,31	0,989	2 x10 ⁺⁰⁹	77,58	0,993
		10	8 x10 ⁺⁰⁹	81,78	0,994	2 x10 ⁺¹¹	96,76	0,986
		12	1 x10 ⁺¹¹	94,09	0,999	4 x10 ⁺²²	223,14	0,899
	225	8	3 x10 ⁺¹⁰	89,13	1,000	4 x10 ⁺²⁴	244,67	0,810
		10	4 x10 ⁺¹⁰	90,18	0,999	2 x10 ⁺³²	327,91	0,729
		12	6 x10 ⁺⁰⁶	56,71	0,997	2 x10 ⁺²⁹	298,74	0,760
	250	8	3 x10 ⁺⁰⁸	73,15	0,997	1 x10 ⁺¹⁶	161,09	0,998
		10	2 x10 ⁺⁰³	26,64	0,999	6 x10 ⁺³⁰	307,73	0,751
		12	9 x10 ⁺⁰²	24,51	0,998	5 x10 ⁺²⁷	280,18	0,856
<i>Tectona grandis</i>	200	8	4 x10 ⁺¹¹	100,73	1,000	9 x10 ⁺¹⁴	144,88	0,994
		10	3 x10 ⁺¹¹	100,10	1,000	6 x10 ⁺¹⁶	167,35	0,990
		12	1 x10 ⁺¹²	105,50	1,000	5 x10 ⁺¹⁹	198,64	0,971
	225	8	3 x10 ⁺¹²	109,36	0,999	4 x10 ⁺¹²	118,89	0,996
		10	2 x10 ⁺¹²	107,99	0,999	7 x10 ⁺¹²	121,37	0,994
		12	2 x10 ⁺¹²	108,55	0,999	4 x10 ⁺¹⁵	153,00	0,993
	250	8	4 x10 ⁺¹¹	101,83	0,999	4 x10 ⁺¹³	130,32	0,998
		10	4 x10 ⁺⁰⁸	75,58	0,999	7 x10 ⁺¹⁶	168,65	0,997
		12	9 x10 ⁺⁰⁸	79,99	0,949	9 x10 ⁺²⁸	306,93	0,935
<i>Vochysia ferruginea</i>	200	8	6 x10 ⁺⁰⁸	71,85	0,996	7 x10 ⁺¹¹	104,78	1,000
		10	6 x10 ⁺⁰⁹	81,67	0,999	2 x10 ⁺⁰⁹	78,04	0,999
		12	4 x10 ⁺⁰⁸	69,73	0,971	4 x10 ⁺²⁴	244,37	0,996
	225	8	4 x10 ⁺¹⁰	88,96	0,999	1 x10 ⁺⁰⁹	71,99	0,995
		10	5 x10 ⁺⁰⁹	80,92	0,999	1 x10 ⁺³⁰	303,55	0,985
		12	3 x10 ⁺⁰⁷	63,22	0,998	1 x10 ⁺²⁰	198,03	0,993
	250	8	2 x10 ⁺¹¹	83,23	0,997	1 x10 ⁺¹³	105,55	0,990

10	$1 \times 10^{+08}$	68,60	1,000	$1 \times 10^{+27}$	274,73	0,981
12	$2 \times 10^{+06}$	53,10	0,999	$1 \times 10^{+36}$	376,89	0,958

Nota: a factor pre exponencial, b: energía de activación (KJ mol⁻¹), c: coeficiente de correlación

Análisis de espectroscopia infrarrojo de transformada por Fourier IFTR

En la Figura 5, se presenta el cambio en el Radio intensidad (RI) para las bandas identificadas en el análisis infrarrojo. Se identificaron 12 bandas como las más representativas de los espectros: 895 cm⁻¹, 1051 cm⁻¹, 1109 cm⁻¹, 1155 cm⁻¹, 1236 cm⁻¹, 1320 cm⁻¹, 1370 cm⁻¹, 1420 cm⁻¹, 1458 cm⁻¹, 1509 cm⁻¹, 1592 cm⁻¹ y 1732 cm⁻¹. Las IR con mayor variación se presentaron las bandas de 1109 cm⁻¹, 1155 cm⁻¹, 1236 cm⁻¹, 1420 cm⁻¹ y 1458 cm⁻¹ para todas las especies evaluadas en el estudio, describiendo un cambio en la estructura de hemicelulosa, celulosa y lignina. En el caso de la especie *C. lusitánica* (Figura 5a) las bandas que presentaron mayor cambio en la RI fueron las bandas de 1155 cm⁻¹ que representan la estructura de hemicelulosa y celulosa, la de 1236 cm⁻¹, 1320cm⁻¹ y 1420 cm⁻¹, que están relacionadas a la lignina, observándose una variación en el IR de la biomasa cuando es torrefactada a 250°C a 10 minutos en la estructura de hemicelulosa, celulosa y lignina. Los espectros de la biomasa de *D. panamensis* (Figura 5b) la banda que presentó la mayor RI fue la de 1155 cm⁻¹, asociada a la estructura de hemicelulosa y celulosa. Las demás señales, muestra que el IR aumenta en la biomasa torrefaccionada a 250°C en los tres tiempos. En el caso de *G. arbórea* (Figura 5c), el IR con mayor variación de IR se presentaron en la intensidad de 1109 cm⁻¹ que representa enlaces encontrados en polisacáridos y lignina, en la intensidad de 1155 cm⁻¹ y 1458 cm⁻¹ asociado a la celulosa y hemicelulosa y 1236 cm⁻¹ y 1420 cm⁻¹ asociado a la lignina, siendo la biomasa torrefactada a 250°C en los tres tiempos la que presentaron los mayores valores de IR. En la biomasa de *T. grandis* (Figura 5d) los IR más afectados fueron 1236 cm⁻¹ y 1320 cm⁻¹, ambas asociadas a la lignina. Las demás IR de las bandas restante ocurre un aumento del IR con respecto al aumento en la temperatura y tiempo de torrefacción (Figura 5d). En el caso de *V. ferruginea* (Figura 5e) se mostró que la banda de 1155 cm⁻¹ asociado a enlaces de la estructura de hemicelulosa y celulosa fue la de más variación del IR, mientras que en el resto de bandas seleccionadas ocurrió un aumento del IR en la torrefacción de 250°C en los tres tiempos (Figura 5e).

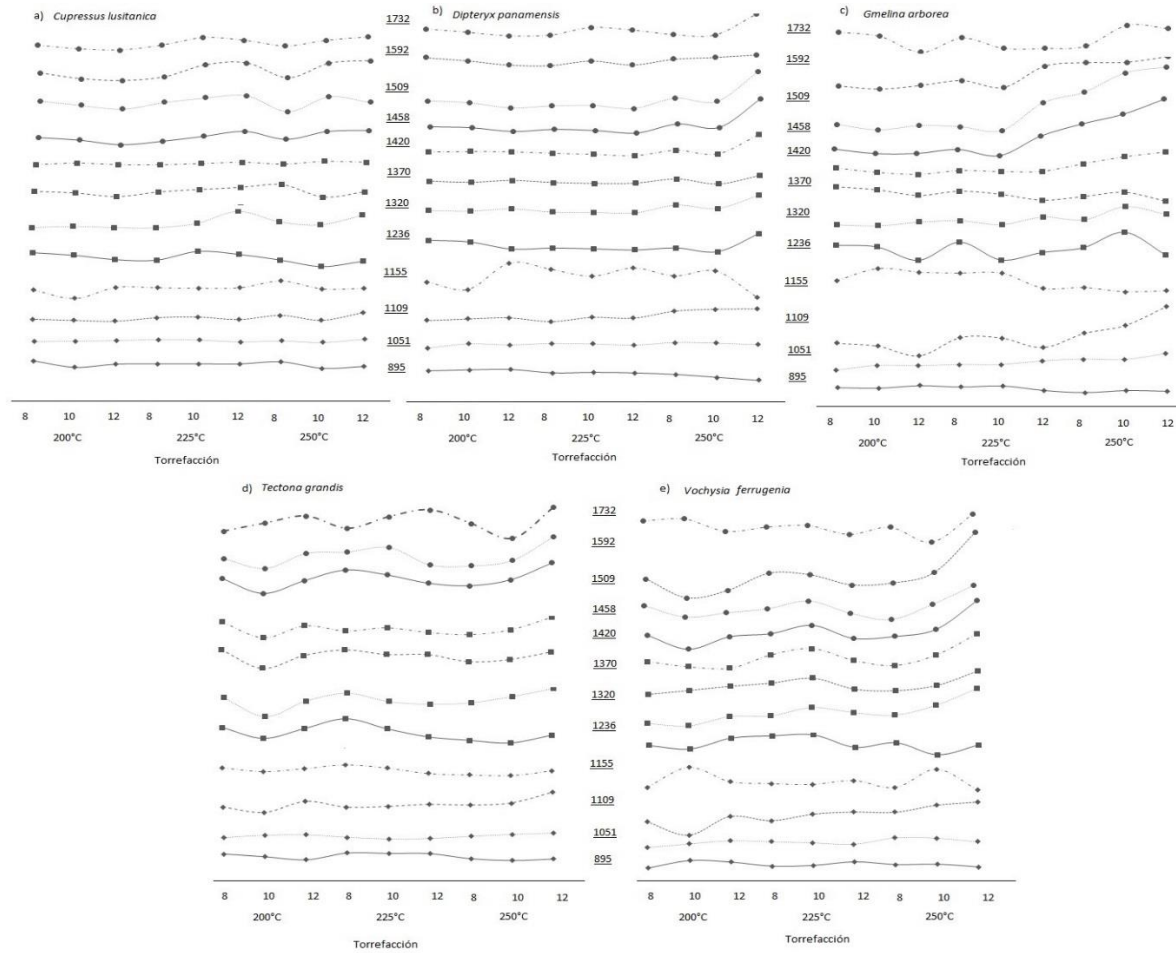


Figura 5. Cambio en la intensidad del radio (I_n/T_{1031}) de las bandas para biomasa torrefactada a diferentes temperaturas y tiempos de cinco especies forestales

Análisis multivariado

El efecto de cada variable estudiada en el presente estudio, se puede representar por medio del análisis multivariado por componentes, este se realizó para cada una de las especies (Figura 6). En este análisis se mostró que los dos primeros componentes representan aproximadamente el 75% de la variación total de las variables evaluadas, del cual el 60% es explicado por medio del componente 1 (Cuadro 6). En el caso de *C. lusitánica* las variables que influyen más en este valor son el contenido de lignina, el porcentaje de cenizas, extractivos en agua caliente, contenido de volátiles, la pérdida de masa y la energía de activación en celulosa. Para *D. panamensis* las variables más representativas en el componente 1 son contenido de lignina, extractivos en agua caliente, la pérdida de masa y las energías de activación tanto para hemicelulosa como para celulosa. En *G. arborea* esta representación está dada por el contenido de volátiles y la energía de activación de la hemicelulosa. En el caso de *T. grandis*, la representación del componente 1 está dada por las variables de contenido de cenizas y volátiles, la pérdida de masa y ambas energías de activación (hemicelulosa y celulosa). En la especie *V. ferruginea* las variables más representativas del comportamiento de la biomasa ante la torrefacción fueron el contenido de cenizas y volátiles, el poder calórico, la pérdida de masa y la energía de activación para hemicelulosa y celulosa.

El 15% restante de la representación está dada por el componente 2 el cual es representando en *C. lusitánica* por los extractivos en agua caliente. En *D. panamensis* este porcentaje está dado por los extractivos en etanol- tolueno. En el caso de *G. arborea*, para el componente 2 la variable as representativa fue el contenido de celulosa. Para *T. grandis* esta representatividad estuvo dada por medio de los extractivos en agua caliente. Y para *V. ferruginea* este porcentaje de representación lo brindo la variable de extractivos en etanol – tolueno.

Al graficar los autovectores para el componente 1 y 2 para cada especie (Figura 6), fue posible de identificar tres diferentes agrupamientos en las temperaturas y tiempos de torrefacción de la biomasa. Un primer grupo las biomazas torrefactada s a 200°C a 8, 10 y 12 minutos y a 225°C a 8 y 10 minutos. Un segundo grupo se observa en las biomazas torrefactada s a 225°C a 12 minutos y la de 250°C a 8 y 10 minutos. Finalmente, el tercer grupo es formado por la biomasa torrefactada a 250°C y 12 minutos, la cual tuvo un comportamiento completamente diferente a todas las demás biomazas torrefacionadas, aislándose por completo de las demás temperaturas y tiempos de torrefacción (Figura 6).

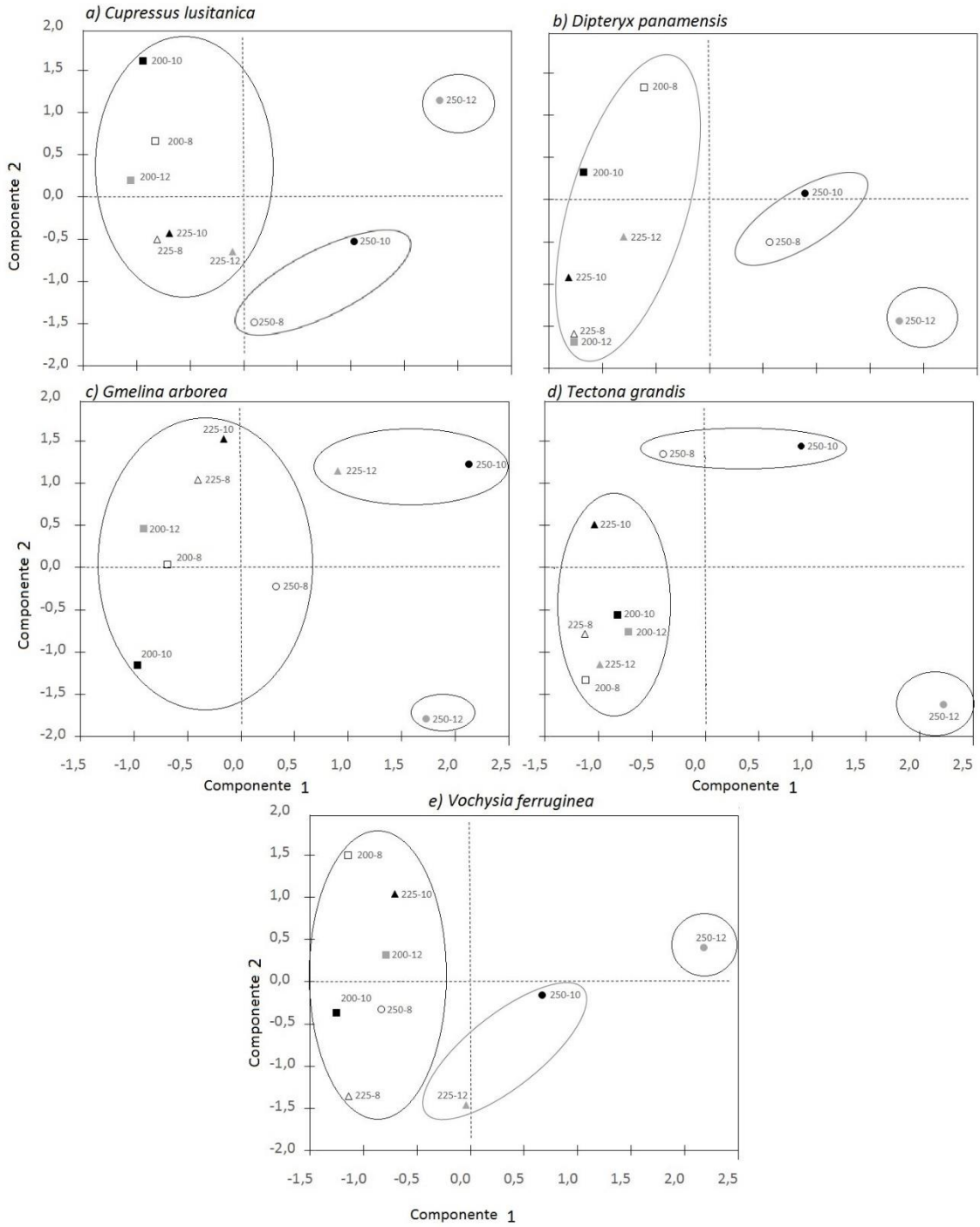


Figura 6. Relación entre el auto vector del factor 1 y 2 del análisis multivariado por medio de componentes principales para biomasa torrefactada a diferentes temperaturas y tiempos de cinco especies forestales.

Cuadro 6. Matriz de correlaciones del análisis multivariado para todas las variables evaluadas para biomasa torrefactada a diferentes temperaturas y tiempos de cinco especies forestales.

Variable	<i>Cupressus lusitanica</i>		<i>Dipteryx panamensis</i>		<i>Gmelina arborea</i>		<i>Tectona grandis</i>		<i>Vochysia ferruginea</i>	
	C1*	C2**	C1*	C2**	C1*	C2**	C1*	C2**	C1*	C2**
Celulosa	0,813	0,092	0,874	-0,166	0,286	0,568	0,738	-0,084	0,382	-0,116
Lignina	0,933	0,129	0,955	-0,152	0,789	0,351	0,771	-0,486	0,836	-0,276
Extractivos Agua Caliente	0,042	-0,898	-0,933	-0,063	-0,861	-0,391	-0,883	-0,374	0,640	-0,424
Extractivos Etanol+Tolueno	-0,938	0,097	0,496	0,807	0,622	-0,469	0,496	0,441	-0,446	-0,873
Cenizas	0,942	0,244	-0,225	-0,713	0,862	-0,416	0,917	-0,175	0,944	0,170
Volátiles	-0,981	-0,094	-0,843	-0,171	-0,941	0,093	-0,931	0,075	-0,961	0,034
Poder Calórico	0,813	-0,381	0,625	-0,462	0,882	0,063	0,394	0,019	0,817	-0,082
Extractivos Agua Fría	-0,843	0,189	-0,658	-0,444	-0,532	-0,365	-0,416	-0,855	-0,495	0,676
Pérdida masa	0,984	-0,037	0,920	-0,232	0,880	-0,390	0,990	-0,043	0,982	0,032
Ea Hemicelulosa	-0,763	-0,536	-0,990	-0,061	-0,924	0,272	-0,887	-0,193	-0,811	-0,174
Ea Celulosa	0,811	-0,361	0,828	-0,392	0,616	0,499	0,842	-0,444	0,802	0,320
Porcentaje de varianza	71,3	13,7	62,7	17,0	59,4	14,7	60,7	14,4	58,6	15,1
Varianza acumulada	71,3	85,0	62,7	79,6	59,4	74,0	60,7	75,1	58,6	73,7

Nota: * C1: correlaciones de componente 1; ** C2: correlaciones de componente 2

Análisis de Resultados

Pérdida de masa

Los porcentajes de pérdida de biomasa en la torrefacción encontrados en el estudio entre 10% y 50% son aceptables ya que para asegurar la economía del proceso la biomasa no debe perder más del 50% de masa (Wannapeere et al., 2011). Estos porcentajes concuerdan con otros estudios realizado por Chen et al (2011), el cual reportó que a torrefacciones menores al 250°C se presentaron pérdida de masa menores al 50%, mientras que para la torrefacción mayor a esta temperatura se perdió más del 50% concluyendo que esas torrefacciones son inapropiadas. La misma situación se presentó en torrefacciones de biomasa en otras especies como *Ficus benjamina*, donde a torrefacciones superiores a los 250°C se pierde un porcentaje de más del 50% de masa (Chen et al., 2010).

Por otro lado, como era de esperarse hubo una pérdida de masa después de la torrefacción del material en todas las especies (Figura 2), esto porque la biomasa empieza a decrecer al alcanzar temperatura de 120°C, donde primero se evapora el agua y luego de está temperatura hasta aproximadamente 225 °C sigue la disminución de masa por la descomposición de hemicelulosa, volátiles y algunos ácidos orgánicos (Almeida et al., 2010, Wannapeere et al., 2011), los cuales se descomponen a mayor temperatura y mayor tiempo de torrefacción (Almeida et al., 2010). Explicando esto, el mayor grado de descomposición, la

mayor pérdida de masa con el aumento del tiempo de torrefacción en el presente estudio (Figura 2).

Luego al aumentar la temperatura sobre 225 °C empieza la degradación de la celulosa y lignina (Wannapeere et al., 2011, Sabil et al., 2013), los cuales son los principales componentes de biomasa maderables (Tenorio et al., 2016). Estos dos últimos componentes de la biomasa maderables, empiezan su degradación a temperaturas mayores a 225 °C (Rousset, 2011, Wannapeere et al., 2011, Sabil et al., 2013), por lo que explica la mayor pérdida de biomasa en relación a las temperaturas de 200 °C y 225 °C (Figura 2).

Cada una de las especies estudiadas presentó diferentes porcentajes de pérdida de masa ante la torrefacción (Figura 2). Esto está relacionado a las características propias de cada especie y presenta diferentes volatilizaciones con la temperatura (Moya et al., 2017). Cada una de las biomásas presenta pérdidas que están relacionadas (Moya et al., 2017; Wannapeere et al., 2011), y cada especie tiene una composición química y estructural única (Schroeder, 2007; Pazos & Sotelo, 1999), obteniendo un comportamiento único en cada una de ellas.

Propiedades energéticas

El contenido de cenizas varió de una especie a otra, tanto en la biomasa sin torrefacción como en la biomasa torrefactada (Tabla 2). Este comportamiento es normal ya que según otros estudios los contenidos de cenizas han mostrado la variación de estos parámetros entre especies, edad de los árboles, sección del árbol, el tipo de suelo y el clima (Moya et al., 2015; Tenorio et al., 2016). En las torrefacciones de 250°C el contenido de cenizas aumentó para todas las especies, situación que es desfavorable para el material, ya que altos contenidos de cenizas se atribuyen a porcentajes altos de minerales presentes en la madera y una disminución en la eficiencia energética de la biomasa (Demeyer et al., 2001, Tenorio y Moya, 2013, Casal et al., 2010).

El aumento en cenizas a los 250°C de torrefacción se ha presentado en otros estudios, donde han encontrado que a temperaturas superiores a los 250°C los contenidos de cenizas empiezan a incrementarse (Chen et al., 2015; Chen et al., 2014), esto por la pérdida de masa en el material y la permanencia de los minerales, provocando que la relación biomasa cenizas sea mayor. En relación a los rangos obtenidos, la cantidad de cenizas varió de 0,08 a 1,81 % en las torrefacciones a 200°C y 225°C (Cuadro 2), lo cual está dentro del rango de variación reportado por Casal et al., (2010) que es de 0,5% a 2%. No obstante, la biomasa de *C. lusitanica*, *G. arborea* y *V. ferruginea* en el termotratamiento de 250°C a 10 y 12 minutos (Tabla 2), presentaron valores más alto que los estudios realizados por Casal et al. (2010).

El contenido de volátiles en la biomasa maderable torrefactada está relacionado a la cantidad de agua, gases condensables y gases no condensables, tales como ácido acético, ácido fórmico, metanol, dióxido de carbono y monóxido de carbono (Granados et al., 2016). El porcentaje de volátiles en la biomasa varía entre 48% y 86% (Vassilev et al., 2010), por lo que los porcentajes obtenidos en el presente estudio (Tabla 2), se ubican dentro de ese rango y por lo son aceptables. Otro aspecto importante de mencionar es que el contenido de volátiles se redujo en la torrefacción de 250°C, situación que es explicada porque en esta temperatura una cantidad de volátiles procedentes de la descomposición de los componentes del material como hemicelulosa, celulosa y lignina se ha dado en el momento de torrefaccionar la biomasa y ya cuando hay combustión del material quedan pocos porcentajes de estos materiales (Demirbas, 2004). Esto también se ve reflejado en el comportamiento del material ante el tiempo de exposición a la torrefacción, donde a mayor tiempo de exposición el contenido de volátiles disminuye (Tabla 2). Esto porque entre más se exponga el material a la torrefacción se da una degradación mayor de los componentes de la biomasa como la celulosa producto de la fracción de carbohidratos degradados durante el tratamiento térmico (Park et al., 2013; Matali et al., 2016), que se afectados directamente por el tiempo.

En el poder calórico radica una importante parte de la investigación, ya que en la torrefacción debe reflejar el incrementando el poder calórico por este tipo de tratamiento térmico (Keipi et al., 2014). Se estima que el poder calórico de biomasa sin torrefaccionar varía entre

19 y 21 MJ/Kg, y al tratar la biomasa con torrefacción varía entre 21 y 23 MJ/Kg (Keipi et al., 2014), lo que supone un aumento del poder calórico en aproximadamente 10%. El aumento del poder calórico ante la torrefacción se debe principalmente a la remoción de humedad, a la eliminación de volátiles, a la descomposición de hemicelulosa y a la ruptura estructural de cadenas de lignina (Matali et al., 2016; Bergman et al., 2005). Los rangos de valores del poder calórico en las diferentes especies y diferentes temperaturas de torrefacción (Figura 3) se encuentra entre 19 y 23 MJ/Kg.

En las especies estudiadas se observa que cada una obtuvieron un comportamiento diferente entre ellas (Figura 3). Se observa que *G. arborea* y *T. grandis* (Figura 3 c-d) fueron las especies que presentaron valores más altos de poder calórico, esto se debe a que cada especie tiene un comportamiento particular ante la torrefacción. Cada especie presentará una degradación térmica en sus componentes diferente y al estar relacionada esta degradación con el poder calórico (Matali et al., 2016, Moya et al., 2017), es que se presentan las diferencias entre ellas. Igualmente se pudo observar que existe un aumento en el poder calórico en las torrefacciones en cada una de las temperaturas a 200°C, 225°C y 250°C a los 12 minutos, esto porque el material ha estado expuesto en un mayor tiempo a la torrefacción a este tiempo, por ende, a la degradación térmica. En estudios anteriores han demostrado que el poder calórico sigue una tendencia de aumento al aumentar la temperatura y tiempo de torrefacción, sin embargo, a temperaturas de torrefacción de 250°C o superiores la pérdida de masa es mayor por lo que se considera como un tratamiento inadecuado para la biomasa (Chen et al., 2011).

Propiedades químicas

En estudios realizados en biomasa sin torrefaccionar se indica que hay una diferencia entre los contenidos de celulosa y lignina entre especies latifoliadas y coníferas (Pereira et al., 2003). *C. lusitanica* es considerada una especie conífera, y la cantidad de celulosa y lignina en las especies evaluadas, pero sin biomasa torrefaccionada, difiere en los rangos de porcentajes de contenidos de celulosa y lignina en relación a las otras especies latifoliadas (Cuadro 3). Entonces al aplicar la torrefacción a la biomasa se logró evidenciar también esas diferencias en los contenidos de celulosa y lignina (Cuadro 3).

Estos cambios están relacionados con el comportamiento de la biomasa ante la torrefacción. En el presente trabajo se realizaron torrefacciones ligeras (Chen et al., 2015), en las cuales la celulosa y la lignina son degradadas ligeramente (Rousset, 2011). El comportamiento de descomposición de la biomasa ante torrefacción ligera, se da primeramente en la consumación extensa de hemicelulosa y volátiles, seguido del consumo intermedio de celulosa y por último una ligera degradación de lignina, el cual es el componente más difícil de degradar térmicamente (Chen et al., 2015). Algunos estudios señalan que los componentes principales de la biomasa empiezan a degradarse en un mayor porcentaje al alcanzar un rango de temperatura entre 250°C y 300°C (Chen et al., 2015), por esto que en el estudio se observa (Cuadro 3), que las torrefacciones de 250°C, son las que presentaron un aumento en sus contenidos de lignina y celulosa, estos aumentos están relacionados directamente con la degradación de la hemicelulosa el cual es el componente que se ve más afectado ante la torrefacción ligera, haciendo que al disminuir el contenido de hemicelulosa la proporción de celulosa y lignina en el material aumente.

El contenido de extractivos está asociado con la naturaleza química de la biomasa (Pereira et al., 2003). Los extractivos en etanol-tolueno por lo general son considerados como estructuras de polímeros en la madera, como cantidad de ceras, grasas, resinas y aceites, además de algunos taninos (ASTM D1107-96, 2003), lo que indica que la torrefacción aumenta la cantidad de estos componentes en la biomasa para las especies de *C. lusitanica*, *G. arborea* y *T. grandis* (Cuadro 4). En el caso de los extraíbles en agua fría, la torrefacción aumento los porcentajes en *C. lusitanica*, *G. arborea* y *T. grandis* (Cuadro 4), por lo que la torrefacción de la biomasa produce una mayor cantidad de taninos, gomas, azúcares y colorantes en la biomasa (ASTM D1110-84, 2003). Los extractivos solubles en agua caliente disminuyeron después de

la torrefacción en las especies *C. lusitanica*, *D. panamensis* y *V. ferruginea* (Cuadro 4), observado que queda menos disponibilidad de taninos, gomas, azúcares, colorantes y almidones (ASTM D1110-84, 2003), caso contrario en *G. arborea* y *T. grandis* que el contenido aumentó evidenciando una disponibilidad de los componentes antes mencionados.

Los contenidos de extractivos encontrados en las especies estudiadas están atribuidos a la naturaleza de las especies tropicales, ya que estas especies contienen altos porcentajes de extractivos (Moya & Tenorio., 2013, Moya et al., 2017, Tenorio et al., 2016), al igual que cada una de las cinco especies estudiadas obtuvo porcentajes diferentes entre ellas (Cuadro 4). El aumento en los porcentajes de extractivos que se presentaron afectan las temperaturas de descomposición de hemicelulosa y celulosa (Shebani et al., 2008), provocando que sea requerida menos temperatura para descomponer estos componentes. Por lo que el aumento de los extractivos en las torrefacciones de 250°C (Cuadro 3), provoca que el material sea más susceptible a la degradación térmica determinando así que este no es una torrefacción adecuada para la biomasa estudiada.

Análisis Termogravimétrico

El comportamiento termogravimétrico de cada especie y cada condición de torrefacción fue diferente (Figura 4). En las curvas de DTG la primera señal antes de los 150°C de temperatura se debe a la eliminación de humedad en la muestra (Prins et al., 2006). La siguiente señal entre los 230°C y 330°C se debe a la degradación de hemicelulosa (Arias et al., 2008), la cual en este tipo de biomasa ya torrefaccionada es poco evidente, de hecho a altas temperaturas no se observa, esto porque en el proceso previo a la torrefacción ya se han eliminado algunas hemicelulosas (Prins et al., 2006). El siguiente pico de la curva está relacionado con la descomposición de celulosa la cual se da en un rango de 305°C a 380°C (Prins et al., 2006). Como se observa en la Figura 4 en las curvas de DTG para las cinco especies en la torrefacción de 250°C la señal entre los 230°C y 330°C desaparecieron, esto se debe a la remoción parcial de la hemicelulosa durante la torrefacción (Bach et al., 2016). Este resultado concuerda con el llevado a cabo por Bach et al. (2016) y Ren et al. (2013) en condiciones de torrefacción superior a los 250°C.

En el análisis termogravimétrico se espera que la energía de activación incremente conforme se incrementa la temperatura de torrefacción (Doddapaneni et al., 2016). Resultado que fue encontrado en este estudio con los diferentes tipos de biomasa. En una primera etapa, este comportamiento ocurre por la temprana degradación de hemicelulosa durante el proceso de torrefacción (Chen & Kuo, 2011), dejando poca cantidad en la biomasa torrefactada. Entonces en las pruebas de TGA las hemicelulosas comienzan a descomponerse a bajas temperaturas entre los 180°C y 350°C (Park et al., 2013), por lo que se requiere de energías de activación bajas (Doddapaneni et al., 2016). Es todas las especies del presente trabajo la activación para hemicelulosa disminuyeron en la biomasa torrefactada a 250°C en las cinco especies estudiadas (Cuadro 5).

En un segundo proceso, y relacionado también a la hemicelulosa, es que luego de la degradación de este componente se requiera energías mayores para seguir con la degradación de los componentes restantes, caso es el caso de la celulosa (Doddapaneni et al., 2016), la cual comienza su proceso de descomposición entre 275 °C a 350°C (Park et al., 2013). La torrefacción de la biomasa aumenta los valores de energía de activación para celulosa, esto porque el proceso térmico aumenta el orden de las regiones de celulosa (Park et al., 2013), lo que significa que el calor sea más difícil de transportar (Poletto et al., 2012) y por tanto hay una mayor estabilidad térmica de la biomasa (Doddapaneni et al., 2016). Este comportamiento se presentó en las biomásas estudiadas (Cuadro 5), donde la energía de activación para celulosa aumenta conforme se aumenta la temperatura y tiempo de torrefacción, especialmente en la torrefacción a 250°C.

Análisis de espectroscopia infrarrojo de transformada por Fourier IFTR

El análisis de espectroscopia FTIR puede indicar cambios relativos en los grupos funcionales y estructura química de la biomasa (Chen et al., 2006; Sharma et al., 2004). En el presente estudio se observa que estas bandas presentaron claras variaciones en las cinco especies estudiadas (Figura 5), indicando la torrefacción de la biomasa provoca cambios estructurales en los componentes del material. El componente más susceptible a cambios en los rangos de temperaturas estudiados (200°C, 225°C y 250°C) es la hemicelulosa por la temprana descomposición de carbohidratos (Garrote et al., 2001). Las bandas de 1732 cm⁻¹ (O-acetil-4-O-metilglucurono-xilano) y 1592 cm⁻¹ (enlaces de C=O en grupos carboxilos de ácido glucurónico en unidades de xilanos y enlaces de C-O de aromáticos en lignina) (Akerholm & Salmén, 2001), asociadas a la estructura de hemicelulosa, pero también a la lignina, mostraron alteraciones con un aumento en el radio en la biomasa torrefactada (Figura 5 a-e). Estas variaciones indican una modificación en la estructura de hemicelulosa y lignina causada por la alineación ecuatorial del hidrogeno en el átomo de C₂ en los residuos de glucomanano (Stevanic & Salmén, 2009).

Así mismo en el presente estudio se identificaron las bandas con mayor variación fue 1740 cm⁻¹ (Figura 5 a-e), la cual corresponde a un grupo carbonilo (Pandey & Theagarajan, 1997; Faix, 1992) y su variación ante la torrefacción se debe a la degradación de grupos de éster en hemicelulosa que es causado por la desacetilación durante el tratamiento térmico (Carrasco & Roy, 1992). Las variaciones en las bandas de 1700 cm⁻¹ y 1600 cm⁻¹ (Figura 5 a-e), corresponde a vibraciones de enlaces C=O y C=C, los cuales vienen de cetonas, aldehídos, ésteres, grupos carboxilos y estructuras aromáticas (Chen et al., 2006; Sharma et al., 2004) y el aumento en la intensidad en la biomasa torrefactada a 250°C (Figura 5 a-e) indican la degradación de carbohidratos y el incremento relativo de lignina que intensifican la absorción de C=O (1700 cm⁻¹). El otro aumento en las bandas de 1592 cm⁻¹ y 1509 cm⁻¹ (Figura 5 a-e) se pueden asociar a la estructura de vibraciones de aromáticos y al anillo del alcohol coniferílico con enlaces C-O. Esto indica que al torrefaccionar la biomasa aumenta la fracción aromática, o lo que indicaría también que en la biomasa torrefactada se presentan mayores unidades de alcohol coniferílico condensadas (Faix, 1992), presenta en la mayor cantidad de lignina (Cuadro 3).

El aumento en las intensidades de las bandas de 1030 cm⁻¹ y 1060 cm⁻¹ (Figura 5 a-e), correspondiente a C-O-C y C-OH alifáticos en alcohol, asociados a la celulosa (Chen et al., 2006; Sharma et al., 2004), nuevamente confirma una mayor exposición de la lignina en la biomasa torrefactada (Cuadro 3). En otras bandas relacionadas a este componente de la biomasa (1055, 1155, 1370 y 1458 cm⁻¹) se presentó menor variación en la biomasa torrefactada de *T. grandis* (Figura 5 d), lo cual indica poca variación de la celulosa. Esto confirma los resultados de la evaluación de la cantidad de celulosa en la biomasa de *T. grandis*, la cual se presentaron pocas diferencias entre los tratamientos de temperaturas y tiempo (Cuadro 3). Las variaciones en las bandas relacionadas a la celulosa 1030 cm⁻¹ y 1060 cm⁻¹ (Figura 5 a-e), se deben a los cambios estructurales que ocurren en la celulosa y la formación de otros componentes como alcoholes alifáticos (Li et al., 2015). Finalmente, la variación en la banda de 1320 cm⁻¹ (Figura 5 a-e), se relaciona con vibraciones de enlaces de C-H, indicando la formación de estructuras condensadas (Faix 1992), las cuales provocan una disminución de la cristalinidad de la celulosa (Li et al., 2015), este efecto ocurre por la deshidratación de carbohidratos durante la torrefacción (Lionetto et al., 2012) y la fragmentación de los cristales de celulosa durante la degradación termoquímica (Hill et al., 2013).

Finalmente, al realizar el análisis multivariado relacionado con todas las variables estudiadas se logra identificar que las variables más correlacionadas y que explican mejor el comportamiento de la biomasa ante la torrefacción son las propiedades químicas del material como contenido de lignina, extractivos en agua caliente, la energía de activación para hemicelulosa y celulosa y la pérdida de masa, esto en el caso del Factor 1. Las razones de esta correlación se deben a que la torrefacción produce una degradación térmica del material como

se logró evidenciar en el análisis de FTIR (Figura 5), quedando esta degradación evidenciada en el comportamiento de las propiedades químicas del material. El segundo Factor del análisis multivariado muestra el efecto que tienen los extractivos en la torrefacción, ya que estos al estar impregnados a la estructura de la biomasa hacen que a la hora de la torrefacción esta tenga diferentes comportamientos ante la degradación térmica.

En análisis multivariado muestra que al graficar ambos factores las torrefacciones presentan claras agrupaciones, donde las torrefacciones de 200°C y 225°C hasta 10 minutos, obtuvieron un comportamiento similar entre ellas. A partir de la torrefacción de 225°C a 12 minutos se evidenció otro grupo con las torrefacciones de 225°C a 12 minutos, y 250°C a 8 y 10 minutos, las cuales provocaron cambios drásticos en la composición de la biomasa, provocando una alta degradación del material en cuanto a pérdida de masa (Figura 2), aumento en el contenido de celulosa y lignina (Cuadro 2), así como una disminución de la hemicelulosa (Figura 4), reflejando una disminución en la energía de activación de la hemicelulosa y un aumento en la de celulosa (Cuadro 5). El último grupo está integrado por la torrefacción de 250°C a 12 minutos la cual se considera muy agresiva para la biomasa, ya que en todas las variables se reflejó una degradación alta de los componentes de la biomasa, perdiendo porcentajes cercanos a los 50% de masa (Figura 2), degradando así altamente los componentes básicos de la biomasa y dando como resultado un material inadecuado para la torrefacción.

Basados en los resultados descritos anteriormente, se puede decir que las mejores temperaturas y tiempos de torrefacción para las especies, ante la torrefacción son las torrefacciones de 200°C a 8, 10 y 12 minutos y las de 225°C a y 10 minutos, ya que en estas se obtiene una degradación termoquímica óptima para utilizar la biomasa como fuente para la generación de energía, sin afectar la composición química del material en grandes proporciones. Sin embargo, las especies que presentaron un mejor comportamiento y estabilidad térmica ante la torrefacción fueron *C. lusitanica* y *D. panamensis*, en las torrefacciones antes mencionadas. Seguida de estas esta *T.grandis* y *V. ferruginea* que obtuvieron menor estabilidad térmica pero en general un comportamiento bueno en torrefacciones ligeras de 200°C a 8, 10 y 12 minutos y a 225°C a 8 minutos. Y por último se tiene a *G. arborea*, que fue la especie que presentó mayor inestabilidad térmica en el material, por lo que se recomienda utilizarla en torrefacciones ligeras de 200°C a 8, 10 y 12 minutos.

Conclusiones

La pérdida de masa en las cinco especies estudiadas varía entre 10% y 70%. Siendo las torrefacciones de 200 °C las que presentaron el menor porcentaje de pérdida de masa y la torrefacción de 250 °C a 12 minutos los porcentajes más altos en todas las especies. En las propiedades energéticas evaluadas, se obtuvo que el porcentaje cenizas en la torrefacción entre 200 °C y 225 °C fue menor que la biomasa sin torrefaccionar y en la torrefacción de 250°C este porcentaje aumenta. Los porcentajes de cenizas vario entre 0,19% y 7,00. Para el contenido de volátiles se tiene que estos varían entre 63% y 85%. El contenido de volátiles al someterse a las torrefacciones de 200 °C y 225 °C aumentan con respecto al testigo, pero en la torrefacción de 250 °C este porcentaje los estos disminuyen. En el caso del poder calórico de la biomasa torrefactada a los diferentes tiempos y temperaturas evaluados varió entre 17 MJ/kg y 23 MJ/kg. En *D. panamensis*, *G. arborea* y *V. ferruginea* presentaron los valores más altos en las torrefacciones de 225°C y 250°C.

Para las propiedades químicas, se obtuvo que para celulosa los contenidos variaron entre 49,85% y 67,57%. En *C.lusitanica* las torrefacciones de 200°C a 12 minutos y en 225°C a 12 minutos disminuyen en relación al testigo. En las especies *D. panamensis*, *Gmelina arborea*, *T.grandis* y *V. ferruginea* el contenido de celulosa aumenta en las torrefacciones de 250°C. Para el contenido de lignina se tiene que los contenidos variaron entre 27,33% y 41,09%. En los extractivos para etanol-tolueno se obtuvo que en *C. lusitanica*, *G. arborea* y *T. grandis* la torrefacción aumentó los porcentajes, y en *D. panamensis* y *V. ferruginea*, estos disminuyeron con las torrefacciones. En los extractivos en agua fría se obtuvo que los

porcentajes varían entre 3,70% y 16,86%, aumentando este contenido solo en *C. lusitanica*. Para los extractivos en agua caliente se obtuvo que en *D. panamensis* y *V. ferruginea* el porcentaje disminuyó con la temperatura de 12 minutos de torrefacciones, y para *G. arborea* y *T. grandis*, aumento en las torrefacciones de 200°C a 8 minutos y 225°C a 8 minutos.

En el análisis de TGA en las curvas de DTG, se identificaron cuatro inflexiones de las cuales para todas las especies en las torrefacciones a 250°C no se visualizó la segunda señal entre 290°C y 330°C que corresponde al contenido de hemicelulosa. En las energías de activación se obtuvo que la hemicelulosa es la que obtiene menores energías que la celulosa. La primera varía entre 24,51 kJ mol⁻¹ y 124,52 51 kJ mol⁻¹, y para celulosa entre 68,15 kJ mol⁻¹ y 376,89 kJ mol⁻¹. *D. panamensis* fue la especie que obtuvo una mejor estabilidad térmica en la biomasa torrefactada. El análisis FTIR identificó que las bandas con mayor variación en la IR son las de 1109 cm⁻¹, 1155 cm⁻¹, 1236 cm⁻¹, 1420 cm⁻¹ y 1458 cm⁻¹ en todas las especies, que representan la estructura de hemicelulosa, celulosa y lignina principalmente en las torrefacciones de 250°C, por lo que estas torrefacciones provocan degradaciones importantes en la biomasa.

El análisis multivariado mostró que los dos primeros componentes representan aproximadamente el 75% de la variación total de las variables evaluadas. Y las variables que le aportan significancia son contenido de lignina, el porcentaje de cenizas, extractivos en agua caliente, volátiles, la pérdida de masa, la energía de activación en celulosa y los extractivos (etanol-tolueno, agua fría y agua caliente), en el componente 1 y 2. El análisis de estos dos componentes mostró que las torrefacciones se agrupan en tres grupos, el primero conformado por las torrefacciones de 200°C a 8, 10 y 12 minutos, y las torrefacciones de 225°C a 8 y 10 minutos; un segundo grupo de las torrefacciones de 225°C a 12 minutos y 250°C a 8 y 10 minutos, y un último grupo en la torrefacción de 250°C a 12 minutos. Siendo estos dos últimos grupos los que mostraron mayor degradación del material ante la torrefacción en especial la de 250°C a 12 minutos, que evidencio una degradación agresiva y no oportuna para la biomasa.

Las torrefacciones de 200°C a 8, 10 y 12 minutos y la de 225°C a 8 y 10 minutos son las más óptimas para tratar la biomasa con fines energéticos. Las especies que tienen mejor comportamiento ante la torrefacción es *C. lusitanica* y *D. panamensis* por su estabilidad térmica, seguido de *T. grandis* y *V. ferruginea* y por ultimo *G. arborea* que es la más inestable ante la torrefacción.

Referencias

- Alwi, S. R. W., Klemeš, J. J., & Varbanov, P. S. (2016). Cleaner energy planning, management and technologies: Perspectives of supply-demand side and end-of-pipe management. *Journal of Cleaner Production*, 136, 1-13
- Åkerholm, M., & Salmén, L. (2001). Interactions between wood polymers studied by dynamic FT-IR spectroscopy. *Polymer*, 42(3), 963-969.
- Almeida, G., Brito, J. O., & Perré, P. (2010). Alterations in energy properties of eucalyptus wood and bark subjected to torrefaction: the potential of mass loss as a synthetic indicator. *Bioresource technology*, 101(24), 9778-9784.
- Amutio, M., Lopez, G., Aguado, R., Artetxe, M., Bilbao, J., & Olazar, M. (2012). Kinetic study of lignocellulosic biomass oxidative pyrolysis. *Fuel*, 95, 305-311.
- Aragón-Garita, S., Moya, R., Bond, B., Valaert, J., Tomazello-Fihlo, M. (2016). Production and quality analysis of pellets manufactured from five potential energy crops in the Northern Region of Costa Rica. *Biomass and Bioenergy* 87: 84-95
- Arias, B., Pevida, C., Feroso, J., Plaza, M. G., Rubiera, F., & Pis, J. J. (2008). Influence of torrefaction on the grindability and reactivity of woody biomass. *Fuel Processing Technology*, 89(2), 169-175.
- ASTM (American Society for Testing and Materials, US). (2003) D 5865-04 "Standard test method for gross calorific value of coal and coke". In Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, US, ASTM, Vol. 04.10. 11pp.

- ASTM (American Society for Testing and Materials, US). (2003). Standard test method for ethanol-toluene solubility of wood, D-1107-84. Philadelphia (PA); American Society for Testing and Materials.
- ASTM (American Society for Testing and Materials, US). (2003). Standard test method for water solubility of wood, D-1110-84. Philadelphia (PA); American Society for Testing and Materials.
- ASTM (American Society for Testing and Materials, US). (2013) D-1102-84 “Standard test method for ash in wood”. In Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, US, ASTM. Vol. 11.06. 2pp.
- ASTM (American Society for Testing and Materials, US). (2013b) D-1762-84 “Standard test method for ash in wood”. In Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, US, ASTM. Vol. 11.06. 2pp.
- ASTM. American Society for Testing and Materials. D-1107-84 Standard test method for ethanol-toluene solubility of wood. In Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, US, ASTM. Vol. 11.06. 2003c.
- ASTM. American Society for Testing and Materials. D-1110-84 Standard test method for water solubility of wood. In Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, US, ASTM. Vol. 11.06. 2003a.
- Bach, Q. V., & Skreiberg, Ø. (2016). Upgrading biomass fuels via wet torrefaction: a review and comparison with dry torrefaction. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 54, 665-677.
- Bach, Q. V., & Tran, K. Q. (2015). Wet Torrefaction of forest Residues—Combustion Kinetics. *Energy Procedia*, 75, 168-173.
- Bach, Q. V., Trinh, T. N., Tran, K. Q., & Thi, N. B. D. (2016). Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass torrefied in various atmospheres. *Energy Conversion and Management*.
- Bahng, M., Mukarakate, C., Robichaud, D., & Nimlos, M. (2009). Current technologies for analysis of biomass thermochemical processing. *Analytica Chimica Acta*, 651, 117-138. doi:10.1016/j.aca.2009.08.016
- Bergman, P. C., Boersma, A. R., Zwart, R. W. R., & Kiel, J. H. A. (2005). Torrefaction for biomass co-firing in existing coal-fired power stations. Energy Centre of Netherlands, Report No. ECN-C-05-013.
- Bonifazi, G., Calienno, L., Capobianco, G., Monaco, A. L., Pelosi, C., Picchio, R., & Serranti, S. (2015). Modeling color and chemical changes on normal and red heart beech wood by reflectance spectrophotometry, Fourier Transform Infrared spectroscopy and hyperspectral imaging. *Polymer Degradation and Stability*, 113, 10-21.
- Brebu, M., & Vasile, C. O. R. N. E. L. I. A. (2010). Thermal degradation of lignin—a review. *Cellulose Chemistry & Technology*, 44(9), 353.
- Bridgewater, A. V. (2004). Biomass fast pyrolysis. *Thermal Science*, 8(2), 21-50.
- Calienno, L., Pelosi, C., Picchio, R., Agresti, G., Santamaria, U., Balletti, F., & Monaco, A. L. (2015). Light-induced color changes and chemical modification of treated and untreated chestnut wood surface. *Studies in Conservation*, 60(2), 131-139.
- Carrasco, F., & Roy, C. (1992). Kinetic study of dilute-acid prehydrolysis of xylan-containing biomass. *Wood Science and Technology*, 26(3), 189-208.
- Casal, M. D., Gil, M. V., Pevida, C., Rubiera, F., & Pis, J. J. (2010). Influence of storage time on the quality and combustion behaviour of pine woodchips. *Energy*, 35(7), 3066-3071.
- Chacón, L. (2012). Estudio: Diagnostico de las existencias de los residuos forestales en la región Huetar Norte de Costa Rica. Informe Final: Fondo Nacional de Financiamiento Forestal. Minaet, Costa Rica.
- Chen, D., Zheng, Z., Fu, K., Zeng, Z., Wang, J., & Lu, M. (2015). Torrefaction of biomass stalk and its effect on the yield and quality of pyrolysis products. *Fuel*, 159, 27-32.
- Chen, D., Zhou, J., & Zhang, Q. (2014). Effects of torrefaction on the pyrolysis behavior and bio-oil properties of rice husk by using TG-FTIR and Py-GC/MS. *Energy & Fuels*, 28(9), 5857-5863.
- Chen, W. H., & Kuo, P. C. (2010). A study on torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by a thermogravimetry. *Energy*, 35(6), 2580-2586.
- Chen, W. H., & Kuo, P. C. (2011). Torrefaction and co-torrefaction characterization of hemicellulose, cellulose and lignin as well as torrefaction of some basic constituents in biomass. *Energy*, 36(2), 803-811.

- Chen, W. H., Hsu, H. C., Lu, K. M., Lee, W. J., & Lin, T. C. (2011). Thermal pretreatment of wood (Lauan) block by torrefaction and its influence on the properties of the biomass. *Energy*, 36(5), 3012-3021.
- Chen, W. H., Peng, J., & Bi, X. T. (2015). A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 44, 847-866.
- Cheng, C. H., Lehmann, J., Thies, J. E., Burton, S. D., & Engelhard, M. H. (2006). Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes. *Organic Geochemistry*, 37(11), 1477-1488.
- Chew, J. J., & Doshi, V. (2011). Recent advances in biomass pretreatment–Torrefaction fundamentals and technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(8), 4212-4222.
- Ciolkosz D, Wallace R. A review of torrefaction for bioenergy feedstock production. *Biofuel Bioprod Bior* 2011;5:317–29.
- Conesa, J. A., & Domene, A. (2011). Biomasses pyrolysis and combustion kinetics through n-th order parallel reactions. *Thermochimica Acta*, 523(1), 176-181.
- Coto, O. (2013). Evaluación de la Generación de Residuos Agrícolas Orgánicos (RAO) en Costa Rica e Identificación de Sector Prioritario. San José, Costa Rica.
- Demeyer, A., Nkana, J. V., & Verloo, M. G. (2001). Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake: an overview. *Bioresource technology*, 77(3), 287-295.
- Demirbas, A. (2004). Combustion characteristics of different biomass fuels. *Progress in energy and combustion science*, 30(2), 219-230.
- Doddapaneni, T. R. K. C., Konttinen, J., Hukka, T. I., & Moilanen, A. (2016). Influence of torrefaction pretreatment on the pyrolysis of Eucalyptus clone: A study on kinetics, reaction mechanism and heat flow. *Industrial Crops and Products*, 92, 244-254.
- Faix, O. (1992). Fourier transform infrared spectroscopy. In *Methods in lignin chemistry* (pp. 83-109). Springer Berlin Heidelberg.
- Fournel, S., Palacios, J.H., Morissette, R., Villeneuve, J., Godbout, S., Heitz, M. & Savoie, P. (2015). Influence of biomass properties on technical and environmental performance of a multi-fuel boiler during on-farm combustion of energy crops. *Applied Energy*, 141, 247-259. doi:10.1016/j.apenergy.2014.12.022
- Gaitán-Álvarez, J., Moya, R. (2016). Characteristics and properties of pellet fabricated with torrefaccioned biomass of Gmelina arborea and Dipterix panamensis at different time. *Revista Chapingo: Serie Ciencias Forestales y Ambiente* 23(3): 325-337.
- Garrote, G., Dominguez, H., & Parajo, J. C. (2001). Study on the deacetylation of hemicelluloses during the hydrothermal processing of Eucalyptus wood. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 59(1-2), 53-59.
- Gokcol, C., Dursunb, B., Alboyaci, B., & Sunan, E. (2009). Importance of biomass energy as alternative to other sources in Turkey. *Energy Policy*, 37, 424–431. doi:10.1016/j.enpol.2008.09.057
- Gómez, E. A., Ríos, L. A., & Peña, J. D. (2012). Madera, un potencial material lignocelulósico para la producción de biocombustibles en Colombia. *Información tecnológica*, 23(6), 73-86.
- Gosselink, R. J. A., De Jong, E., Guran, B., & Abächerli, A. (2004). Co-ordination network for lignin—standardisation, production and applications adapted to market requirements (EUROLIGNIN). *Industrial Crops and Products*, 20(2), 121-129.
- Granados, D. A., Chejne, F., & Basu, P. (2016). A two dimensional model for torrefaction of large biomass particles. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*.
- Hill, S. J., Grigsby, W. J., & Hall, P. W. (2013). Chemical and cellulose crystallite changes in Pinus radiata during torrefaction. *Biomass and Bioenergy*, 56, 92-98.
- Janvijitsakul, K., & Kuprianov, V. I. (2008). Similarity and modeling of axial CO and NO concentration profiles in a fluidized-bed combustor (co-) firing biomass fuels. *Fuel*, 87(8), 1574-1584.
- John, M. J., & Thomas, S. (2008). Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate polymers*, 71(3), 343-364.
- Kannan, N., & Vakeesan, D. (2016). Solar energy for future world:-A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 62, 1092-1105.
- Keipi, T., Tolvanen, H., Kokko, L. & Raiko, R. (2014). The effect of torrefaction on the chlorine content and heating value of eight woody biomass samples. *Biomass and Bioenergy*, (66): 232-239.

- Kullander, S. (2009). Energy from biomass. *The European Physical Journal Special Topics*, 176,115–125. doi: 10.1140/epjst/e2009-01152-1
- Li, M. Y., Cheng, S. C., Li, D., Wang, S. N., Huang, A. M., & Sun, S. Q. (2015). Structural characterization of steam-heat treated *Tectona grandis* wood analyzed by FT-IR and 2D-IR correlation spectroscopy. *Chinese Chemical Letters*, 26(2), 221-225.
- Lionetto, F., Del Sole, R., Cannoletta, D., Vasapollo, G., & Maffezzoli, A. (2012). Monitoring wood degradation during weathering by cellulose crystallinity. *Materials*, 5(10), 1910-1922.
- Matali, S., Rahman, N. A., Idris, S. S., Yaacob, N., & Alias, A. B. (2016). Lignocellulosic Biomass Solid Fuel Properties Enhancement via Torrefaction. *Procedia Engineering*, 148, 671-678.
- Medic, D., Darr, M., Shah, A., Potter, B., & Zimmerman, J. (2012). Effects of torrefaction process parameters on biomass feedstock upgrading. *Fuel*, 91(1), 147-154.
- Moya, R. (2004). Wood of *Gmelina arborea* in Costa Rica. *New Forests*, 28, 299-317. doi: 10.1023/B:NEFO.0000040957.83398.e3
- Moya, R., Garita, C. S., Berrocal, A., & Valverde, J. C. (2015). Evaluation of chemical compositions, air-dry, preservation and workability of eight fastgrowing plantation species in Costa Rica. *Madera y bosques*, 21, 31-47.
- Moya, R., Rodriguez-Zuñiga, A., Puente-Urbina, A. 2017. Thermogravimetric and devolatilisation analysis for five plantation species: Effect of extractives, ash compositions, chemical compositions and energy parameters. *Thermochemica Acta* (In press)
- Nistor, M. T., & Vasile, C. (2013). Influence of the nanoparticle type on the thermal decomposition of the green starch/poly (vinyl alcohol)/montmorillonite nanocomposites. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 111(3), 1903-1919.
- Pandey, K. K., & Theagarajan, K. S. (1997). Analysis of wood surfaces and ground wood by diffuse reflectance (DRIFT) and photoacoustic (PAS) Fourier transform infrared spectroscopic techniques. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 55(6), 383-390.
- Park, J., Meng, J., Lim, K. H., Rojas, O. J., & Park, S. (2013). Transformation of lignocellulosic biomass during torrefaction. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 100, 199-206.
- Parshetti, G. K., Quek, A., Betha, R., & Balasubramanian, R. (2014). TGA–FTIR investigation of co-combustion characteristics of blends of hydrothermally carbonized oil palm biomass (EFB) and coal. *Fuel Processing Technology*, 118, 228-234.
- Pazos, G. B., & Sotelo, R. D. (1999). Importancia de la lignina en las contracciones de la madera: revisión bibliográfica. *Madera y Bosques*, 5(1), 13-26.
- Peng, J. H., Bi, X. T., Sokhansanj, S., & Lim, C. J. (2013). Torrefaction and densification of different species of softwood residues. *Fuel*, 111, 411-421.
- Pereira, H., J. Graca and J.C. Rodrigues. 2003. Wood chemistry in relation to quality. In Barnett, J., G. JeEronimidis, eds. *Wood quality and its biological basis*. Blackwell Publishing Ltd, London, 3-40 p.
- Petit, B., & Montagnini, F. (2004). Growth equations and rotation ages of ten native tree species in mixed and pure plantations in the humid neotropics. *Forest Ecology and Management*, 199(2), 243-257. doi:10.1016/j.foreco.2004.05.039
- Poletto, M., Zattera, A. J., & Santana, R. M. (2012). Thermal decomposition of wood: kinetics and degradation mechanisms. *Bioresource technology*, 126, 7-12.
- Prins, M. J., Ptasinski, K. J., & Janssen, F. J. (2006). Torrefaction of wood: Part 2. Analysis of products. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 77(1), 35-40.
- Puig-Arnavat, M., Shang, L., Sárossy, Z., Ahrenfeldt, J., & Henriksen, U. B. (2016). From a single pellet press to a bench scale pellet mill—Pelletizing six different biomass feedstocks. *Fuel Processing Technology*, 142, 27-33.
- Ren, S., Lei, H., Wang, L., Bu, Q., Chen, S., & Wu, J. (2013). Thermal behaviour and kinetic study for woody biomass torrefaction and torrefied biomass pyrolysis by TGA. *Biosystems engineering*, 116(4), 420-426.
- Rousset, P., Aguiar, C., Labbé, N., & Commandré, J. M. (2011). Enhancing the combustible properties of bamboo by torrefaction. *Bioresource technology*, 102(17), 8225-8231.

- Roy, M. M., & Corscadden, K. W. (2012). An experimental study of combustion and emissions of biomass briquettes in a domestic wood stove. *Applied Energy*, 99, 206-212.
- Sabil, K. M., Aziz, M. A., Lal, B., & Uemura, Y. (2013). Synthetic indicator on the severity of torrefaction of oil palm biomass residues through mass loss measurement. *Applied energy*, 111, 821-826.
- Sánchez Salas, J., Muro Pérez, G., Flores Rivas, J. D., Jurado Ybarra, E., & Sáenz Mata, J. (2015). Contenido de carbono en un sistema agroforestal pastorilsilvícola del matorral espinoso tamaulipeco. *Ciencia UANL*, 18(74), 57-61.
- Sbirrazzuoli, N., Vyazovkin, S., Mititelu, A., Sladic, C., & Vincent, L. (2003). A Study of Epoxy-Amine Cure Kinetics by Combining Isoconversional Analysis with Temperature Modulated DSC and Dynamic Rheometry. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 204(15), 1815-1821.
- Schroeder, H. A. (2007). Shrinking and swelling differences between hardwoods and softwoods. *Wood and Fiber Science*, 4(1), 20-25.
- Serrano, R., Moya, R., 2011. Procesamiento, uso y mercado de la madera en Costa Rica: aspectos históricos y análisis crítico. *Revista Forestal Mesoamericana* 9(21): 12 p.
- Sharma, R. K., Wooten, J. B., Baliga, V. L., Lin, X., Chan, W. G., & Hajaligol, M. R. (2004). Characterization of chars from pyrolysis of lignin. *Fuel*, 83(11), 1469-1482.
- Shebani, AN; Van Reenen, AJ; Meincken, M. 2008. The effect of wood extractives on the thermal stability of different wood species. *Thermochimica Acta*. 471: 43-50.
- Stevanic, J. S., & Salmén, L. (2009). Orientation of the wood polymers in the cell wall of spruce wood fibres. *Holzforschung*, 63(5), 497-503.
- Tappi, T. (2002). 222 om-02: Acid-insoluble lignin in wood and pulp. 2002–2003 TAPPI Test Methods.
- Tenorio, C. & Moya, R. (2012). Evaluation of different approaches for the drying of lignocellulose residues. *BioResources*: 7(3), 3500-3514. doi:10.15376/biores.7.3.3500-3514
- Tenorio, C., Moya, R., 2013. Thermogravimetric characteristics, its relation with extractives and chemical properties and combustion characteristics of ten fast-growth species in Costa Rica. *Thermochimica Acta* 563: 12-21
- Tenorio, C., Moya, R., Salas, C., & Berrocal, A. (2016). Evaluation of wood properties from six native species of forest plantations in Costa Rica. *Bosque*, 37(1), 71-84.
- Tenorio, C., Moya, R., Tomazello-Filho, M., & Valaert, J. (2014). Quality of pellets made from agricultural and forestry crops in Costa Rican tropical climates. *BioResources*, 10(1), 482-498. doi:10.15376/biores.10.1.482-498
- Van der Stelt MJC, Gerhauser H, Kiel JHA, Ptasinski KJ. (2011) Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: a review. *Biomass Bioenergy* 35:3748–62.
- Van der Stelt, M., Gerhauser, H., Kiel, J., & Ptasinski, K. (2011). Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: a review. *Biomass Bioenergy*, 35, 3748–3762. doi:10.1016/j.biombioe.2011.06.023
- Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., & Vassileva, C. G. (2010). An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 89(5), 913-933.
- Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., & Vassileva, C. G. (2010). An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 89(5), 913-933.
- Wang, G., Luo, Y., Deng, J., Kuang, J., & Zhang, Y. (2011). Pretreatment of biomass by torrefaction. *Chinese Science Bulletin*, 56(14), 1442-1448.
- Wannapeera, J., Fungtammasan, B., & Worasuwanarak, N. (2011). Effects of temperature and holding time during torrefaction on the pyrolysis behaviors of woody biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92(1), 99-105.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Zheng, C., Lee, D. H., & Liang, D. T. (2006). In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin. *Energy & Fuels*, 20(1), 388-393.

Objetivo específico 3: Fabricar y evaluar las características de los pellet producidos con la biomasa torrefactada de las 5 especies de plantación forestal

• Artículo Científico 4

Scientific article doi: 10.5154/rchscfa.2015.09.044

Characteristics and properties of torrefied biomass pellets from *Gmelina arborea* and *Dipteryx panamensis* at different times

Características y propiedades de pellets de biomasa torrefaccionada de *Gmelina arborea* y *Dipteryx panamensis* a diferentes tiempos

Johanna Gaitán-Álvarez & Roger Moya*.

Escuela de Ingeniería Forestal, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, Apartado 159-7050. rmoya@itcr.ac.cr Tel.: (506) 2550-9092 (*Corresponding author).

Abstract

Torrefaction and pelletizing were studied in the generation of energy from lignocellulosic residues to increase the energy properties of the biomass. The aim of this study was torrefied sawdust from *Gmelina arborea* and *Dipteryx panamensis* at 200 °C in three time period: 0, 15 and 20 minutes. Then with the biomass, pellets of 6 mm diameter were manufactured and their physical properties, calorific value, density and compression force were evaluated. Both species had similar physical characteristics according to the average diameter (0.50 mm), length (21.50 mm), and water absorption rate (6.00 %). The calorific value increased from 9,749 kJ·kg⁻¹ in un-torrefied biomass to 18,126 kJ·kg⁻¹ with torrefied biomass. The pellets from *D. panamensis* had greater density and compression force compared to *G. arborea* biomass. Based on the results, pellet compression force decreases as the torrefaction time increases. There is positive correlation between bulk density of pellets and compression force. The *D. panamensis* species has better torrefaction behavior and pelletizing than the wood of *G. arborea*.

Keywords: Fuel, X-rays, density profile, compression resistance.

Resumen

La torrefacción y peletización se han estudiado en la generación de calor a partir de residuos lignocelulósicos, para incrementar las propiedades energéticas del material. El objetivo del presente trabajo fue torrefaccionar aserrín de *Gmelina arborea* y *Dipteryx panamensis* a 200 °C en tres tiempos: 0, 15 y 20 minutos. Con las biomásas obtenidas se fabricaron pellets de 6 mm de diámetro y se evaluaron sus propiedades físicas, el poder calórico, la densidad y la propiedad mecánica de resistencia a la compresión. Ambas especies presentaron características físicas similares con respecto al diámetro (0.50 mm), longitud (21.50 mm) y porcentaje de absorción de agua (6.00 %). El poder calórico aumentó de 9,749 kJ·kg⁻¹ en la biomasa sin torrefaccionar a 18,126 kJ·kg⁻¹ en la biomasa torrefaccionada. Los pellets de *D. panamensis* presentaron mayor densidad y resistencia a la compresión que los de *G. arborea*. Con base en los resultados, la resistencia a la compresión del pellet disminuye cuando el tiempo de torrefacción aumenta. Existe correlación positiva entre la densidad de los pellets y la resistencia a la compresión. La especie *D. panamensis* presenta mejor comportamiento a la torrefacción y peletización que la madera de *G. arborea*.

Palabras clave: Combustible, rayos X, perfiles de densidad, compresión.

Please cite this article as follows (APA 6): Gaitán-Álvarez, J. & Moya, R. (2016). Characteristics and properties of torrefied biomass pellets from *Gmelina arborea* and *Dipteryx panamensis* at different times. *Revista Chapingo Serie Ciencias Forestales y del Ambiente*, 22(3), 325-337. doi: 10.5154/rchscfa.2015.09.044

Received: September 15, 2015 / Accepted: June 8, 2016.



www.chapingo.mx/revistas/forestales

Introduction

Lignocellulosic biomass is a renewable source with greater capacity to generate energy. Biomass can be obtained from agricultural and forestry industries residues (Bahng, Mukarate, Robichaud, & Nimlos, 2009). In the case of Costa Rica, the *Gmelina arborea* Roxb. and *Dipteryx panamensis* (Pittier) Record & Mell. Species are considered important for the forest sector, for the quality of its wood and adaptation to different ecosystems when used in forest plantations (Petit & Montagnini, 2004). There are few studies showing the energy potential of these species or the possibility of increasing their energy properties, regarding the bioenergy production (Tenorio & Moya, 2012). The biomass of *G. arborea* and *D. panamensis*, among other types of biomass, can be not favorable regarding their processes or characteristics (high moisture, hygroscopic nature and low density) compared to other fossil fuels (Castellano, Gómez, Fernández, Esteban, & Carrasco, 2015). For this reason, several processes have been implemented to improve the natural conditions of the biomass, specifically, the increase of its heat capacity. Torrefaction is a treatment that improves moisture absorption and heat caloric values (Wu, Schott, & Lodewijks, 2011). In torrefaction, the temperature slowly increases to a range between 200 and 300 °C in the absence of oxygen, to prevent the biomass material from igniting due to the flammability of the element (Van der Stelt, Gerhauser, Kie, & Ptasinski, 2011). Another method of improving biomass processes, transportation oriented, is densification from the manufacture of pellets or briquettes (Chen, Peng, & Bi, 2015). In these products, biomass is densified by a mechanical process in which pressure is applied, reducing the spaces between wood particles and increasing density (Stelte et al., 2012); energy density, moisture content and ash improve considerably, and transport and storage costs decrease (Filbakk, Skjevraak, Høibø, Dibdiakova, & Jirjis, 2011).

Recently, torrefaction and compaction have been combined to improve the process and yield of biomass (Li et al., 2012). Torrefied biomass pellets decrease moisture absorption (Li et al., 2012); however, this type of biomass has greater compression difficulty, so higher energy consumption is needed for the production thereof (Wang et al., 2013). Pellets can also have lower densities and mechanical forces compared to those made with untreated biomass (Li et al., 2012).

The quality of the pellets was evaluated with different techniques, such as X-rays, which provide internal structure information (Tenorio, Moya, Tomazello, & Valaert, 2015). With this technique, ax-ray photography can be performed, in which it is possible to determine the presence of cracks and irregularities in the pellets

Introducción

La biomasa lignocelulósica es una de las fuentes renovables con mayor capacidad para generar energía. La biomasa se puede obtener de residuos de industrias agrícolas y forestales (Bahng, Mukarate, Robichaud, & Nimlos, 2009). En el caso de Costa Rica, las especies *Gmelina arborea* Roxb. y *Dipteryx panamensis* (Pittier) Record & Mell. se consideran importantes para el sector forestal, tanto por la calidad de su madera como por la adaptación a diferentes ecosistemas cuando se utilizan en plantaciones forestales (Petit & Montagnini, 2004). Con respecto a la producción de bioenergía, existen pocos estudios que muestren el potencial energético de dichas especies o bien la posibilidad de aumentar sus propiedades energéticas (Tenorio & Moya, 2012). La biomasa de *G. arborea* y *D. panamensis*, entre otros tipos de biomasa, pueden ser no favorables con relación a sus procesos o características (alto contenido de humedad, naturaleza higroscópica y densidad baja) si se comparan con otros combustibles fósiles (Castellano, Gómez, Fernández, Esteban, & Carrasco, 2015). Por esta razón se han implementado diferentes procesos para mejorar las condiciones naturales de la biomasa, específicamente, el aumento de su capacidad calórica. La torrefacción es uno de estos tratamientos que mejora la absorción de humedad y la capacidad calórica (Wu, Schott, & Lodewijks, 2011). En la torrefacción, la temperatura incrementa lentamente hasta un rango entre 200 y 300 °C en ausencia de oxígeno, para evitar que el material biomásico arda debido a la flamabilidad del elemento (Van der Stelt, Gerhauser, Kie, & Ptasinski, 2011). Otro método para mejorar los procesos de la biomasa, pero orientado al transporte, es la densificación a partir de la fabricación de *pellets* o briquetas (Chen, Peng, & Bi, 2015). En estos productos, la biomasa se densifica mediante un proceso mecánico donde se aplica presión, disminuyendo los espacios entre las partículas de la madera e incrementando su densidad (Stelte et al., 2012); la densidad energética, los contenidos de humedad y cenizas mejoran considerablemente, y los costos de transporte y almacenamiento disminuyen (Filbakk, Skjevraak, Høibø, Dibdiakova, & Jirjis, 2011).

Recientemente, la torrefacción y la compactación se han combinado para mejorar el proceso y desempeño de la biomasa (Li et al., 2012). Los *pellets* con biomasa torrefaccionada disminuyen la absorción de humedad (Li et al., 2012); sin embargo, este tipo de biomasa presenta mayor dificultad de compresión, por lo que es necesario un mayor consumo de energía para la elaboración de los mismos (Wang et al., 2013). Los *pellets* también pueden presentar densidades y fuerzas mecánicas menores que los elaborados con biomasa no tratada (Li et al., 2012).

and the mechanical resistance thereof can be tested (Tenorio et al., 2015).

Given the above conditions, the present study aims to evaluate density, water absorption and compression force of pellets manufactured with torrefied biomass (at different timings) of two forest species (*G. arborea* and *D. panamensis*) used in commercial reforestation in Costa Rica. In addition, the relationship between density of pellets and mechanical resistance was evaluated.

Materials and methods

Study material

Wood residues of *G. arborea* and *D. panamensis* from 10 years old-plantations were used. Sawdust of both species was collected directly from the sawmilling process and air-dried until approximately 12 % moisture. The particle size varied between 1 and 3 mm length and 1 to 2 mm in diameter. A description of the process to obtain the particles used can be found in Aragón, Moya, Bond, Valaert, and Tomazello (2016).

Torrefied biomass of *G. arborea* and *D. panamensis*

About 500 g sawdust were taken from each species. This amount was divided into three parts to apply three times of torrefaction, named treatments: 1) control (without torrefaction, 0 min), 2) 200 °C for 15 min and 3) 200 °C for 20 min. During the torrefaction process, the airflow is controlled by sealing the muffle (Nabertherm, model L3/12, Netherlands) and releasing the air every 5 min using a stopcock to prevent the ingress of oxygen and prevent combustion air.

Torrefied biomass pellets from *G. arborea* and *D. panamensis*

The torrefied sawdust was used to manufacture pellets, using a universal testing machine with a capacity of 1 t (JBA, model 855, Spain). The temperature and pressure of the manufacture of the pellets was controlled by an attachment built with a 6 mm diameter stem and a plunger, which pressed the biomass (Figure 1). Pellets were manufactured with 1.09 g of torrefied material which was placed in the stem of the attachment and compressed at a speed of 60 m·min⁻¹. The biomass was compressed until having a pellet of approximately 2.5 cm in length. The pellet remained for a period of 2 min at a temperature of 200 °C and then removed from the machine. A total of 20 pellets were manufactured for each evaluation time for both species.

Physical properties and calorific value of the pellets

Length, diameter, percent of water absorption and calorific value of the pellets manufactured were

La calidad de los pellets se ha evaluado con distintas técnicas, como los rayos X, que proporcionan información de la estructura interna (Tenorio, Moya, Tomazello, & Valaert, 2015). Con esta técnica se puede realizar una microtomografía en la cual es posible determinar la presencia de fisuras e irregularidades en los pellets, al igual que se puede comprobar la resistencia mecánica de los mismos (Tenorio et al., 2015).

Dadas las condiciones antes mencionadas, el presente estudio tiene como objetivo evaluar la densidad, absorción de agua y la resistencia a la compresión de pellets fabricados con biomasa torrefaccionada (a diferentes tiempos) de dos especies forestales (*G. arborea* y *D. panamensis*) utilizadas en la reforestación comercial de Costa Rica. Asimismo se evaluó la relación de la densidad del pellet con la resistencia mecánica a la compresión.

Materiales y métodos

Material de estudio

Se utilizaron residuos maderables de *G. arborea* y *D. panamensis* procedente de plantaciones de 10 años de edad. El aserrín de ambas especies se recolectó directamente del proceso de aserrío y se secó al aire hasta alcanzar aproximadamente 12 % de humedad. El tamaño de las partículas varió entre 1 y 3 mm de longitud y 1 a 2 mm de diámetro. Una descripción del proceso de obtención de las partículas utilizadas puede consultarse en Aragón, Moya, Bond, Valaert, y Tomazello (2016).

Torrefacción de la biomasa de *G. arborea* y *D. panamensis*

Aproximadamente 500 g de aserrín se tomaron de cada especie. Esta cantidad se dividió en tres partes para aplicar tres tiempos de torrefacción, denominados tratamientos: 1) testigo (sin torrefacción, 0 min), 2) 200 °C por 15 min y 3) 200 °C por 20 min. Durante el proceso de torrefacción, el flujo de aire se controló sellando la mufla (Marca Nabertherm, modelo L3/12, Holanda) y liberando el aire cada 5 min mediante una llave de paso para evitar el ingreso de oxígeno y así evitar la combustión del aire.

Pelletizado de la biomasa torrefaccionada de *G. arborea* y *D. panamensis*

El aserrín torrefaccionado se utilizó para fabricar pellets, utilizando una máquina universal de ensayos con capacidad de 1 t (marca JBA, modelo 855, España). La temperatura y presión de la fabricación de los pellets se controló mediante un aditamento construido con un vástago de 6 mm de diámetro y un émbolo que comprimió la biomasa (Figura 1). Los pellets se elaboraron con 1.09 g del material torrefaccionado, el cual se colocó en el vástago del aditamento y se comprimió a una



Figure 1. Universal testing machine (a) and attachment built for the production of pellets (b) from torrefied from *Gmelina arborea* and *Dipteryx panamensis*.
 Figura 1. Máquina de ensayo universal (a) y aditamento construido para la fabricación de pellets (b), a partir de aserrín torrefaccionado de *Gmelina arborea* y *Dipteryx panamensis*.

determined. In the case of rate of absorption, a total of 10 pellets were selected and cut in half; one half was placed in a desiccator with a saturated solution of potassium nitrate (KNO_3) at 22 °C (equilibrium moisture content of 21 %) for 15 days until constant weight. The samples were weighed before and after this time, and the percentage of water absorption was calculated using the following equation:

$$\text{Moisture absorption (\%)} = \frac{\text{Weight at 21 \%} - \text{Start weight}}{\text{Start weight}} \cdot 100$$

The calorific value was determined under the standard ASTM-D5865, which uses the Parr's calorimetric test (American Society for Testing and Materials [ASTM], 2003).

Density of pellets by X-ray densitometry

The actual density ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) of pellets was calculated with weight (kg) and measures of length (m) and diameter (m), using the following equation:

$$\text{Density of pellet} = \frac{\text{Pellet weight}}{3.14 \cdot \text{Length} \cdot (\text{Diameter}/2)^2}$$

Then, the density was obtained by X-ray densitometry in longitudinal direction (Quintek measurement Systems Inc., model QIRS-01X, USA), using a voltage of 7 kV in the tube; density readings were made for 1 s every 40 μm . Density was determined in a sample of 20 pellets per treatment in both species. The procedure for determining the density is extensively detailed in Tenorio et al. (2015).

velocidad de 60 $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$. La biomasa se comprimió hasta alcanzar un pellet de aproximadamente 2.5 cm de longitud. El pellet permaneció por un periodo de 2 min a una temperatura de 200 °C y después se extrajo de la máquina. Se elaboraron 20 pellets por cada tiempo de evaluación para ambas especies.

Propiedades físicas y poder calórico de los pellets

La longitud, diámetro, porcentaje de absorción de agua y poder calórico de los pellets construidos se determinaron. En el caso del porcentaje de absorción, se seleccionaron 10 pellets y se cortaron a la mitad; una de las mitades se colocó en un desecador con una solución saturada de nitrato de potasio (KNO_3) a 22 °C (contenido de humedad de equilibrio de 21 %) por 15 días hasta que obtuvieron peso constante. Las muestras se pesaron antes y después de este tiempo, y el porcentaje de absorción de agua se calculó con la siguiente ecuación:

$$\text{Absorción de humedad (\%)} = \frac{\text{Peso al 21 \%} - \text{Peso inicial}}{\text{Peso inicial}} \cdot 100$$

El poder calórico se determinó bajo la norma ASTM-D5865 que utiliza la prueba calorimétrica de Parr's (American Society for Testing and Materials [ASTM], 2003).

Densidad de los pellets por densitometría de rayos X

La densidad real ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) de los pellets se calculó utilizando el peso (kg) y las medidas de longitud (m) y diámetro (m), aplicando la siguiente ecuación:

Compression of pellets

The compression force was evaluated in the other 10 halves of the pellets used in the absorption test. For this, the pellet length was adjusted to about 13 mm. This test was made with the pellet sideways, according to the methodology proposed by Aarseth and Prestlokken (2003). In this test, the compression force was applied at a rate of 0.2 mm·s⁻¹. Compression force against deformation of the pellet in the elastic region or proportional limit and maximum force achieved by the pellet before losing its shape were reported.

Statistical Analysis

A descriptive analysis (mean, standard deviation, maximum and minimum values) of the variables was carried out; in addition, it was verified whether they met the assumptions of normality and homoscedasticity of variance. The existence of significant statistical differences between means was verified by analysis of variance (ANOVA, $P \leq 0.05$) and finally, the Tukey test was applied to compare these differences using the program InfoStat (InfoStat, 2014).

Results and discussion

Physical properties of pellets from *G. arborea* and *D. panamensis*

According to Table 1 there are statistical differences ($P = 0.05$) between the length of pellets from *G. arborea* and *D. panamensis*, whereas the diameter and moisture absorption were statistically similar ($P > 0.05$). The percentages of moisture absorption in non-torrefied biomass pellets (6.00 and 6.94 %) are higher compared to those indicated by Fasina (2008), who reports values of 3 to 5 % in pellets under the same conditions. The percentages of moisture absorption in the pellets manufactured with torrefied materials are related to loss of hydrophobic condition of the biomass, as in the torrefaction process extractives, starch and carbohydrates are removed in the same manner in which hemicellulose and lignin decompose (Cao et al., 2015). In addition, water absorption capacity of the pellets may be influenced by the moisture content of the material, since with higher humidity less water is absorbed and vice versa (Tenorio et al., 2015).

Moreover, the calorific value ranged from 9,749 kJ·kg⁻¹ to 18,126 kJ·kg⁻¹; the lowest values were obtained with the treatments without torrefaction. In both species, not torrefied and torrefied biomass showed significant differences ($P = 0.05$) in calorific value, while in the two times of torrefaction (15 and 20 min), no differences were observed. The values of 9,749 kJ·kg⁻¹ to 18,126 kJ·kg⁻¹ obtained in the calorific value of pellets

$$\text{Densidad del pellet} = \frac{\text{Peso del pellet}}{3.14 \cdot \text{Longitud} \cdot (\text{Diámetro}/2)^2}$$

Posteriormente, la densidad se obtuvo mediante densitometría de rayos X en sentido longitudinal (marca Quintek Measurement Systems Inc., modelo QTRS-01X, EUA), utilizando una tensión de 7 kV en el tubo; las lecturas de densidad fueron hechas durante 1 s cada 40 μm. La densidad se determinó en una muestra de 20 pellets por cada tratamiento en ambas especies. El procedimiento para la determinación de la densidad está ampliamente detallado en Tenorio et al. (2015).

Compresión de los pellets

La resistencia a la compresión se evaluó en las otras 10 mitades de los pellets utilizados en la prueba de absorción. Para ello, la longitud del pellet se ajustó a 13 mm aproximadamente. Dicha prueba se hizo en sentido lateral del pellet, acorde con la metodología propuesta por Aarseth y Prestlokken (2003). En esta prueba, la carga de compresión se aplicó a una velocidad de 0.2 mm·s⁻¹. Se reporta la carga de compresión frente a la deformación del pellet en la zona elástica o límite de proporcionalidad, y la carga máxima alcanzada por el pellet antes de perder su forma.

Análisis estadístico

Se hizo un análisis descriptivo (media, desviación estándar, valores máximos y mínimos) de las variables; además, se verificó si cumplían con los supuestos de normalidad y homocedasticidad de las varianzas. La existencia de diferencias estadísticas significativas entre las medias se verificó mediante un análisis de varianza (ANOVA, $P \leq 0.05$) y, finalmente, se aplicó la prueba de Tukey para comparar dichas diferencias con el programa InfoStat (InfoStat, 2014).

Resultados y discusión

Propiedades físicas de los pellets de *G. arborea* y *D. panamensis*

Acorde con el Cuadro 1 existen diferencias estadísticas ($P = 0.05$) entre la longitud de los pellets de *G. arborea* y *D. panamensis*, mientras que el diámetro y la absorción de humedad fueron estadísticamente similares ($P > 0.05$). Los porcentajes de absorción de humedad en los pellets de biomasa no torrefaccionada (6.00 y 6.94 %) son superiores a los indicados por Fasina (2008), quien reporta valores de 3 a 5 % en pellets bajo las mismas condiciones. Los porcentajes de absorción de humedad en los pellets elaborados con material torrefaccionado están relacionados con la pérdida de la condición hidrofóbica de la biomasa, pues en el proceso de torrefacción se remueven extractivos,

under different times of torrefaction are close to those reported for timber fast-growing species in Costa Rica, which vary from 16,500 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ to 20,600 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Tenorio & Moya, 2012). The values obtained in this study show that the calorific value increased to 80 % (Table 1) when biomass is subjected to torrefaction. The increase of calorific value to torrefaction temperature was also consistent with the values reported by Ferro, Beatón, and Zanzi (2009), in wheat straw pellets and sawdust. Increased calorific value of biomass after torrefaction is related to the loss of oxygen and hydrogen and carbon conservation, which disintegrates at higher temperatures, retaining the solids in biomass and removing the gaseous and liquid components (Van der Stelt et al., 2011).

Density variation in pellets of *G. arborea* and *D. panamensis*

The actual density of the pellets and those obtained through X-ray densitometry are shown in Table 2. The actual density ranges from 650 to 780 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, with only the treatment of *G. arborea* torrefied at 20 min which presented statistical differences ($P = 0.05$) compared to others. The coefficient of variation for the actual density and by X-ray was higher for *G. arborea* (Table 2). This result can be explained by the fact that the lower density wood, as *G. arborea*, are generally more difficult during compaction of biomass (Tenorio & Moya, 2012). The density measured by X-ray evidence differences between treatments but not between species. In the case of *G. arborea*, the density varies between 670 and

almidón y carbohidratos de la misma forma en que la hemicelulosa y la lignina se descomponen (Cao et al., 2015). También la capacidad de absorción de agua de los pellets puede estar influenciada por el contenido de humedad del material, ya que a porcentajes altos de humedad se absorbe menor cantidad de agua y viceversa (Tenorio et al., 2015).

Por otra parte, el poder calórico varió de 9,749 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ a 18,126 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$; los valores más bajos se obtuvieron con los tratamientos sin torrefacción. En ambas especies, la biomasa no torrefaccionada y la torrefaccionada presentaron diferencias significativas ($P = 0.05$) en el poder calórico, mientras que en los dos tiempos de torrefacción (15 y 20 min) no se evidenciaron diferencias. Los valores de 9,749 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ a 18,126 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ obtenidos en el poder calórico de los pellets bajo diferentes tiempos de torrefacción son cercanos a los reportados para especies maderables de rápido crecimiento en Costa Rica, los cuales varían de 16,500 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ a 20,600 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Tenorio & Moya, 2012). Los valores obtenidos en el presente trabajo demuestran que el poder calórico incrementa hasta 80 % (Cuadro 1) cuando la biomasa se somete a la torrefacción. El aumento del poder calórico con la temperatura de torrefacción también fue congruente con los valores reportados por Ferro, Beatón, y Zanzi (2009), en pellets de paja de trigo y aserrín. El incremento del poder calórico del material después de la torrefacción está relacionado con la pérdida de oxígeno e hidrógeno y la conservación del carbono, el cual se desintegra a temperaturas más altas, conservando el producto sólido en el material y

Table 1. Physical properties and calorific value of pellets from *Gmelina arborea* and *Dipteryx panamensis* at different times (treatments) of torrefaction at 200 °C.

Cuadro 1. Propiedades físicas y poder calórico de los pellets de *Gmelina arborea* y *Dipteryx panamensis* a diferentes tiempos (tratamientos) de torrefacción a 200 °C.

Species / Especie	Time (min) / Tiempo (min)	Properties / Propiedades			
		Length (mm) / Largo (mm)	Diameter (mm) / Diámetro (mm)	Moisture absorption (%) / Absorción de humedad (%)	Calorific value ($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$) / Poder calórico ($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)
<i>Gmelina arborea</i>	0	21.59 a	6.50 a	6.00 a	9,749 a
	15	22.48 a	6.52 a	6.89 a	17,471 b
	20	19.81 a	6.45 a	6.82 a	17,302 b
<i>Dipteryx panamensis</i>	0	23.96 b	6.43 a	6.94 a	10,504 a
	15	23.97 b	6.43 a	5.69 a	17,619 b
	20	23.20 b	6.45 a	7.15 a	18,126 b

Different letters in each parameter represent statistical differences between treatments species, according to the Tukey test ($P = 0.05$)

Letras diferentes en cada parámetro significan diferencias estadísticas entre los tratamientos de las especies, de acuerdo con la prueba de Tukey ($P = 0.05$)

Table 2. Density of pellets from *Gmelina arborea* and *Dipteryx panamensis* at different times (treatments) of torrefaction at 200 °C.

Cuadro 2. Densidad de los pellets de *Gmelina arborea* y *Dipteryx panamensis* a diferentes tiempos (tratamientos) de torrefacción a 200 °C.

Species / Especie	Time (min) / Tiempo (min)	Particle density / Densidad real		X ray density / Densidad rayos X	
		Average (kg·m ⁻³) / Promedio (kg·m ⁻³)	Coefficient of variation (%) / Coeficiente de variación (%)	Average (kg·m ⁻³) / Promedio (kg·m ⁻³)	Coefficient of variation (%) / Coeficiente de variación (%)
<i>Gmelina arborea</i>	0	720 a	13.97	720 c	8.37
	15	750 a	12.83	670 b	6.94
	20	650 b	14.00	690 bc	8.10
<i>Dipteryx panamensis</i>	0	780 a	3.67	700 bc	2.48
	15	780 a	4.18	670 b	3.24
	20	760 a	5.25	630 a	3.11

Different letters in each parameter represent statistical differences between treatments species, according to the Tukey test ($P = 0.05$)

Letras diferentes en cada parámetro significan diferencias estadísticas entre los tratamientos de las especies, de acuerdo con la prueba de Tukey ($P = 0.05$)

720 kg·m⁻³, being the control similar to the treatment torrefied at 20 min. In *D. panamensis*, the density varies between 630 and 700 kg·m⁻³ being the treatment of 20 min different from treatments of 15 and control. In general, the actual or calculated density was greater than that obtained with X rays (Table 2). In the present study, pellet density decreased when the explosion time of torrefied material increased; however, this is not a disadvantage, since the calorific value of the biomass increased (Table 1). The decrease in the pellet density manufactured with torrefied biomass is a normal condition (Peng, Bi, Lim, & Sokhansanj, 2013). The torrefied material is more difficult to compress, because it has suffered the loss of structural water, and other components that act as binding agents (Cao et al., 2015), which can be solved with the use of increased pressure and increased pressing temperature (Li et al., 2012; Peng et al., 2013).

The calculated density and that obtained with x-ray densitometry were lower than those found by Tenorio et al. (2015), who reported densities from 1,200 to 1,400 kg·m⁻³. However, this low density can be corrected in the biomass of *G. arborea* and *D. panamensis*, improving pressing conditions of biomass and, specifically, the attachment used in this study.

Figure 2 shows patterns of density variation of pellets in longitudinal direction. In both species, the same behavior was observed, showing that the pellet density decreases at the end of the length. Treatments with greater variation in density were those of 20 min; in the case of treatments of 0 and 15 min, an acceptable variation (less than 3 %) was observed. Profiles of density variation with longitudinal direction show that

eliminando los componentes gaseosos y líquidos (Van der Stelt et al., 2011).

Variación de la densidad en los pellets de *G. arborea* y *D. panamensis*

Las densidades reales de los pellets y las obtenidas a través de la densitometría de rayos X se presentan en el Cuadro 2. La densidad real varía entre 650 y 780 kg·m⁻³, siendo solo el tratamiento de *G. arborea* torrefaccionado a 20 min el que presentó diferencias estadísticas ($P = 0.05$) con respecto a los demás. El coeficiente de variación para la densidad real y por rayos X fue mayor para *G. arborea* (Cuadro 2). Dicho resultado puede ser explicado por el hecho de que las maderas de menor densidad, como *G. arborea*, son por lo general más difíciles durante la compactación de la biomasa (Tenorio & Moya, 2012). La densidad medida por rayos X sí evidencia diferencias entre los tratamientos pero no entre especies. Para el caso de *G. arborea*, la densidad varía entre 670 y 720 kg·m⁻³, siendo el testigo similar al tratamiento de torrefacción de 20 min. En *D. panamensis*, la densidad varía entre 630 y 700 kg·m⁻³, siendo el tratamiento de 20 min diferente de los tratamientos de 15 min y testigo. En general, la densidad real o calculada fue mayor que la obtenida con rayos X (Cuadro 2). En el presente estudio, la densidad del pellet disminuyó cuando el tiempo de explosión del material a la torrefacción aumentó; sin embargo, esto no es una desventaja, ya que el poder calórico de la biomasa aumentó (Cuadro 1). La disminución de la densidad en el pellet fabricado con biomasa torrefaccionada es una condición normal (Peng, Bi, Lim, & Sokhansanj, 2013). El material torrefaccionado es más difícil de comprimir, pues ha sufrido la pérdida de agua estructural, al igual

the pellets are irregular (Figure 2) which may be related to the particle size (Mani, Tabil, & Sokhansanj, 2003) and the problems that biomass shows when being subjected to pressure. A smaller particle size produces higher density of the pellets, due to the greater biomass compression (Quirino, de Oliveira, de Souza, & Tomazello, 2012). However, when the particle size is

que otros componentes que actúan como agentes de unión (Cao et al., 2015), lo cual puede solucionarse con el uso de mayor presión y aumento de la temperatura de prensado (Li et al., 2012; Peng et al., 2013).

La densidad calculada y la obtenida con densitometría de rayos X fueron inferiores a las encontradas por

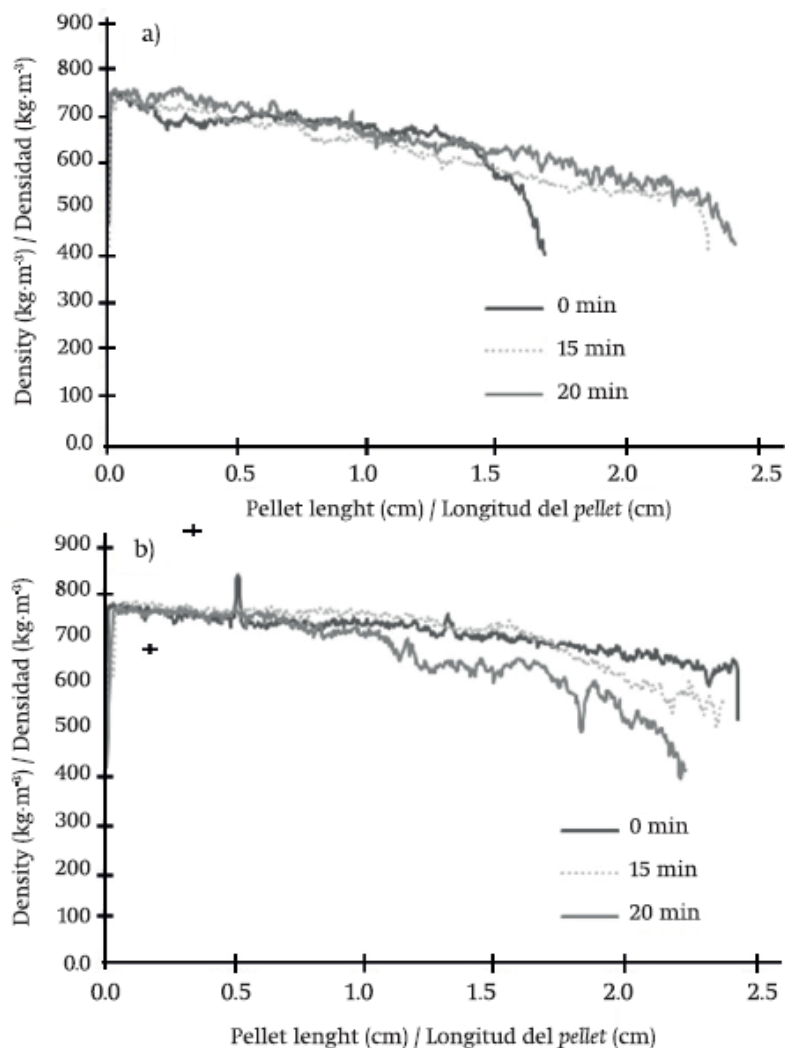


Figure 2. Variation of the density of pellets from *Gmelina arborea* (a) and *Dipteryx panamensis* (b) in longitudinal direction, at 0, 15 and 20 minutes of torrefaction at 200 °C.

Figura 2. Variación de la densidad de los pellets de *Gmelina arborea* (a) y *Dipteryx panamensis* (b) en dirección longitudinal, a temperaturas de 0, 15 y 20 minutos de torrefacción a 200 °C.

not uniform, there may be considerable variations in density (Tenorio et al., 2015), as occurred in the present study with the two species studied.

Compression force of pellets from *G. arborea* and *D. panamensis*

Figure 3 shows the behavior of the maximum compression force with regard to deformation. The species *D. panamensis* is the one that resists greater compression force of the pellets (90.43 to 224.39 N); the control resisted greater force followed by treatment at 15 and 20 min. In the case of the species *G. arborea*, the forces ranged from 28.04 to 32.35 N, being the three treatments similar statistically ($P > 0.05$).

Pellets with torrefied biomass of *D. panamensis* had higher force compression than those of *G. arborea* (Figure 3). This resistance is important because it establishes the effort that can undergo the pellets during storage or during their performance (Tenorio et al., 2015). The differences found in the compression of these two species is attributed to differences in wood

Tenorio et al. (2015), quienes reportan densidades de 1,200 a 1,400 kg·m⁻³. No obstante, esta baja densidad puede corregirse en la biomasa de *G. arborea* y *D. panamensis*, mejorando las condiciones de prensado de la biomasa y, específicamente, el aditamento utilizado en este estudio.

La Figura 2 muestra los patrones de variación de densidad de los pellets en sentido longitudinal. En ambas especies se presentó el mismo comportamiento, evidenciando que la densidad del pellet decrece al final de la longitud. Los tratamientos con mayor variación en la densidad fueron los de 20 min; en el caso de los tratamientos de 0 y 15 min se presenta una variación aceptable (menor de 3%). En los perfiles de variación en sentido longitudinal se observa que los pellets presentan irregularidades (Figura 2) que pueden estar relacionadas con el tamaño de partículas (Mani, Tabil, & Sokhansanj, 2003) y los problemas que la biomasa presenta al momento de someterla a presión. Un menor tamaño de las partículas produce mayor densidad de los pellets, debido a la mayor facilidad en la compresión de la biomasa (Quirino, de Oliveira, de Souza, & Tomazello,

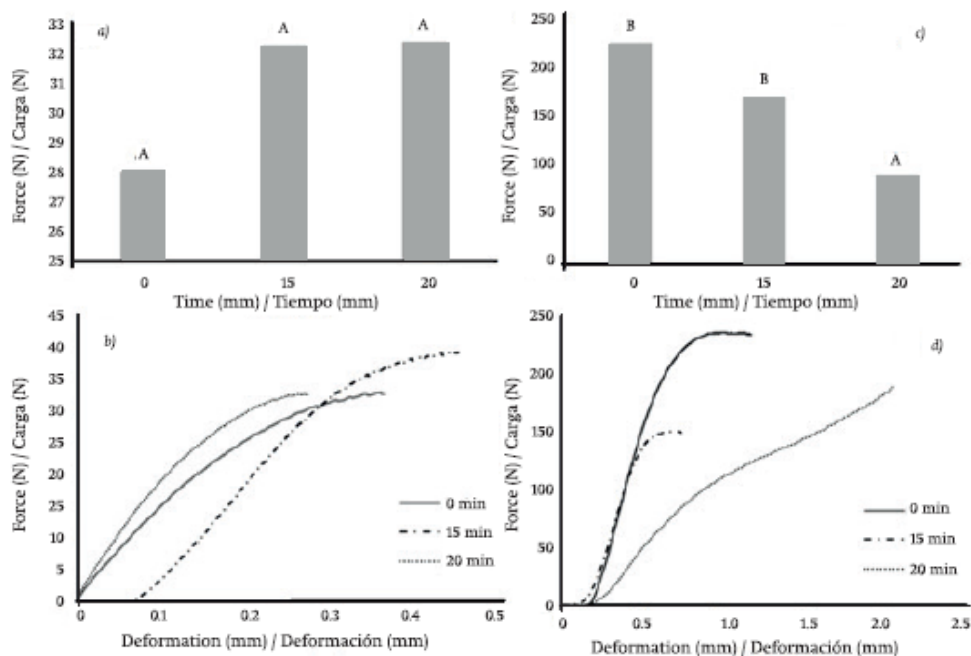


Figure 3. Compression force and deformation behavior in pellets from *Gmelina arborea* (a and b) and *Dipteryx panamensis* (c and d). Different letters above the bars represent statistical difference between treatments for each species, according to the Tukey test ($P = 0.05$).

Figura 3. Carga de compresión y comportamiento de la deformación en pellets de *Gmelina arborea* (a y b) y *Dipteryx panamensis* (c y d). Letras diferentes sobre las barras significan diferencias estadísticas entre los tratamientos de cada especie, de acuerdo con la prueba de Tukey ($P = 0.05$).

density and chemical composition (Stelte et al., 2012); for example, Tenorio, Moya, Salas, and Berrocal (2016) indicate that the amount of extractives in *D. panamensis* varies from 10 to 20 % in different solvents, whereas in *G. arborea* is less than 10 % (Moya & Tenorio, 2013).

Dipteryx panamensis pellets manufactured with torrefied material showed a decrease in compression force with respect to non-torrefied biomass (Figure 3). This behavior may be due to several reasons: i) decomposition of lignin, hemicellulose and extractives during torrefaction (Cao et al., 2015), ii) decrease in humidity, which has an important role in the attraction and cohesion of the adjacent particles (Arias et al., 2008) and iii) the grindability of biomass is improved during torrefaction, making the torrefied material to be susceptible to granulation (Ahn et al., 2014).

Relationship between compression force and density of pellets

Figure 4 shows that there is linear relationship between the variable density of the pellets and breaking force compression. In the case of the species *G. arborea*, the non-torrefied treatment (control) had a low coefficient of determination of 0.59, followed by the treatment of 20 min with 0.74; the highest coefficient was 0.85 for the treatment of 15 min. The species *D. panamensis* had determination coefficients of 0.74, 0.90 and 0.83 for treatments of 0, 15 and 20 min, respectively. In both species, the highest correlation between density

2012). No obstante, cuando el tamaño de las partículas no es uniforme, es posible que existan variaciones de densidad considerables (Tenorio et al., 2015), tal como ocurrió en el presente trabajo con las dos especies estudiadas.

Resistencia a la compresión de pellets de *G. arborea* y *D. panamensis*

La Figura 3 muestra el comportamiento de la carga máxima a la compresión con respecto a la deformación. La especie *D. panamensis* es la que soporta mayor carga de compresión de los pellets (90.43 a 224.39 N); el testigo soportó mayor carga seguido de los tratamientos de 15 y 20 min. En el caso de *G. arborea*, las cargas variaron de 28.04 a 32.35 N, siendo los tres tratamientos similares estadísticamente ($P > 0.05$).

Los pellets con biomasa torrefaccionada de *D. panamensis* presentaron mayor resistencia a la compresión que los de *G. arborea* (Figura 3). Esta resistencia es importante porque establece el esfuerzo al que pueden someterse los pellets durante su almacenamiento o durante su desempeño (Tenorio et al., 2015). Las diferencias encontradas en la compresión de estas dos especies se atribuyen a diferencias en la densidad de la madera y composición química (Stelte et al., 2012); por ejemplo, Tenorio, Moya, Salas, y Berrocal (2016) señalan que la cantidad de extractivos en *D. panamensis* varía de 10 a 20 % en diferentes solventes, mientras que en *G. arborea* es menor de 10 % (Moya & Tenorio, 2013).

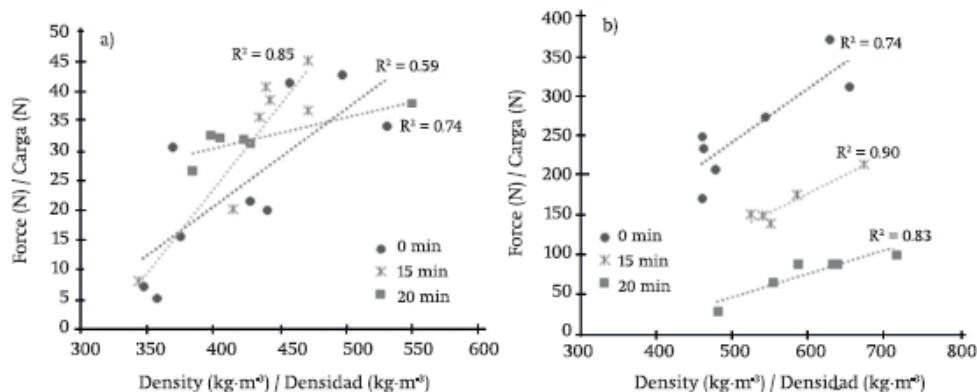


Figure 4. Linear regression between the values of density and compression force in pellets from *Gmelina arborea* (a) and *Dipteryx panamensis* (b) at different times of torrefaction at 200 °C.

Figura 4. Regresión lineal entre los valores de densidad y fuerza de compresión en pellets de *Gmelina arborea* (a) y *Dipteryx panamensis* (b) a diferentes tiempos de torrefacción a 200 °C.

and breaking force of the pellet was observed in 15 min treatments. The positive relationship between the compression force and density of the pellets (Figure 4) of *D. panamensis* and *G. arborea* indicates that when density increases, compression force also increases (Carone, Pantaleo, & Pellerano, 2011) but in the case that the variation of the density increases, the compression force decreases; that is, the breaking force that the pellet can resist will be less.

Conclusions

Pellets manufactured with torrefied biomass of *G. arborea* and *D. panamensis* had similar physical characteristics in diameter, but not in length and percentage of absorption. The calorific value of both species increased with torrefaction temperature, while the density decreased with increasing the time of exposure of the material to torrefaction. Density profiles lengthwise show that, in both species, this parameter decreases at the end of the pellet. Lower compression force was obtained for pellets from torrefied *G. arborea* compared to pellets of torrefied biomass from *D. panamensis*. For the latter case, there is a decrease in compression force with time exposing the material to torrefaction. In both species, there was positive correlation between density of pellets and mechanical strength of compression. In conclusion, it is possible torrefy woods of *G. arborea* and *D. panamensis* at temperatures of 200 °C and preferably, with a duration of 20 min, achieving adequate properties and high calorific value; the species *D. panamensis* has better behavior to torrefaction and pelletizing compared to the wood of *G. arborea*.

Acknowledgements

To the Vicerrectoría de Investigación y Extensión del Tecnológico of Costa Rica for financing the research project.

End of English version

References / Referencias

- Aarseth, K. A., & Prestlokken, E. (2003). Mechanical properties of feed pellets: Weibull analysis. *Biosystems Engineering*, 84, 349-361. doi: 10.1016/S1537-5110(02)00264-7
- Ahn, B. J., Chang, H. S., Lee, S. M., Choi, D. H., Cho, S. T., Han, G. S., & Yang, I. (2014). Effect of binders on the durability of wood pellets fabricated from *Larix kaemferi* C. and *Liriodendron tulipifera* L. sawdust. *Renewable Energy*, 62, 18-23. doi: 10.1016/j.renene.2013.06.038
- American Society for Testing and Materials (ASTM). (2003). D 5865-04 Standard test method for gross calorific

Los pellets de *D. panamensis* elaborados con material torrefaccionado evidenciaron una disminución en la resistencia a la compresión con relación a la biomasa no torrefaccionada (Figura 3). Este comportamiento puede deberse a varias razones: i) descomposición de lignina, hemicelulosa y extractivos durante la torrefacción (Cao et al., 2015), ii) disminución de la humedad, la cual tiene un papel importante para la atracción y cohesión de las partículas adyacentes (Arias et al., 2008) y iii) la capacidad de molienda de la biomasa se mejora durante la torrefacción, lo que hace que el material torrefaccionado sea propenso a la granulación (Ahn et al., 2014).

Relación entre carga de compresión y densidad de los pellets

En la Figura 4 se observa que existe relación lineal entre la variable densidad de los pellets y carga de ruptura a la compresión. Para el caso de la especie *G. arborea*, el tratamiento sin torrefaccionar (testigo) presentó un coeficiente de determinación bajo de 0.59, seguido del de 20 min con 0.74; el coeficiente más alto fue de 0.85 en el tratamiento de 15 min. En *D. panamensis* se obtuvieron coeficientes de determinación de 0.74, 0.90 y 0.83 para los tratamientos de 0, 15 y 20 min, respectivamente. En ambas especies, la correlación más alta entre la densidad y la carga de ruptura del pellet se presentó en los tratamientos de 15 min. La relación positiva entre la resistencia a la compresión y la densidad de los pellets (Figura 4) de *D. panamensis* y *G. arborea* indica que cuando la densidad aumenta, la resistencia de compresión también incrementa (Carone, Pantaleo, & Pellerano, 2011), pero en el caso de que la variación de la densidad aumente, la resistencia a la compresión disminuye; es decir, la carga de ruptura que el pellet pueda soportar será menor.

Conclusiones

Los pellets fabricados con biomasa torrefaccionada de *G. arborea* y *D. panamensis* presentaron características físicas similares en diámetro, pero no en longitud y porcentaje de absorción. El poder calórico de ambas especies aumentó con la temperatura de torrefacción, mientras que la densidad disminuyó al aumentar el tiempo de exposición del material a la torrefacción. Los perfiles de densidad en sentido longitudinal evidencian que, en ambas especies, dicho parámetro decrece al final del pellet. En el caso de los pellets de *G. arborea* torrefaccionada se obtuvieron cargas de resistencia a la compresión menores que en los pellets de la biomasa torrefaccionada de *D. panamensis*. Para esta última ocurre una disminución de la resistencia en compresión con el tiempo de exposición del material a la torrefacción. En ambas especies hubo correlación positiva entre la densidad de los pellets con la resistencia

- value of coal and coke. Philadelphia, USA: ASTM International.
- Aragón-Garita, S., Moya, R., Bond, B., Valaert, J., & Tomazello, F. M. (2016). Production and quality analysis of pellets manufactured from five potential energy crops in the Northern Region of Costa Rica. *Biomass and Bioenergy*, 87, 84-95. doi: 10.1016/j.biombioe.2016.02.006
- Arias, B., Pevida, C., Feroso, J., Plaza, M. G., Rubiera, F., & Pis, J. J. (2008). Influence of torrefaction on the grindability and reactivity of woody biomass. *Fuel Processing Technology*, 89(2), 169-175. doi: 10.1016/j.fuproc.2007.09.002
- Bahng, M., Mukarakate, C., Robichaud, D., & Nimlos, M. (2009). Current technologies for analysis of biomass thermochemical processing. *Analytica Chimica Acta*, 651, 117-138. doi: 10.1016/j.aca.2009.08.016
- Cao, L., Yuan, X., Li, H., Li, C., Xiao, Z., Jiang, L., & Zeng, G. (2015). Complementary effects of torrefaction and co-pelletization: Energy consumption and characteristics of pellets. *Bioresource Technology*, 185, 254-262. doi: 10.1016/j.biortech.2015.02.045
- Carone, M. T., Pantaleo, A., & Pellerano, A. (2011). Influence of process parameters and biomass characteristics on the durability of pellets from the pruning residues of *Olea europaea* L. *Biomass and Bioenergy*, 35(1), 402-410. doi: 10.1016/j.biombioe.2010.08.052
- Castellano, J. M., Gómez, M., Fernández, M., Esteban, I. S., & Carrasco, J. E. (2015). Study on the effects of raw materials composition and pelletization conditions on the quality and properties of pellets obtained from different woody and non woody biomasses. *Fuel*, 139, 629-636. doi: 10.1016/j.fuel.2014.09.033
- Chen, W., Peng, J., & Bi, X. (2015). A state-of-the art review of biomass torrefaction, densification and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 44, 847-866. doi: 10.1016/j.rser.2014.12.039
- Fasina, O. (2008). Physical properties of peanut hull pellets. *Bioresource Technology*, 99(5), 1259-1266. doi: 10.1016/j.biortech.2007.02.041
- Ferro, D., Beatón, P., & Zanzi, R. (2009). Torrefacción de biomasa densificada. *Tecnología Química*, 29, 180-186. Retrieved from <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=445543761022>
- Filbakk, T., Skjevrek, G., Høibø, O., Dibdiakova, J., & Jirjis, R. (2011). The influence of storage and drying methods for Scots pine raw material on mechanical pellet properties and production parameters. *Fuel Processing Technology*, 92, 871-878. doi: 10.1016/j.fuproc.2010.12.001
- InfoStat (2014). *Manual del usuario*. Argentina: Universidad Nacional de Córdoba.
- Li, H., Liu, X., Legros, R., Bi, X. T., Lim, C., & Sokhansanj, S. (2012). Pelletization of torrefied sawdust and properties of torrefied pellets. *Applied Energy*, 93, 680-685. doi: 10.1016/j.apenergy.2012.01.002
- Mani, S., Tabil, L. G., & Sokhansanj, S. (2003). An overview of compaction of biomass grinds. *Powder Handling mecánica de compresión*. En conclusión, es posible torrefaccionar las maderas de *G. arborea* y *D. panamensis* con temperaturas de 200 °C y de preferencia con una duración de 20 min, logrando propiedades adecuadas y alto poder calórico; la especie *D. panamensis* presenta mejor comportamiento a la torrefacción y peletización que la madera de *G. arborea*.

Agradecimientos

A la Vicerrectoría de Investigación y Extensión del Tecnológico de Costa Rica por el financiamiento del proyecto de investigación.

Fin de la versión en español

Energy Processing, 15, 160-168. Retrieved from https://www.researchgate.net/publication/230704670_An_overview_of_compaction_of_biomass_grinds

- Moya, R., & Tenorio, C. (2013). Fuelwood characteristics and its relation with extractives and chemical properties of ten fast growth species in Costa Rica. *Biomass and Bioenergy*, 56, 14-21. doi: 10.1016/j.biombioe.2013.04.013
- Peng, J. H., Bi, H. T., Jim, C. L., & Sokhansanj, S. (2013). Study on density, hardness, and moisture uptake of torrefied wood pellets. *Energy & Fuels*, 27(2), 967-974. doi: 10.1021/ef301928q
- Petit, B., & Montagnini, F. (2004). Growth equations and rotation ages of ten native tree species in mixed and pure plantations in the humid neotropics. *Forest Ecology and Management*, 199(2), 243-257. doi: 10.1016/j.foreco.2004.05.039
- Quirino, W. F., de Oliveira, P. I. V., de Oliveira, M. A. C., de Souza, F., & Tomazello, F. M. (2012). Densitometria de raios x na análise da qualidade de briquetes de resíduos de madeira X Ray densitometry for waste wood briquetts analysis. *Scientia Forestalis*, 40(96), 525-536. Retrieved from <http://www.ipef.br/publicacoes/scientia/nr96/cap11.pdf>
- Stelte, W., Sanadi, A. R., Shang, L., Holm, J. K., Ahrenfeldt, J., & Henriksen, U. B. (2012). Recent developments in biomass pelletization—A review. *BioResources*, 7(3), 4451-4490. doi: 10.15376/biores.7.3.4451-4490
- Tenorio, C., & Moya, R. (2012). Evaluation of different approaches for the drying of lignocellulose residues. *BioResources*, 7(3), 3500-3514. doi:10.15376/biores.7.3.3500-3514
- Tenorio, C., Moya, R., Salas, C., & Berrocal, A. (2016). Evaluation of wood properties from six native species of forest plantations in Costa Rica. *Bosque*, 37(1), 71-84. doi: 10.4067/S0717-92002016000100008
- Tenorio, C., Moya, R., Tomazello, F. M., & Valaert, J. (2015). Application of the X-ray densitometry in the evaluation of the quality and mechanical properties of biomass pellets. *Fuel Processing Technology*, 132, 62-83. doi: 10.1016/j.fuproc.2014.12.040

- Van der Stelt, M. J. C., Gerhauser, H., Kiel, J. H. A., & Ptasiński, K. J. (2011). Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review. *Biomass Bioenergy*, 35, 3748-3762. doi: 10.1016/j.biombioe.2011.06.023
- Wang, C., Peng, J., Li, H., Bi, X., Legros, R., Lim, C., & Sokhansanj, C. (2013). Oxidative torrefaction of biomass residues and densification of torrefied sawdust to pellets. *Bioresour Technol*, 127, 318-325. doi: 10.1016/j.biortech.2012.09.092
- Wu, M. R., Schott, D. L., & Lodewijks, G. (2011). Physical properties of solid biomass. *Biomass Bioenergy*, 35, 2093-2105. doi: 10.1016/j.biombioe.2011.02.020

- **Artículo Científico 5**

Características y propiedades de pallets fabricados con biomasa torrefactada de cinco especies forestales en Costa Rica

Johanna Gaitán-Álvarez, Roger Moya Roque, Allen Puente-Urbina, Ana Rodríguez-Zúñiga.

Resumen

Los procesos de torrefacción y pelletización en biomasa existen con la finalidad de incrementar las propiedades energéticas. El presente trabajo tiene como objetivo evaluar las propiedades de densidad, la variación interna de la densidad por densitometría de rayos x, la humedad, absorción de agua y su resistencia a la compresión de pellets de biomasa torrefactada de 5 especies de madera (*Cupressus lusitanica*, *Dipterix panamensis*, *Gmelina arborea*, *Tectona grandis* y *Vochysia ferruginea*) en tres condiciones de temperatura de torrefacción (ligera, media y severa) y tres tiempos de torrefacción (8, 10 y 12 minutos). Los resultados mostraron que la densidad de los pellets varió entre 0.90 g/cm³ y 1.30 g/cm³. La variación de la densidad fue mayor en las torrefacciones a 250°C. El contenido de humedad disminuyó con el aumento de la temperatura de torrefacción de 3% a 1%. La absorción de agua fue menor a los 250°C. La resistencia a la compresión fue menor en los pellets a 250°C con cargas aproximadas de 700 N. Con esto se concluyó que los pellets elaborados con biomasa torrefactada a 250°C cuentan con características poco deseables, caso contrario los pellets fabricados con biomasa torrefactada a 200°C los cuales presentan mejores propiedades energéticas.

Palabras claves: Biomasa, torrefacción, densificación, maderas tropicales

Introducción

La utilización de energía a nivel masivo, en los últimos años se ha convertido en un fenómeno de globalización a nivel mundial, siendo el consumo de combustibles fósiles la principal fuente de obtención (Fournel et al., 2015), no obstante esta fuente de energía presenta un alto precio para obtenerla, sin dejar de lado la problemática ambiental que encierra el proceso (Poddar et al., 2014). Esto ha provocado que se estudien y se investiguen nuevas formas de obtención de energía, lo que ha fomentado la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías sostenibles que provengan de materias primas renovables (Kullander, 2009). Entre estas se puede considerar la biomasa, ya que es un producto limpio y renovable (Kim y Dale, 2015).

La biomasa lignocelulósica es una de las fuente renovable con la mayor capacidad para generar energía renovable, y puede ser obtenida de residuos de diferentes industrias agrícolas y forestales (Bahng et al., 2009, Gokcol et al., 2009). Sin embargo, la biomasa presenta una serie de desventajas que dificultan su utilización como fuente de energía, entre las que señala su contenido de humedad, naturaleza higroscópica, baja densidad energética, dificultades de almacenamiento, entre otras (Wang et al., 2011; Medic et al., 2012). Por esta razón es que se han implementado diferentes procesos para mejorar las condiciones naturales de la biomasa (Medic et al., 2012).

Uno de estos tratamientos para mejorar las condiciones de la biomasa es la torrefacción (Chen et al. 2014), la cual mejora las características físicas como la absorción de humedad, químicas y calóricas de la biomasa de tipo lignocelulósica (Wu et al., 2011). Este proceso consiste en la aplicación de temperatura lentamente entre un rango de 200 y 300 °C en ausencia de oxígeno, para evitar que el material biomásico arda debido a la flamabilidad del oxígeno (Van der Stelt et al., 2011). Aunque cada tipo de biomasa tiene rangos propios de temperatura para torrefacción. Algunos autores han categorizado las temperaturas de torrefacción en 3 rangos: torrefacción ligera, con temperaturas que pueden variar de 200 a 235 °C, torrefacción media con temperatura de 235 a 275 °C y torrefacción severa con temperatura de 275 a 300 °C (Chen et al., 2015).

La biomasa una vez que ha sido torrefactada, puede ser densificada por medio de la fabricación de pellets o briquetas (Chen et al., 2014; Du et al., 2014). En estos productos se densifica la biomasa por medio de un proceso mecánico en el que aplica presión, aplastando la estructura celular de la madera e incrementando su densidad (Li et al., 2012; Stelte et al., 2011; Tumuluru et al., 2011). Con esto se mejora considerablemente la densidad energética, disminuye el contenido de humedad, y se disminuye los costos de transporte y almacenamiento (Filbakk et al., 2011).

Pese a todas las características positivas de densificar (pelletización) la biomasa en forma de pellets, cuenta con ciertas condiciones no favorables. Entre ellas destaca su baja resistencia mecánica y de compactación de los mismos, lo que provoca problemas en la manipulación y durabilidad (Kaliyan & Morey 2009).

Por varios años se han combinado las dos técnicas, torrefacción y pelletización para mejorar el desempeño y proceso de la biomasa (Li et al., 2012). Por ejemplo se ha demostrado que la fabricación de pellets con biomasa torrefactada disminuye la absorción de humedad de estos (Li et al., 2012). Sin embargo, los pellet con biomasa torrefactada presentan una mayor dificultad de compresión, por lo que es necesario un mayor consumo de energía para la elaboración de los mismos (Wang et al., 2013). También se puede presenciar densidades y fuerzas mecánicas menores en comparación con aquellos elaborados de biomasa no tratada (Li et al., 2012). Para evaluar la calidad de los pellets se han utilizado distintas técnicas que proporcionen información de la estructura interna de estos. Entre estas se encuentra los rayos x (Kotwaliwale et al., 2014, Tenorio et al., 2015a), resistencia a la compresión (Tenorio et al., 2015a and 2015b), entre otras técnicas.

Por otro lado, las maderas son un tipo de biomasa con condiciones apropiadas para ser utilizadas como fuente energética (Arias et al., 2008) y desde luego el proceso de torrefacción puede aumentar su eficiencia energética (Peng et al., 2013). Sin embargo las maderas tropicales, tanto provenientes de plantaciones como de bosque natural, aun no cuentan con la información suficiente sobre su comportamiento ante torrefacción (Gaitán-Álvarez and Moya, 2016, Moya et al., 2017).

En el caso de Costa Rica, específicamente, de varios años atrás se ha empezado el proceso de utilización de biomasa como fuente energética (Tenorio & Moya, 2012) e incluso se han empezado con la utilización de pellet en el país (Tenorio et al., 2015b, Aragón-Garita et al., 2015). Entre las especies importantes como biomasa se tiene a *Cupressus lusitanica*, *Dipteryx panamensis*, *Gmelina arborea*, *Tectona grandis* y *Vochysia ferruginea* (Moya et al., 2017). Estas especies son producidas en plantaciones forestales para madera y sus residuos son utilizados en la producción de pellet (Tenorio et al., 2015b, Gaitán-Álvarez y Moya, 2016). Sin embargo, para la producción de bioenergía existen pocos estudios que muestren su potencial energético o la posibilidad de aumentar este potencial (Moya et al., 2017, Gaitán-Álvarez y Moya, 2016).

Dadas estas condiciones anteriores, es que el presente estudio tiene como objetivo evaluar la producción de pellet de biomasa torrefaccionado de 5 especies de madera (*C. lusitanica*, *D. panamensis*, *G. arborea*, *T. grandis* y *V. ferruginea*) en tres condiciones de temperatura de torrefacción (ligera, media y severa) y tiempo de torrefacción. La evaluación es realizado en considerando la densidad, la variación interna de la densidad mediante el uso de densitometría de rayos x, la humedad luego la pelletición, absorción de agua y su resistencia a la compresión.

Metodología

Procedencia del material y característica del material

Se utilizó residuos maderables de las especies *C. lusitanica*, *D. panamensis*, *G. arborea*, *T. grandis* y *V. ferruginea*, provenientes de plantaciones de rápido crecimiento en diferentes sitios de Costa Rica. La edad de las plantaciones que se utilizaron oscila entre los 8 y 14 años. Detalle de la procedencia del material puede ser consultado en Moya et al. (2017). Para todas

las especies fue recolectado el aserrín directamente del proceso de aserrío y fue acondicionado a 12% de contenido de humedad. Luego este fue tamizado, se utilizó una proporción del 70% proveniente del tamiz # 2 de 10 mesh con un tamaño de partículas de 200 μm y el 30% restante de un tamiz # 3 de 40 mesh con un tamaño de partícula de 425 μm .

Proceso de torrefacción

Se tomó aproximadamente 500 gramos de aserrín de cada especie y se dividió para aplicar tres tiempos diferentes de exposición del material a la torrefacción (8, 10 y 12 minutos), y tres diferentes temperaturas (200, 225 y 250°C), teniendo por especie nueve tratamientos. Entonces las condiciones de torrefacción para cada especie serían: 200°C a 8 minutos (200-8), 200°C a 10 minutos (200-10), 200°C a 12 minutos (200-12), 225°C a 8 minutos (225-8), 225°C a 10 minutos (225-10), 225°C a 12 minutos (225-12), 250°C a 8 minutos (250-8), 250°C a 10 minutos (250-10) y 250°C a 12 minutos (250-12). Este proceso se utilizó una mufla marca Thermolyne Furnace 48000 y para controlar el flujo de aire se selló y cada 4-5 minutos se liberó el aire por una llave de paso para evitar el ingreso de oxígeno y evitar la combustión del material en el momento que se realice el proceso de torrefacción (Gaitán-Álvarez y Moya, 2016).

Proceso de pelletizado

El material torrefactado fue pelletizado utilizando un aditamento en una máquina universal de ensayos de 1 TON marca JBA, modelo 855. El aditamento consistente de un vástago de 6 mm de diámetro y un embolo que comprime la biomasa y es controla la temperatura y presión de la fabricación de los pellets (Figura 1). En el proceso de elaboración de los pellets fue tomado 1,09 g del material torrefactado y luego fue colocado en el vástago del aditamento y comprimida a una velocidad de 60 m/min. La biomasa fue comprimida hasta alcanzar un pellet de aproximadamente 2,5 cm de largo y luego se dejó por un periodo de 2 minutos a una temperatura de 180°C. Finalmente el pellet fue extraído de la máquina. Se elaboraron un total de 56 pellets (6 pellets x 3 temperaturas x 3 tiempos) por cada una de las especies.



Figura 1. Máquina de ensayo universal (a) y aditamento construido para la fabricación de pellets (b).

Densidad de pellet y variación de la densidad por densimetría de rayos-X

Cuando 4 horas después de fabricado el pellet, fue medido el largo, diámetro y su peso. Luego fue calculada su densidad (Ecuación 1). Seguidamente se procedió a calcular la variación interna de la densidad de cada pellet por medio de la densimetría de rayos- x en sentido longitudinal (CVlong). Para ellos se utilizó un escáner de rayos- X, marca Quintek Messurement Systems Inc, modelo QTRS-01X. Las condiciones de exposición fueron a una

tensión de 7 KV en el tubo y las lecturas de densidad fueron hechas durante 1 segundo cada 40 μm . El procedimiento para la determinación de la variación de la densidad está ampliamente detallada en Tenorio et al. (2015a) y este consiste en determinar el coeficiente de variación (CV) de todas las lecturas de densidad realizadas cada 40 μm .

Densidad pellet

$$= 3,14 * Largo (cm) * \left(\frac{espesor (cm)}{2} \right)^2 \quad (2)$$

Porcentaje de absorción de agua y resistencia a la compresión de los pellets

Luego de medido la variación de la densidad, el pellet con un largo de 25 mm fue partido a la mitad para extraer dos muestras de 12,5 mm cada una: una muestra fue utilizada para medir el porcentaje de absorción de agua y la otra parte para medir la resistencia en compresión. En el porcentaje de absorción (Wabs), las mitades fueron colocadas en un desecador con una solución saturada de nitrato de potasio a 22°C (contenido de humedad de equilibrio de 21%) por 8 días hasta que obtuvieron peso constante. Dicho procedimiento es detallado por Tenorio et al., 2015b). Las muestras fueron pesadas antes y después de colocarlos en disecador, y se calculó el porcentaje de absorción de agua con la ecuación 1.

$$Absorcion\ de\ humedad = \frac{peso\ al\ 21\% (g) - peso\ inicial (g)}{peso\ inicial (g)} * 100 \quad (1)$$

En resistencia a la compresión, primeramente fue ajustado a que todas las muestras de pellet tuvieran un largo estandar de 12,5 mm. Dicha prueba fue realizada en sentido lateral del pellet acorde con la metodología propuesta por Aarseth y Prestlokken (2003). En esta prueba se aplica la carga de compresión a una velocidad de 0,2 mm/s y se reporta la carga máxima alcanzada por el pellet antes de fallar.

Análisis estadístico

Se realizó un análisis descriptivo (media, desviación estándar, valores máximos y mínimos) para las variables de densidad, variación por densitometría de rayos-x, porcentaje de absorción y resistencia a la compresión. Además, se verificó si las variables cumplían con los supuestos de normalidad y homocedasticidad de las varianzas. Luego se hizo un análisis de varianza ANOVA para verificar la existencia de diferencias significativas entre los promedios de las variables ($P < 0,05$). El modelo de ANOVA fue establecido con dos fuentes de variación (temperatura y tiempo, ambos en 3 niveles) independiente y no aleatorios y las variables medidas como variables dependientes. Finalmente fue aplicada la prueba de Tukey para determinar las diferencias estadísticas entre las medias. En cuanto a los valores de densidad por rayos-X los valores brindados por el equipo fueron utilizados para construir los perfiles de densidad en sentido longitudinal con el fin de establecer patrones de variación.

Resultados

Apariencia del pellet con biomasa torrefactada

El efecto de la torrefacción de biomasa torrefactada a diferentes temperaturas en pellet se puede presenciar fácilmente en el color del pellet para todas las especies (Figura 2). Los pellets con una torrefacción ligera (200-8, 200-10 y 200-12) se observan con un color casi natural de la biomasa sin torrefactar (Figura 2a), el color del pellet con temperatura de torrefacción media (225-8, 225-10 y 225-12) se torna más oscuro que los pellet con biomasa de torrefacción ligera, hacia un color tipo gris (Figura 2b), y finalmente en la temperatura de torrefacción severa (250-8, 250-10 y 250-12), los pellets presentan un color negro similar al carbón (Figura 2c).

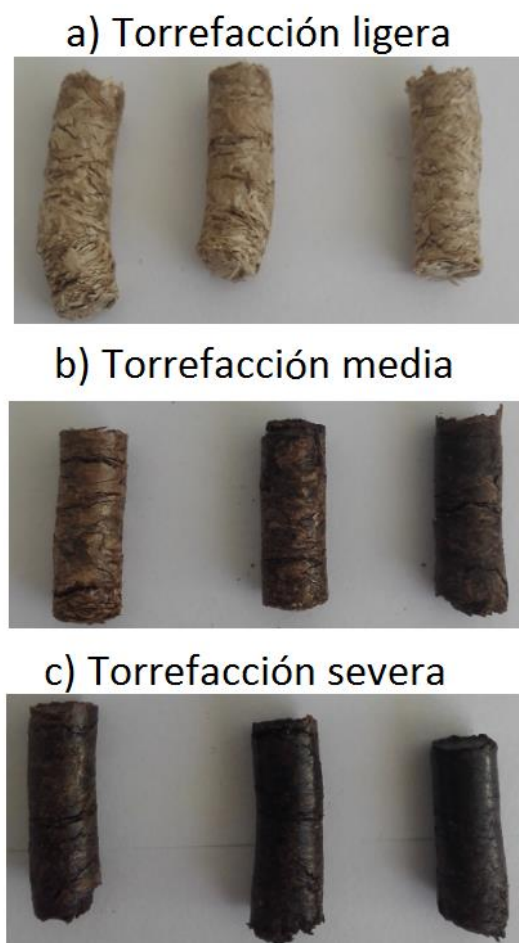


Figura 2. Pellets torrefactados a diferentes temperaturas y tiempos de diferentes tipos de biomasa de especies forestales.

Densidad del pellet

La densidad de los pellets torrefactados en las cinco especies varió entre 0.90 g/cm³ y 1.30 g/cm³ (Figura 3 a-e). En los pellets fabricados con biomasa de *C. lusitanica*, aunque se observa diferencia en los valores de este parámetro físico, solamente se observa que la densidad es estadísticamente mayor cuando el pellet se fabrica con biomasa torrefactada a 200-12 (Figura 3a). En la especie *D. panamensis* no se presentaron diferencias estadísticas en la densidad de los pellets fabricados con biomasa torrefactada en las diferentes temperaturas y tiempos de torrefacción (Figura 3b). En los pellets de *G. arborea* la densidad aumenta cuando estos se fabrican con biomasa torrefactada a 250-8 y 250-10, siendo estos estadísticamente diferentes a los pellets torrefactados a otras condiciones (Figura 3c). En los pellets de biomasa de *T. grandis* se presentaron un aumento significativo en la densidad cuando son fabricados con biomasa torrefactada a 250-12 (Figura 3d). En la biomasa de *V. ferruginea*, los pellets elaborados con biomasa en condiciones de torrefacción 225-10 y 250-8 presentaron una disminución significativa en la densidad, y los pellets fabricados con biomasa torrefactada a 250-8 y 250-12, aumento significativamente la densidad del pellet (Figura 3e).

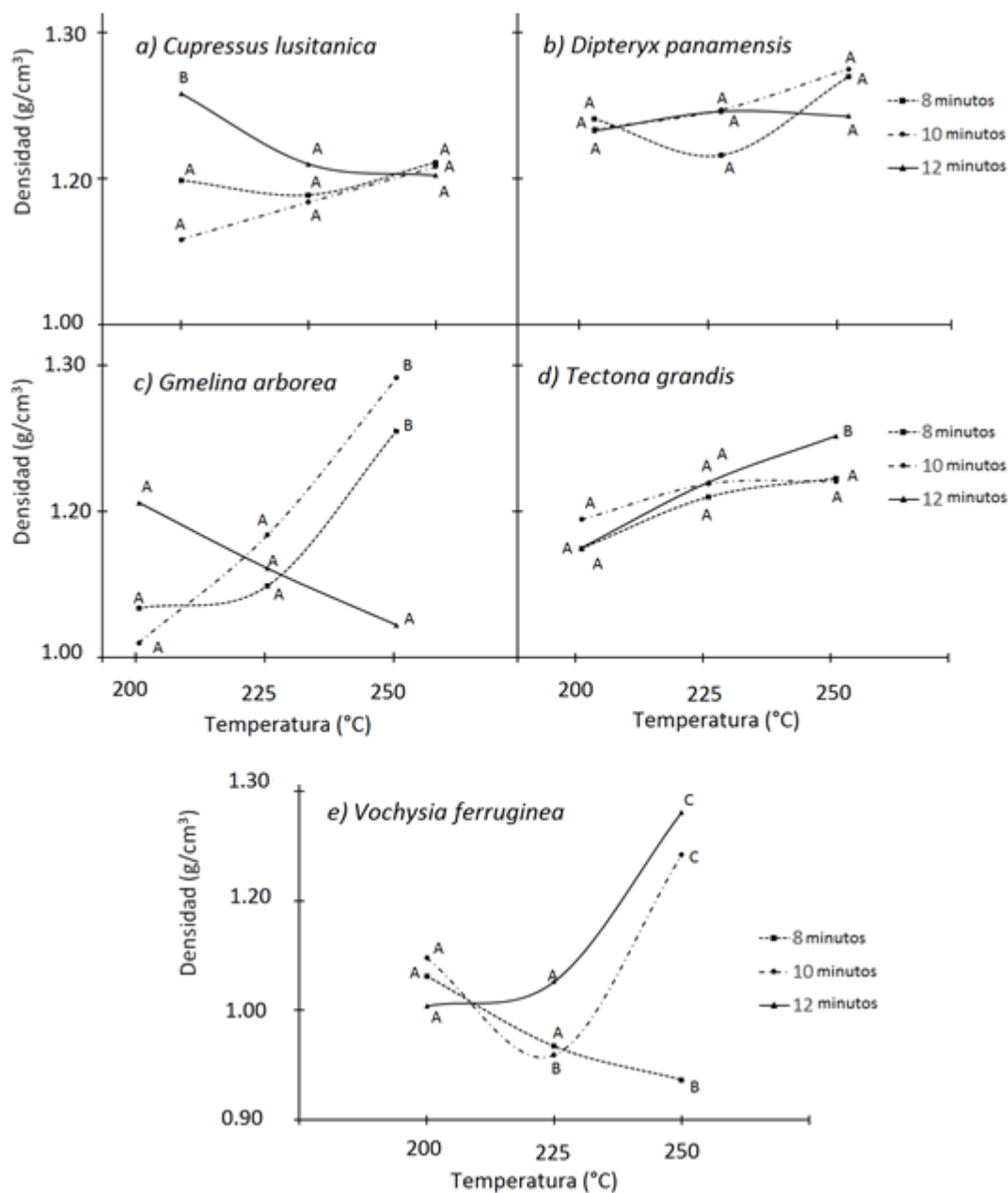


Figura 3. Densidad de pellets torrefactados a diferentes temperaturas y tiempos para cinco tipos de biomasa de especies forestales.

En cuanto a la variación de la densidad en sentido longitudinal se tiene que los pellets fabricados con biomasa de *C. lusitanica*, presentaron una variación estadística mayor con biomasa torrefactada 225-12 y 250-12 (Cuadro 1), el resto de condiciones de torrefacción son estadísticamente similares. En los pellets de biomasa de *D. panamensis* y *T. grandis* no se presentaron diferencias estadísticas en la variabilidad de la densidad entre las diferentes condiciones de torrefacción de biomasa (Cuadro 1). En los pellets de biomasa torrefactada con *G. arborea* la variación de densidad en los pellet de biomasa torrefactada a 225-8 y 250-12 presentaron diferencias estadísticas mayores con el resto de condiciones. En las demás condiciones de torrefacción, la variación de la densidad no presentó diferencias estadísticas entre los diferentes tipos de biomasa torrefactada (Cuadro 1). En el caso de la biomasa de *V.*

ferruginea, los pellets de mayor variación estadísticamente significativa de la densidad, fueron los pellet fabricado con biomasa torrefactadas a 225°C en los 3 tiempos probados, seguidos de los pellet con biomasa torrefactada a 200°C y 250°C en 8 y 10. La variación de la densidad estadísticamente menor se presentó en los pellet de biomasa de 250-12 (Cuadro 1).

Con la finalidad de observar el comportamiento de la variación de densidad descrita anteriormente, es que se presentan los perfiles de variación de densidad en sentido longitudinal de los pellets (Figura 4). Se presentó para cada una de las especies tres patrones de variación: (1) un primer patrón de baja variación de la densidad, estos por lo general corresponden pellets fabricados con biomasa torrefactada ligeramente o 200°C en los tres tiempos, (Figura 4 a-e). (2) El segundo patrón de variación de la densidad es una variación media, y generalmente corresponde a los pellets fabricados con biomasa torrefactada a 225°C, además es observó que en los pellets de las 5 especies hay una variación mayor de la densidad luego de los 100 mm del largo de este (Figura 4 a-e). (3) El último patrón se caracteriza por presentar una alta variación de la densidad de los pellets. En este caso, en toda la longitud del pellet se presentaron irregularidades (puntos de alta y baja densidad muy próximos). Este patrón de variación de densidad fue presentado en los pellets elaborados con biomasa torrefactada a 250°C (Figura 4 a-e).

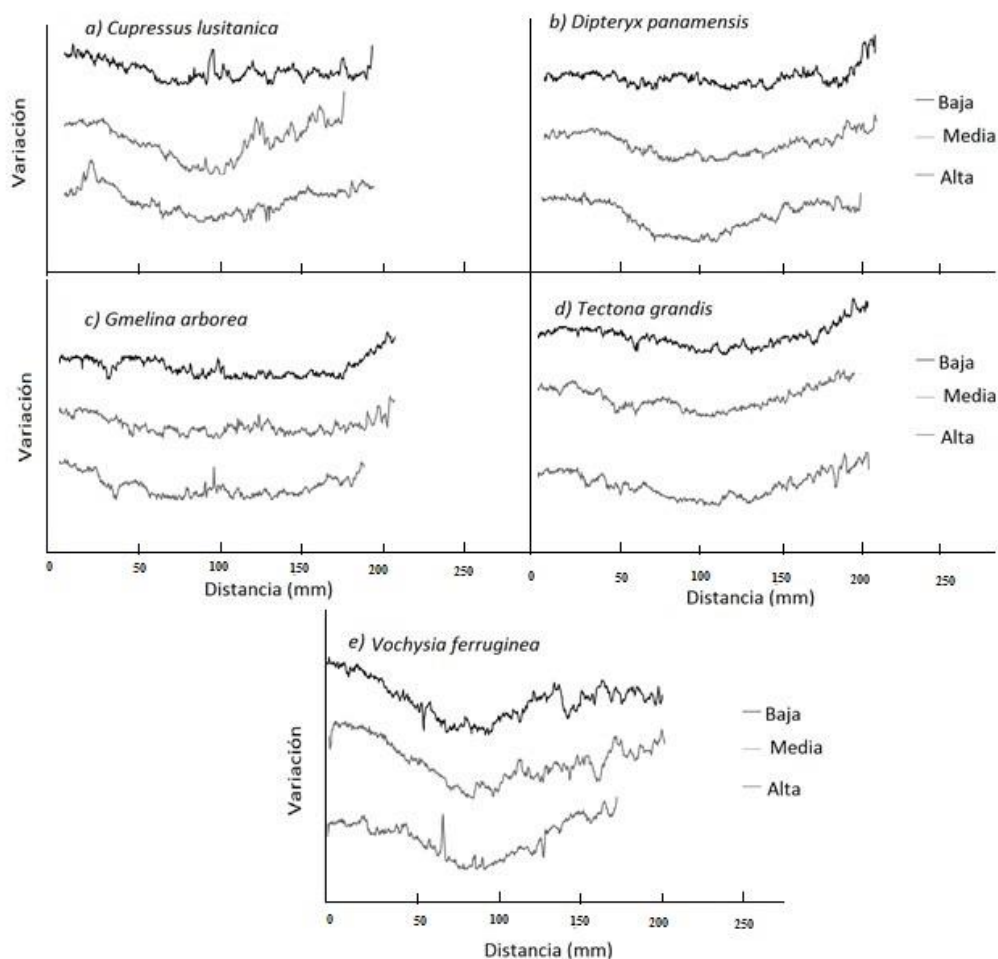


Figura 4. Perfiles de variación en sentido longitudinal de la densidad de pellets torrefactados a diferentes temperaturas y tiempos para cinco tipos de biomasa de especies forestales.

Contenido de humedad y absorción de humedad

La evaluación del contenido de humedad (MC) de los pellets inmediatamente luego de su fabricación se encontró que los pellets de biomasa de *C. lusitanica* torrefactados a 200-8, 200-10 y 250-8 fueron estadísticamente diferentes al resto de pellets torrefactados en las demás condiciones (Cuadro 1).

En la biomasa *D. panamensis* el MC de los pellets elaborados con biomasa torrefactada a 200-8 y 200-10 presentaron diferencias significativas, seguido de los de 200-12 los cuales también fueron diferentes estadísticamente (Cuadro 1). En biomasa de *G. arborea*, los MC más altos los presentaron los pellets fabricados con biomasa torrefactada a 200°C en los tres tiempos y 225-10, siendo estos diferentes estadísticamente a los elaborados con biomasa de 225-8, 225-12, 250-10 y 250-12. Por último, MC estadísticamente más bajo fue encontrado en los pellets fabricados con biomasa torrefactada a 250-8 (Cuadro 1). En la biomasa de *T. grandis*, los pellets elaborados con biomasa torrefactada a 200-8 y 200-10 presentaron un comportamiento estadístico similar, seguidos de estos se observa otro grupo integrado por los pellets de biomasa con torrefacción de 200-12, 225°C en los 3 tiempos y 250-10. Por último los pellets con biomasa de 250-8 y 250-12 presentaron MC estadísticamente más bajos (Cuadro 1). En los pellets fabricados con biomasa torrefactada de *V. ferruginea*, los que presentaron un comportamiento similar estadísticamente fueron los pellets con biomasa torrefactada a 200°C en los 3 tiempos, 250-10 y 250-12. Las demás condiciones se comportaron estadísticamente similar pero diferentes a estos (Cuadro 1).

En lo referente al parámetro de absorción de humedad (Wabs) de los pellets con diferentes tipos de biomasa torrefactada fue observado que los valores en este porcentaje se encuentran en un rango de 13% a 6% (Cuadro 1). En los pellets de biomasa de *C. lusitanica* pueden ser agrupados 3 grupos acorde a este valor: un primer grupo con los valores Wabs estadísticamente más altos lo componen los pellets fabricados con biomasa torrefactada con condiciones de 200-8, 200-10, 225-10, 225-12 y 250-8, el segundo grupo los pellets con biomasa torrefactada con la condición de 200-12 y 225-8, y el tercer grupo por pelles de biomasa torrefactada la condición 250-10 y 250-12 (Cuadro1). En *D. panamensis*, los pellets elaborados con biomasa torrefactada a 225-8 fueron estadísticamente diferentes en el parámetro Wabs. Así mismo los pellets con biomasa torrefactada a 250-12 fueron los que presentaron el Wabs más bajo (Cuadro 1). En el caso de *G. arborea*, los pellets elaborados bajo la condición 225-8 fueron lo que presentaron mayor Wabs siendo estadísticamente diferentes, luego los pellets fabricados con biomasa con la condición de 250-10 y 250-12 también presentaron diferencias estadísticas, siendo los valores estadísticamente más bajos de Wabs (Cuadro 1). En *T. grandis*, los pellets de biomasa a 200-10 y 250-10 fueron diferentes estadísticamente, presentando bajos valores de Wabs, pero el pellet con el valor estadísticamente menor de Wabs fue con la biomasa torrefactada en la condición de 250-12 (Cuadro 1). En los pellets de *V. ferruginea*, los fabricados con biomasa torrefactada a 225-8 tienen los valores estadísticamente más alto de Wabs, los pellets de biomasa torrefactada a 250-8 se presentan el valor de Wabs estadísticamente más bajo y el resto de las condiciones no presentan diferencias estadísticas (Cuadro 1).

Resistencia a la compresión.

La carga máxima soportada en compresión por los pellets de biomasa torrefactada se tiene un comportamiento muy irregular en todas las especies. En los pellet de biomasa de *C. lusitanica* en la condición de 200-8, 250-8 y 250-10 minutos fueron los pellet con mayor resistencia a la compresión, mientras que los pellet con las condiciones de 225 °C en todos los tiempos y 250-12 los que presentaron los valores de resistencia estadísticamente más bajo (Cuadro 1, Figura 5a). En *D. panamensis* los pellets fabricados con biomasa torrefactada a 225 en los 3 tiempos fueron los que presentaron las menores cargas de resistencia, siendo diferentes estadísticamente, a las demás condiciones de 200 y 250. Esta misma situación se presentan en *G. arborea*, donde los pellets torrefactados 200 y 250 en los 3 tiempos fueron los que

presentaron diferencias, mientras que los pellets fabricados con biomasa torrefactada 225 en los 3 tiempos teniendo a su vez valores estadísticamente más bajos de carga en compresión (Cuadro 1). En *T. grandis*, los pellets que presentaron mayores cargas a la compresión fueron torrefactados a 225-8 y los de 250°C en los tres tiempos de torrefacción, estos fueron estadísticamente diferentes con respecto a los demás que soportaron cargas menores de compresión (Cuadro 1). En el caso de *V. ferruginea*, los pellets bajo las condiciones de 200-10, 200-12 y 250-8 presentaron los valores más altos de resistencia siendo estos diferentes estadísticamente, y los pellets con los valores de carga de compresión estadísticamente más bajos fueron pellets torrefactados a 225-8 y 225-12 (Cuadro 1). La variación de la carga con la deformación del pellet durante el ensayo de compresión evidencio los anteriores resultados de las diferentes especies, menor resistencia en los pellets fabricados con biomasa torrefactada a 250°C. En la curva carga-deformación estos pellets presenta baja carga y poca deformación en todas las especies, pero los pellets fabricados con biomasa torrefactada a 200°C y 225°C, especialmente en la condiciones 250-8, 250-10 y 2580-12, tienen alta resistencia y presenta alta deformación (Figura 5 a-e).

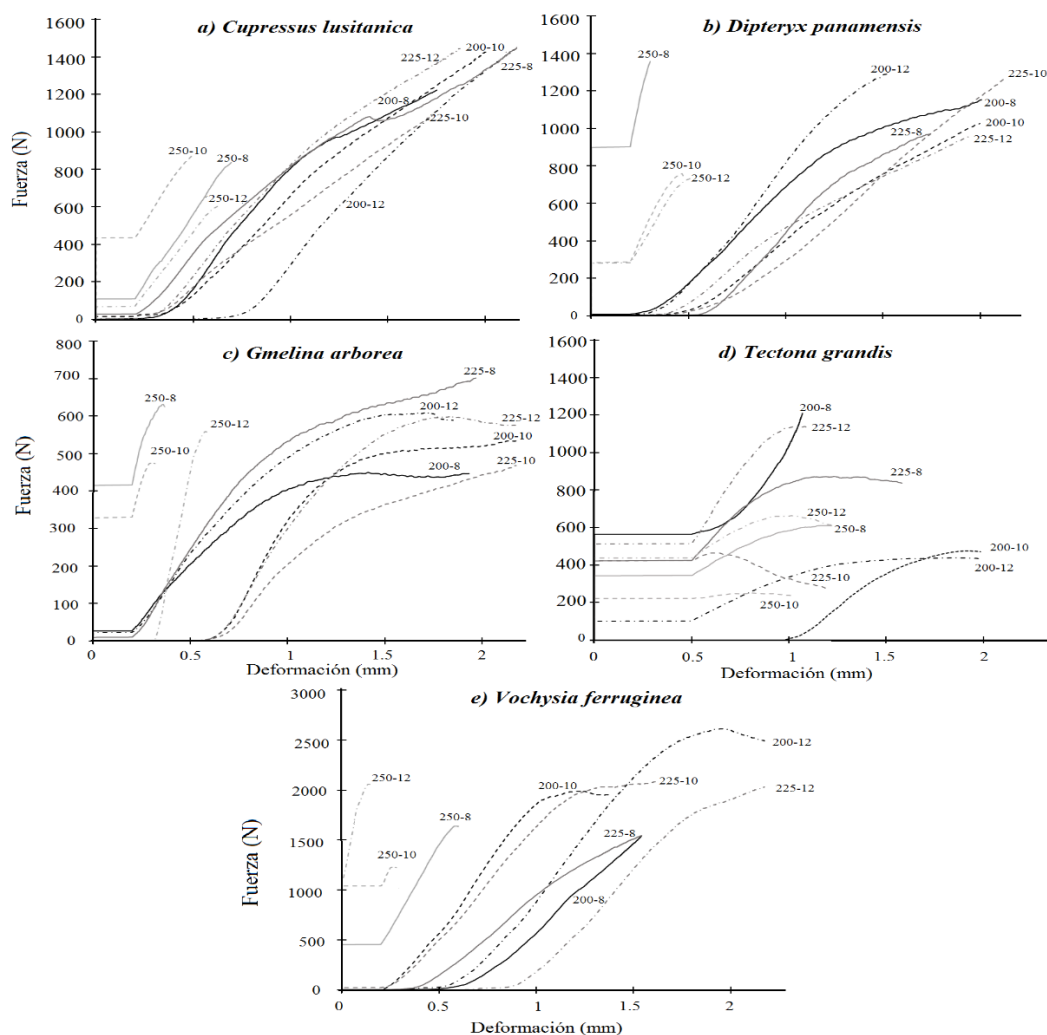


Figura 5. Variación de la fuerza en relación a la deformación de pellets con biomasa torrefactada a diferentes temperaturas y tiempos para cinco tipos de biomasa de especies forestales.

Cuadro 1. Contenido y absorción de humedad y carga máxima soportada de pellets fabricado con biomasa torrefactada a diferentes temperaturas y tiempos para cinco tipos de biomasa de especies forestales.

Espece	Temperatura (°C)	Tiempo (minutos)	Contenido de humedad (%)	Absorción de humedad (%)	Carga Máxima (N)	Variación de densidad (%)
<i>Cupressus lusitanica</i>	200	8	2.71 A	12.15 A	929.09 A	4.25 A
		10	3.44 A	12.46 A	609.21 B	4.67 A
		12	1.28 B	17.92 B	323.20 C	4.59 A
	225	8	1.65 B	16.32 B	416.83 C	5.09 A
		10	1.56 B	12.22 A	379.01 C	5.25 A
		12	0.90 B	11.58 A	370.91 C	6.42 B
	250	8	3.14 A	10.34 A	752.48 A	4.31 A
		10	0.96 B	9.75 C	819.17 A	4.70 A
		12	1.73 B	7.31 C	672.33 B	6.99 B
<i>Dipteryx panamensis</i>	200	8	5.05 A	10.08 A	757.92 A	3.81 A
		10	5.08 A	9.22 A	702.55 A	2.84 A
		12	1.82 B	9.41 A	804.96 A	3.00 A
	225	8	1.19 C	11.76 B	341.63 B	3.35 A
		10	1.19 C	10.89 A	407.86 B	4.03 A
		12	0.73 C	10.55 A	409.95 B	3.49 A
	250	8	0.67 C	11.15 A	832.50 A	3.77 A
		10	0.41 C	9.28 A	840.95 A	4.47 A
		12	0.43 C	7.19 C	682.79 A	4.66 A
<i>Gmelina arborea</i>	200	8	4.19 A	11.84 A	579.62 A	4.08 A
		10	5.51 A	11.17 A	497.68 A	5.18 A
		12	3.98 A	11.51 A	582.56 A	3.42 A
	225	8	2.69 B	13.15 B	191.78 B	9.10 B
		10	5.23 A	11.44 A	187.77 B	3.22 A
		12	2.02 B	11.82 A	164.57 B	3.74 A
	250	8	0.92 C	12.09 A	394.78 C	4.72 A
		10	2.35 B	10.62 C	457.50 C	4.85 A
		12	2.71 B	8.19 D	332.06 C	7.71 B
<i>Tectona grandis</i>	200	8	3.93 A	11.32 A	296.59 A	3.64 A
		10	4.64 A	9.41 B	268.53 A	3.14 A
		12	1.68 B	11.98 A	250.78 A	3.18 A
	225	8	2.15 B	10.45 A	620.32 B	3.35 A
		10	1.27 B	10.12 A	344.14 A	3.92 A
		12	1.24 B	10.74 A	428.75 A	3.56 A
	250	8	0.61 C	9.82 A	597.15 B	3.62 A
		10	2.25 B	8.94 B	506.88 B	3.99 A
		12	1.18 C	7.21 C	589.91 B	3.49 A
<i>Vochysia ferruginea</i>	200	8	3.09 A	9.82 A	1052.41 A	8.24 A
		10	3.68 A	9.82 A	1468.97 B	8.26 A
		12	4.21 A	9.69 A	1434.28 B	9.33 A
	225	8	0.87 B	13.02 B	623.97 C	10.57 B
		10	0.49 B	11.26 A	850.87 A	12.55 B
		12	0.70 B	9.92 A	730.27 C	11.18 B
	250	8	0.60 B	9.46 A	1388.33 B	6.74 A
		10	2.18 A	10.30 A	1162.28 A	6.68 A
		12	3.08 A	6.97 C	867.46 A	2.11 C

Efecto de las diferentes propiedades de los pellets fabricados con biomasa torrefactada

En el Cuadro 2 se presenta la matriz de correlación de Pearson de las diferentes variables evaluadas en cada una de las cinco especies estudiadas. Al relacionar el parámetro de densidad del pellet de las diferentes biomásas torrefactadas, se tiene que este parámetro afecto significativamente y de forma negativo en las 5 especies la variabilidad de la densidad, siendo la biomasa torrefactada de *V. ferruginea* la que presentó un coeficiente de correlación más alto (Cuadro 2). Este parámetro de densidad de los pellets esta positivamente y significativamente correlacionada en *D. panamensis*, *G. arborea* y *T. grandis* (Cuadro 2). Al relacionar densidad con Wabs, este parámetro afecto positivamente y significativamente en *G. arborea* y negativamente a *V. ferruginea* (Cuadro 2). En el caso de la relación de este mismo parámetro, pero con MC, se da que afecta a las 5 especies estudiadas, pero en *V. ferruginea* se da una correlación positiva, mientras que en las otras 4 especies la correlación es negativa (Cuadro 2). En el caso de la variable de variación de la densidad (CV) fue negativamente correlacionada con carga máxima en compresión en los pellets fabricados con biomasa torrefactada en *C. lusitanica* y *V. ferruginea*, siendo esta última especie la de un coeficiente de correlación más alto (Cuadro 2). Con este mismo parámetro CV afecto positivamente y significativamente en *D. panamensis* y *V. ferruginea*, y negativamente en la biomasa de *T. grandis* (Cuadro 2). La relación entre CV y MC fue significativa y negativamente en la biomasa de *D. panamensis* y *V. ferruginea*, teniendo la primer especie el coeficiente de correlación mayor (Cuadro 2).

El Wabs afecto negativamente la carga máxima en compresión 4 de las 5 especies estudiadas, siendo *G. arborea* la única que no es afectada por este parámetro. La biomasa de *D. panamensis* es la que presentó un mayor coeficiente correlación entre estas dos variables (Cuadro 2). En el caso de MC afecto la carga máxima en compresión afecto estadísticamente en la biomasa de *C. lusitanica*, *G. arborea*, y *V. ferruginea*, siendo la correlación positiva, y en la biomasa de *T. grandis* afectó negativamente (Cuadro 2). Por último se tiene la relación entre Wabs y MC, solo fue estadísticamente significativo en la biomasa de *V. ferruginea* (Cuadro 2).

Cuadro 2. Matriz de correlación de las variables evaluadas de pellets torrefactados a diferentes temperaturas y tiempos de cinco especies forestales.

<i>Cupressus lusitanica</i>					
Variables	Densidad	Coefficiente de variación	Carga máxima	Absorción de humedad	Contenido de humedad
Densidad	1.00	-	-	-	-
Coefficiente de variación	-0.32**	1.00	-	-	-
Carga máxima	0.04 ^{NS}	-0.19*	1.00	-	-
Absorción de humedad	0.14 ^{NS}	0.04 ^{NS}	-0.33**	1.00	-
Contenido de humedad	-0.16*	-0.08 ^{NS}	0.27*	-0.14 ^{NS}	1.00
<i>Dipteryx panamensis</i>					
Variables	Densidad	Coefficiente de variación	Carga máxima	Absorción de humedad	Contenido de humedad
Densidad	1.00	-	-	-	-
Coefficiente de variación	-0.18*	1.00	-	-	-
Carga máxima	0.21*	0.13 ^{NS}	1.00	-	-
Absorción de humedad	-0.07 ^{NS}	-0.38**	-0.45**	1.00	-
Contenido de humedad	-0.17*	-0.31**	0.15 ^{NS}	0.04 ^{NS}	1.00
<i>Gmelina arborea</i>					
Variables	Densidad	Coefficiente de variación	Carga máxima	Absorción de humedad	Contenido de humedad
Densidad	1.00	-	-	-	-
Coefficiente de variación	-0.21*	1.00	-	-	-
Carga máxima	0.17*	-0.10 ^{NS}	1.00	-	-
Absorción de humedad	0.18*	-0.10 ^{NS}	-0.06 ^{NS}	1.00	-
Contenido de humedad	-0.42**	1.10 ^{NS}	0.42**	-0.15 ^{NS}	1.00
<i>Tectona grandis</i>					
Variables	Densidad	Coefficiente de variación	Carga máxima	Absorción de humedad	Contenido de humedad
Densidad	1.00	-	-	-	-
Coefficiente de variación	-0.29*	1.00	-	-	-
Carga máxima	0.16*	-0.03 ^{NS}	1.00	-	-
Absorción de humedad	-0.01 ^{NS}	-0.16*	-0.19*	1.00	-
Contenido de humedad	-0.27*	0.00 ^{NS}	-0.28*	0.09 ^{NS}	1.00
<i>Vochysia ferruginea</i>					
Variables	Densidad	Coefficiente de variación	Carga máxima	Absorción de humedad	Contenido de humedad
Densidad	1.00	-	-	-	-
Coefficiente de variación	-0.55**	1.00	-	-	-
Carga máxima	-0.03 ^{NS}	-0.23*	1.00	-	-
Absorción de humedad	-0.37**	0.39**	-0.24*	1.00	-
Contenido de humedad	0.32**	-0.26*	0.32**	-0.19*	1.00

Nota: * significancia al 95%, ** significancia al 99%, ^{NS} no presenta significancia

Análisis de Resultados y conclusiones

Apariencia del pellet con biomasa torrefactada

La torrefacción provoca un cambio en el color del pellet en todas las especies y condiciones de temperatura estudiadas. Este cambio ocurre al incrementar la temperatura de torrefacción producto que hay un cambio químico en los polímeros que componen la biomasa, especialmente la lignina, por lo que el color de pellet se torna más oscuro y la superficie del pellets pierde brillo y suavidad (Gonzales-Peña & Hale, 2009), este cambio en el color aumenta con el aumento de la temperatura de torrefacción (Shang et al., 2012), esta condición de cambio de color al más oscuro, se encontró en las torrefacciones severas que corresponde a torrefacciones a 250°C (250-8, 250-10 y 250-12) (Figura 2).

Densidad del pellet

La densidad de los pellets en biomasa sin torrefactar está positivamente correlacionado con la densidad de la madera de cada especie (Tenorio et al., 2015a). Dicho comportamiento parece que se presenta en la biomasa torrefactada, esto porque especies de densidades bajas, como *G. arborea* presentan densidad de pellet fabricado con biomasa baja y especies de alta densidad, como *D. panamensis*, presenta los valores de densidad más altos con la biomasa torrefactada (Figura 3).

En relación propiamente a la fabricación de pellet con biomasa torrefactada se establece que la densidad de los pellets disminuye con el aumento en la torrefacción de la biomasa (Peng et al., 2013), esto debido a que durante este proceso térmico y la aplicación de fuerzas para comprimir la biomasa, el aguar los compuestos químicos de puntos de fusión bajos se pierden, los cuales actúan como agente aglutinante cuando se suavizan a 100°C (Cao et al., 2015), produciendo el aumento de la densidad (Gaitán-Alvarez & Moya, 2016).

Este comportamiento se puede observar en el presente trabajo en algunas tipos de biomasa de especies de madera, como por ejemplo, los pellet de biomasa torrefactado de *G. arborea* (Figura 3c), *T. grandis* (Figura 3d) y *V. ferruginea* (Figura 3e), donde la densidad del pellet aumentó con la temperatura y tiempo de torrefacción, especialmente en las temperaturas de torrefacción severa (250-8, 250-10 y 250-12). Pero este comportamiento no es evidente en *C. lusitanica* (Figura 3a) o *D. Panamensis* (Figura 3b) donde la densidad es establece, igualmente en las condiciones de torrefacción liviana y severa, donde en los 5 tipos de biomasa hay poco cambio en la densidad del pellet (Figura 3 a-e).

La variabilidad de la densidad entre las diferentes especies y las condiciones de torrefacción, pueden se solventadas al acondicionar la biomasa torrefactada y el pellet mismo a MC entre 3.5% y 10.5% (Peng et al., 2012; Phanphanich, 2010). La correlación que fue encontrada en entre la densidad y el MC del pellet (Cuadro 2), comprueba la importancia de MC en la densidad (disminución de la densidad con el aumento del MC del pellet) por lo que lograr MC uniformes podemos lograr disminuir la variabilidad de la densidad.

Otro aspecto importante en el presente trabajo es que los valores de densidad del pellet son mayores a los reportados para los pellet de biomasa sin torrefactar (Tenorio et al., 2015a y Gaitán-Alvarez & Moya, 2016). Este aumento en la densidad ocurre por la utilización de temperaturas de compresión entre 70°C y 280°C, ya que se da una mejoría en la compactación del material, haciendo que los pellets presenten densidades más altas que los pellets elaborados con biomasa no torrefactada (Li et al., 2012; Peng et al., 2013, Pyle, 1972). Sin embargo, el aumentar la densidad de los pellets, sea por temperaturas y fuerza de compresión (Li et al., 2012; Peng et al., 2013), requieren de un mayor consumo de energía para la fabricación del pellets (Peng et al., 2012), por lo que su implementación requiere de una evaluación financiera (Agar, 2017).

La variación de la densidad en sentido longitudinal está relacionada con varios factores entre ellos la naturaleza de la fibra de la biomasa, el tamaño de partícula, el contenido de humedad de las partículas, la temperatura de las partículas, la velocidad de compresión, el tamaño y forma del pellet y la temperatura de compresión (Bisses, 2009), sus efectos en el

comportamiento del pellet fueron evaluados en el presente estudio (Cuadro 2). Aunque estos factores no fueron estudiados en el presente trabajo, podemos inferir algunos resultados de la variación de la densidad con la naturaleza de la fibra de la biomasa, que es diferente entre las especies. Aquellas maderas que cuentan con paredes celulares más gruesas producen poca variaciones internas de la densidad del pellet y viceversa (Bergstrom et al., 2008; Larsson et al., 2008). En este estudio fue comprobado que especies como *D. panamensis* y *T. grandis* (Cuadro 1) presentan CVlong uniformes y especies de pared celular más delgada, como *C. lusitanica*, *G. arborea* y *V. ferruginea*, presenta CVlong mayores (Cuadro 1).

Fue observado también que la variación en sentido longitudinal del pellet de biomasa torrefactada de todas las especies presentan mayores irregularidades en los pellet elaborados con biomasa torrefactada a 250°C (Figura 4a-e). Este comportamiento es explicado por qué las propiedades del material torrefactado a altas temperaturas (media y severa torrefacción) se da una degradación estructural y química del material muy severa (Chen et al., 2015), por lo que el material es más inestable estructuralmente y presenta mayores dificultades de compresión (Chen et al., 2015), por lo que se ve reflejado en las variaciones de densidad (Figura 4 a-e).

La correlación más significativa fue entre la densidad con el coeficiente de variación en las cinco especies, esta relación se presenta negativamente (Cuadro 2), lo que significa que a una menor densidad del pellet aumenta la variación de la densidad debido a que la compactación no fue uniforme (Chen et al., 2015; Gaitán-Alvarez & Moya, 2016). Así mismo como se indicó una mejor compactación se presentó en los pellets fabricados con biomasa torrefactada en la condición más leve, ya que se presentaron la menor variación de la densidad (Figura 2 a-e).

Contenido de humedad y absorción de humedad

MC y Wabs son parámetros de alto interés ya que pellets con baja higroscopicidad y altamente resistentes al agua pueden reducir los costos de manipulación, transporte y almacenamiento, ya que esto prologaría la vida del pellet (Chen et al., 2015), esto porque la torrefacción aumenta la hidrofobicidad del material al eliminar los grupos hidroxilos a medida que la biomasa se descompone con la temperatura (Kymalainen et al., 2015). Entonces aquellas biomásas de bajo valores de MC y Wabs son de potencial para fabricar pellets con biomasa torrefactada. En este sentido en las especies estudiadas se observó que el MC disminuye cuando se aumenta la temperatura de torrefacción, especialmente en la torrefacción a 250°C donde en todas las especies fue la que presentó menor porcentaje de MC (Cuadro 1), por lo que esta condición de torrefacción podría representar un potencial de torrefacción.

La densidad del pellet fue altamente correlacionado con el MC (Cuadro 2), especialmente en la biomasa torrefactada de *C. lusitanica*, *D. panamensis*, *G. arborea* y *T. grandis* donde existe una correlación negativa, lo que significa que la disminución de la densidad aumenta el contenido de humedad de los pellets (Cuadro 2). Esto se produce porque en pellet de densidades bajas hay una mayor porosidad entre las partículas y deja el ingreso de mayor humedad (Wang et al., 2013).

Los valores de Wabs en los pellets disminuyen al aumentar la temperatura de torrefacción especialmente en la biomasa torrefactada a 250°C (Cuadro 1), esto ocurre porque durante la torrefacción hay una descomposición térmica de la biomasa y en la pared celular hay formación de vacíos grandes, los cuales a la hora de la densificación se reducen en tamaño, y en consecuencia se reduce la absorción de agua por medio de los poros (Rudolfsson et al., 2017). Otros autores explican que la mayor Wabs ocurre porque el componente de la biomasa que tiene mayor capacidad de absorción de humedad es la hemicelulosa, mientras que la lignina muestra una tendencia baja de absorción de humedad (Acharjee et al., 2011). Entonces en el momento de aplicación de tratamientos térmicos como la torrefacción al material ocurre la degradación en un alto porcentaje de la hemicelulosa y un aumento en la proporción de lignina el cual es el componente más difícil de degradar térmicamente (Chen et al., 2015). Por lo que

la torrefacción mejora la hidrofobicidad del material (Kambo & Dutta, 2014). Presentando bajos contenidos de absorción de humedad los pellets ante torrefacciones severas (Cuadro 1). El efecto de la densidad del pellet sobre Wabs fue irregular en las diferentes especie (Cuadro 2), este no presento ningún efecto en *C. lusitanica*, *D. panamensis* y *T. grandis*, pero si en *G. arborea* y *V. ferruginea*, en la primera afecto positivamente y en la segunda negativamente por lo que el esto indica que la Wabs está más relacionado con otros parámetros de la biomasa, como su modificación química, que determina la capacidad de absorber humedad.

Resistencia a la compresión

Se ha comprobado que los pellets elaborados con biomasa torrefactada presentan menores resistencias ante la compresión (Chen et al., 2015), comportamiento que fue observado en las 5 tipos de biomasa del presente estudio (Cuadro 1). Esta disminución ocurre porque durante la torrefacción, como se ha comentado, hay una descomposición de hemicelulosa, lignina y extractivos como proteínas, almidones e hidratos de carbono, que redujeron la cantidad de hidrógenos y puentes solidos entre partículas, quedando espacios internos entre los poros (Cao et al., 2015). Entonces durante el ensayo de resistencia a la compresión estos poros o espacios promueven un movimiento mayor entre las partículas, dando como resultado una menor resistencia del pellet (Ahn et al., 2014).

También la resistencia a la compresión es influenciada por el MC, esto porque este parámetro juega un papel importante en el momento de la pelletización. La humedad es la encargada de atraer las partículas adyacentes de las diferentes partículas (Ahn et al., 2014). Dicho comportamiento fue observado en este estudio, el MC disminuye con un aumento en las temperaturas de torrefacción (Cuadro 1) y esto están correlacionado (Cuadro 2) (Figura 5 a-e), por lo que esto conduce a una disminución de enlaces de hidrogeno y debilita la pelletización (Cao et al., 2015).

Aunque las anteriores explicaciones pueden ser aplicadas a la diferencia en la resistencia a la compresión, hay una tendencia que la capacidad de carga de resistencia a la compresión disminuye con biomasa torrefacta especialmente a la condición 250-12 (Cuadro 1). Sin embargo, en algunas especies como *D. panamensis*, *G. arborea* y *V. ferruginea*, biomasa con la torrefacción media produce pellet con una resistencia en la torrefacción media baja pero vuelve a aumentar en las de 250°C. No obstante en esto están interviniendo factores en el momento de fabricación, como la relación de esta propiedad mecánica con la densidad y las variaciones internas de la densidad (Cuadro 2).

La resistencia a la compresión se correlaciona con densidad, Wabs y MC (Cuadro 2). La carga máxima en la biomasa de *D. panamensis*, *G. arborea* y *T. grandis* torrefactada presentó una correlación positiva (Cuadro 2). Situación que es de esperar (Tenorio et al., 2015a), donde a mayor densidad mayor es la resistencia a la compresión, producto a una mayor compactación (Ahn et al., 2014; Tenorio et al., 2015a).

En el caso Wabs, hay un indicativo que el pellet de baja resistencia a la compresión presentan los valores más altos de Wabs, correlación negativa (Cuadro 2). Esto es explicado por qué los pellets de alta densidad tienen una mayor compactación de las partículas y por ende existen menos cavidades disponibles para el ingreso de la humedad, por lo que es menor la capacidad de absorción de agua del pellet (Ahn et al., 2012).

Por último la correlación entre carga máxima y MC del pellet, fue positivamente correlacionado en la biomasa torrefactada de *C. lusitanica*, *G. arborea* y *V. ferruginea* (Cuadro 2), indicando que pellet con altos valores de MC presentan las mejores resistencia a la compresión. Sin embargo, este efecto es producido por el hecho de que las biomásas torrefactadas a bajas temperaturas (225 °C) producen pellet de baja densidad y altas humedades (Cuadro 1), por lo que hay colinialidad entre las variables producto de la torrefacción de la temperatura.

Condiciones óptimas para torrefacción de biomasa de especies de reforestación

Los análisis anteriores indican que los pellets elaborados con biomasa torrefactada a 250°C o torrefacción severa presentan características no deseables: valores de densidad bajos (Figura 3 a-e), mayor variación entre la densidad en sentido longitudinal del pellet (Figura 4 a-e) y menor resistencia a la compresión (Cuadro 1), lo que los convierte en un material con propiedades no aptas para la generación de energía calórica por biomasa torrefactada. Pero por el contrario, los pellets fabricados con biomasa torrefactada al 200°C presentaron características y condiciones óptimas para ser utilizados como material para la generación de energía, como valores de densidad adecuados (Figura 3 a-e), variaciones leves en la densidad del pellet en sentido longitudinal (Figura 4 a-e) y valores altos de resistencia a la compresión (Cuadro 1, Figura 5 a-e).

Las condiciones apropiadas del pellets con biomasa torrefactada en la condición leve concuerdan con trabajos anteriores, donde se indica que las torrefacciones óptimas para pre-tratar la biomasa son las ligeras o inferiores a los 235°C (Chen & Kuo, 2010; Chen et al., 2015; Prins et al., 2006). Además este estudio concuerda en indicar que las torrefacciones severas no son recomendadas utilizarlas como pre tratamientos ya que éstas provocan una degradación fuerte del material (Chen & Kuo, 2010; Chen et al., 2015; Prins et al., 2006). Esto porque las torrefacciones ligeras provocan una degradación importante de la hemicelulosa, pero su efecto en la celulosa y lignina es leve, por lo que no hay degradación severa de la biomasa (Chen & Kuo 2010).

Por otra parte según Keipi et al., (2014) las especies duras soportan mejor las temperaturas altas de torrefacción, caso contrario de las especies livianas, esto se puede visualizar en las especies del trabajo, donde *D. panamensis* y *T. grandis*, presentan mejor comportamiento ante la torrefacción, mientras que *C. lusitanica* y *G. arborea* son más propensas a la degradación temprana (Cuadro 1), y por ende en estas últimas se deben utilizar temperaturas de torrefacción inferiores.

Referencias

- Aarseth, K.A., & Prestlokken, E. (2003). Mechanical properties of feed Pellets: weibull analysis. *Biosystems Engineering*, 84, 349–361. doi:10.1016/S1537-5110(02)00264-7
- Acharjee, T. C., Coronella, C. J., & Vasquez, V. R. (2011). Effect of thermal pretreatment on equilibrium moisture content of lignocellulosic biomass. *Bioresource technology*, 102(7), 4849-4854.
- Agar, D. A. (2017). A comparative economic analysis of torrefied pellet production based on state-of-the-art pellets. *Biomass and Bioenergy*, 97, 155-161.
- Ahn, B. J., Chang, H. S., Lee, S. M., Choi, D. H., Cho, S. T., Han, G. S., & Yang, I. (2014). Effect of binders on the durability of wood pellets fabricated from *Larix kaemferi* C. and *Liriodendron tulipifera* L. sawdust. *Renewable energy*, 62, 18-23.
- Aragón-Garita, S., Moya, R., Bond, B., Valaert, J., & Tomazello Filho, M. (2016). Production and quality analysis of pellets manufactured from five potential energy crops in the Northern Region of Costa Rica. *Biomass and Bioenergy*, 87, 84-95.
- Arias, B., Pevida, C., Feroso, J., Plaza, M. G., Rubiera, F., & Pis, J. J. (2008). Influence of torrefaction on the grindability and reactivity of woody biomass. *Fuel Processing Technology*, 89(2), 169-175.
- Bahng, M., Mukarakate, C., Robichaud, D., & Nimlos, M. (2009). Current technologies for analysis of biomass thermochemical processing. *Analytica Chimica Acta*, 651, 117-138. doi:10.1016/j.aca.2009.08.016
- Bergström, D., Israelsson, S., Öhman, M., Dahlqvist, S. A., Gref, R., Boman, C., & Wästerlund, I. (2008). Effects of raw material particle size distribution on the characteristics of Scots pine sawdust fuel pellets. *Fuel processing technology*, 89(12), 1324-1329.
- Bissen, D. (2009). Biomass densification, document of evaluation. Agricultural Utilization Research Institute, Minneapolis: Zachry Energy Corporation.

- Cao, L., Yuan, X., Li, H., Li, C., Xiao, Z., Jiang, L., & Zeng, G. (2015). Complementary effects of torrefaction and co-pelletization: Energy consumption and characteristics of pellets. *Bioresource technology*, 185, 254-262.
- Chen, W. H., & Kuo, P. C. (2010). A study on torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by a thermogravimetry. *Energy*, 35(6), 2580-2586.
- Chen, W. H., Peng, J., & Bi, X. T. (2015). A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 44, 847-866.
- Chen, Y., Yang, H., Yang, Q., Hao, H., Zhu, B., & Chen, H. (2014). Torrefaction of agriculture straws and its application on biomass pyrolysis poly-generation. *Bioresource Technology*, 156, 70-77. doi:10.1016/j.biortech.2013.12.088
- Du, S. W., Chen, W. H., & Lucas, J. A. (2014). Pretreatment of biomass by torrefaction and carbonization for coal blend used in pulverized coal injection. *Bioresource Technology*, 161, 333-339.
- Filbakk, T., Skjevraak, G., Høibø, O., Dibdiakova, J., & Jirjis, R. (2011). The influence of storage and drying methods for Scots pine raw material on mechanical pellet properties and production parameters. *Fuel Processing Technology*, 92, 871–878. doi:10.1016/j.fuproc.2010.12.001
- Fournel, S., Palacios, J.H., Morissette, R., Villeneuve, J., Godbout, S., Heitz, M. & Savoie, P. (2015). Influence of biomass properties on technical and environmental performance of a multi-fuel boiler during on-farm combustion of energy crops. *Applied Energy*, 141, 247-259. doi:10.1016/j.apenergy.2014.12.022
- Gaitán-Álvarez, J., Moya, R. (2016). Characteristics and properties of pellet fabricated with torrefaccioned biomass of *Gmelina arborea* and *Dipterix panamensis* at different time. *Revista Chapingo: Serie Ciencias Forestales y Ambiente* 23(3): 325-337.
- Gokcol, C., Dursunb, B., Alboyaci, B., & Sunan, E. (2009). Importance of biomass energy as alternative to other sources in Turkey. *Energy Policy*, 37, 424–431. doi:10.1016/j.enpol.2008.09.057
- González-Peña, M. M., & Hale, M. D. (2009). Colour in thermally modified wood of beech, Norway spruce and Scots pine. Part 1: Colour evolution and colour changes. *Holzforschung*, 63(4), 385-393.
- Kalihan, N., & Morey, R. V. (2009). Factors affecting strength and durability of densified biomass products. *Biomass Bioenergy*, 33(3), 337-359. doi:10.1016/j.biombioe.2008.08.005
- Kambo, H. S., & Dutta, A. (2014). Strength, storage, and combustion characteristics of densified lignocellulosic biomass produced via torrefaction and hydrothermal carbonization. *Applied Energy*, 135, 182-191.
- Keipi, T., Tolvanen, H., Kokko, L., & Raiko, R. (2014). The effect of torrefaction on the chlorine content and heating value of eight woody biomass samples. *Biomass and Bioenergy*, 66, 232-239.
- Kim, S., & Dale, B. E. (2015). All biomass is local: The cost, volume produced, and global warming impact of cellulosic biofuels depend strongly on logistics and local conditions. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 9(4), 422-434.
- Kotwaliwale, N., Singh, K., Kalne, A., Jha, S. N., Seth, N., & Kar, A. (2014). X-ray imaging methods for internal quality evaluation of agricultural produce. *Journal of Food Science and Technology*, 51(1), 1-15. doi: 10.1007/s13197-011-0485-y
- Kullander, S. (2009). Energy from biomass. *The European Physical Journal Special Topics*, 176, 115–125. doi: 10.1140/epjst/e2009-01152-1
- Kymäläinen, M., Rautkari, L., & Hill, C. A. (2015). Sorption behaviour of torrefied wood and charcoal determined by dynamic vapour sorption. *Journal of materials science*, 50(23), 7673-7680.
- Larsson, S. H., Thyrel, M., Geladi, P., & Lestander, T. A. (2008). High quality biofuel pellet production from pre-compacted low density raw materials. *Bioresource technology*, 99(15), 7176-7182.
- Li, H., Liu, X., Legros, R., Bi, X.T., Jim Lim, C., & Sokhansanj, S. (2012). Pelletization of torrefied sawdust and properties of torrefied pellets. *Applied Energy*, 93 (0), 680- 685. doi:10.1016/j.apenergy.2012.01.002
- Medic, D., Darr, M., Shah, A., Potter, B., & Zimmerman, J. (2012). Effects of torrefaction process parameters on biomass feedstock upgrading. *Fuel*, 91(1), 147-154.

- Moya, R., Rodríguez-Zúñiga, A., & Puente-Urbina, A. (2017). Thermogravimetric and devolatilisation analysis for five plantation species: Effect of extractives, ash compositions, chemical compositions and energy parameters. *Thermochimica Acta*, 647, 36-46.
- Peng, J. H., Bi, H. T., Sokhansanj, S., & Lim, J. C. (2012). A study of particle size effect on biomass torrefaction and densification. *Energy & Fuels*, 26(6), 3826-3839.
- Peng, J. H., Bi, X. T., Sokhansanj, S., & Lim, C. J. (2013). Torrefaction and densification of different species of softwood residues. *Fuel*, 111, 411-421.
- Phanphanich, M. (2010). Pelleting characteristics of torrefied forest biomass. Master of Science thesis, the University of Georgia, Georgia, USA.
- Poddar, S., Kamruzzaman, M., Sujan, S. M. A., Hossain, M., Jamal, M. S., Gafur, M. A., & Khanam, M. (2014). Effect of compression pressure on lignocellulosic biomass pellet to improve fuel properties: Higher heating value. *Fuel*, 131, 43-48. doi:10.1016/j.fuel.2014.04.061
- Prins, M. J., Ptasiński, K. J., & Janssen, F. J. (2006). Torrefaction of wood: Part 1. Weight loss kinetics. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 77(1), 28-34.
- Pyle, O. (1972). Process for producing solid industrial fuel (No. US 3950143).
- Rudolfsson, M., Borén, E., Pommer, L., Nordin, A., Lestander, T. (2017). Combined effects of torrefaction and pelletization parameters on the quality of pellets produced from torrefied biomass. *Applied Energy* 191, 414-424
- Shang, L., Nielsen, N. P. K., Dahl, J., Stelte, W., Ahrenfeldt, J., Holm, J. K., ... & Henriksen, U. B. (2012). Quality effects caused by torrefaction of pellets made from Scots pine. *Fuel Processing Technology*, 101, 23-28.
- Stelte, W., Holm, J., Sanadi, A., Barsberg, S., Ahrenfeldt, J., & Henriksen, U. (2011). Fuel pellets from biomass: The importance of the pelletizing pressure and its dependency on the processing conditions. *Fuel*, 90:3285–3290. doi:10.1016/j.fuel.2011.05.011
- Tenorio, C., & Moya, R. (2012). Evaluation of different approaches for the drying of lignocellulose residues. *BioResources*, 7(3), 3500-3514.
- Tenorio, C., Moya, R., Tomazello-Filho, & M., Valaert, J. (2015a). Application of the X-ray densitometry in the evaluation of the quality and mechanical properties of biomass pellets. *Fuel Processing Technology*, 132, 62-83. doi:10.1016/j.fuproc.2014.12.040
- Tenorio, C., Moya, R., Tomazello-Filho, M., & Valaert, J. (2015b). Quality of pellets made from agricultural and forestry crops in Costa Rican Tropical climates. *BioResources*, 10(1), 482-498. doi:10.15376/biores.10.1.482-498
- Tumuluru, J. S., Wright, C. T., Hess, J. R., & Kenney, K. L. (2011). A review of biomass densification systems to develop uniform feedstock commodities for bioenergy application. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 5(6), 683-707.
- Van der Stelt, M., Gerhauser, H., Kiel, J., & Ptasiński, K. (2011). Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: a review. *Biomass Bioenergy*, 35, 3748–3762. doi:10.1016/j.biombioe.2011.06.023
- Wang, C., Peng, J., Li, H., Bi, X. T., Legros, R., Lim, C. J., & Sokhansanj, S. (2013). Oxidative torrefaction of biomass residues and densification of torrefied sawdust to pellets. *Bioresource technology*, 127, 318-325.
- Wang, G., Luo, Y., Deng, J., Kuang, J., & Zhang, Y. (2011). Pretreatment of biomass by torrefaction. *Chinese Science Bulletin*. 56(14). 1442-1448.
- Wu, M., Schott, D., & Lodewijks, G. (2011). Physical properties of solid biomass. *Biomass Bioenergy*, (35), 2093 - 105. doi:10.1016/j.biombioe.2011.02.020

7. BIBLIOGRAFÍA

- Arias B, Pevida C, Feroso J, Plaza MG, Rubiera F, Pis JJ. Influence of torrefaction on the grindability and reactivity of woody biomass. *Fuel Processing Technology* 2008;89:169e75.
- Barrantes, A.; Castro, G. 2009. Usos y Aportes de la Madera en Costa Rica: Estadísticas 2008, pp 1-27, San José-Costa Rica: Gobierno de Costa Rica. Oficina Nacional Forestal.
- Chen, W. H., & Kuo, P. C. 2011. Torrefaction and co-torrefaction characterization of hemicellulose, cellulose and lignin as well as torrefaction of some basic constituents in biomass. *Energy*, 36(2), 803-811.
- Chen, W. H., & Kuo, P. C. 2010. A study on torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by a thermogravimetry. *Energy*, 35(6), 2580-2586.
- Fonseca Felli, F., C. A. Luengo, G. Bezzon and P. Beaton Soler. Bench unit for biomass residues torrefaction, in *Biomass for Energy and Industry, Proceeding of Int, Conf., Würzburg. Germany: 8-11 June*, Ed, by Kopetz, Weber, Palz, Chartier and Ferrero, C.A.R.M.E.N. Rimpf Germany, 1998. p.1593-1595.
- Hughes, E.A., Tillman, D.A., 1998. Biomass cofiring: status, prospects 1996. *Fuel Processing Technology* 54 (1–3), 127–142.
- Mani, S. 2005. A systems analysis of biomass densification process. Ph.D. Dissertation. Department of Chemical and Biological Engineering, University of British Columbia, Vancouver, Canada.
- Mani, S., Tabil, L.G., Sokhansanj, S., 2006. Effects of compressive force, particle size and moisture content on mechanical properties of biomass pellets. *Biomass and Bioenergy* 30 (7), 648–654.
- Phanphanich, M., & Mani, S. 2011. Impact of torrefaction on the grindability and fuel characteristics of forest biomass. *Bioresource technology*, 102(2), 1246-1253.
- Shuit, S.H.; Tan, K.T.; Lee, K. T.; y Kamaruddin, A.H.. 2009. Oil palm biomass as a sustainable energy resource: A Malaysian case study. *Energy* 34, 1225-1235.
- Sokhansanj, S., Mani, S., Turhollow, A.F., Kumar, A., 2009. Large scale production, collection and supply of switchgrass (*Panicum virgatum* L.) – Visioning a mature technology. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 3, 124–141.
- TAPPI. Standard test for acid-insoluble lignin in wood and pulp, Tappi T 222 om-02 revised 2002. Norcross (GA); Technical Association of the Pulp and Paper Industry: 2002.
- Seifert, K. Zur frage der Cellulose-Schnellbestimmung nach der Acetylaceton-Methode. *Das Papier* 1960; 14: 104-06.
- Tenorio, C; Moya, R. 2012. Evaluation of different approaches for the drying of lignocellulose residues. *BioResources* 7(3), 3500-3514.
- Tillman, D.A., 2000. Biomass cofiring: the technology, the experience, the combustion consequences. *Biomass and Bioenergy* 19 (6), 365–384.
- Ulloa, J.B.; Weerd, J.H.; Huisman, E.A. y Verreth, J.A.J. 2004. Tropical agricultural residues and their potential uses in fish feeds: The Costa Rica situation. *Waste Manag.* 24, 87-97.

- Aarseth, K.A., & Prestlokken, E. (2003). Mechanical properties of feed Pellets: weibull analysis. *Biosystems Engineering*, 84, 349–361. doi:10.1016/S1537-5110(02)00264-7
- Ahn, B. J., Chang, H. S., Lee, S. M., Choi, D. H., Cho, S. T., Han, G. S., & Yang, I. (2014). Effect of binders on the durability of wood pellets fabricated from *Larix kaemferi* C. and *Liriodendron tulipifera* L. sawdust. *Renewable Energy*, 62, 18-23. doi:10.1016/j.renene.2013.06.038
- Arias, B., Pevida, C., Feroso, J., Plaza, M. G., Rubiera, F., & Pis, J. J. (2008). Influence of torrefaction on the grindability and reactivity of woody biomass. *Fuel Processing Technology*, 89(2), 169-175. doi:10.1016/j.fuproc.2007.09.002
- ASTM (American Society for Testing and Materials, US). (2003) D 5865-04 Standard test method for gross calorific value of coal and coke. In *Annual Book of ASTM Standards*. Philadelphia, US, ASTM, Vol. 04.10. 11pp.
- Bahng, M., Mukarakate, C., Robichaud, D., & Nimlos, M. (2009). Current technologies for analysis of biomass thermochemical processing. *Analytica Chimica Acta*, 651, 117-138. doi:10.1016/j.aca.2009.08.016
- Barrantes, A., & Castro, G. (2009). *Usos y Aportes de la Madera en Costa Rica: Estadísticas 2008*, pp 1-27, San José-Costa Rica: Gobierno de Costa Rica. Oficina Nacional Forestal.
- Bergstrom, D., Israelsson, S., Ohman, M., Dahlqvist, S.A., Gref, R., Boman, C., & Wasterlund, I. (2008) Effects of raw material particle size distribution on the characteristics of Scots pine sawdust fuel pellets. *Fuel Processing Technology*, 89, 1324-1329. doi:10.1016/j.fuproc.2008.06.001
- Bhuiyan, I.U., Mouzon, J., Forsberg, F., Forsmo, S.P.E., Sjodahl, M., & Hedlund, J. (2013). Consideration of X-ray microtomography to quantitatively determine the size distribution of bubble cavities in iron ore pellets. *Powder Technology*, 233, 312–318. doi:10.1016/j.powtec.2012.09.012
- Cao, L., Yuan, X., Li, H., Li, C., Xiao, Z., Jiang, L., & Zeng, G. (2015). Complementary effects of torrefaction and co-pelletization: Energy consumption and characteristics of pellets. *Bioresource Technology*, 185, 254-262. doi:10.1016/j.biortech.2015.02.045
- Carone, M. T., Pantaleo, A., & Pellerano, A. (2011). Influence of process parameters and biomass characteristics on the durability of pellets from the pruning residues of *Olea europaea* L. *Biomass and Bioenergy*, 35(1), 402-410. doi:10.1016/j.biombioe.2010.08.052
- Castellano, J. M., Gómez, M., Fernández, M., Esteban, L. S., & Carrasco, J. E. (2015). Study on the effects of raw materials composition and pelletization conditions on the quality and properties of pellets obtained from different woody and non woody biomasses. *Fuel*, 139, 629-636. doi:10.1016/j.fuel.2014.09.033
- Chacón, L. (2012). *Estudio: Diagnostico de las existencias de los residuos forestales en la región Huetar Norte de Costa Rica. Informe Final: Fondo Nacional de Financiamiento Forestal*. Minaet, Costa Rica.
- Chen, W., Peng, J. & T.Bi, X. (2015). A state-of-the art review of biomass torrefaction, densification and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 44, 847-866. doi:10.1016/j.rser.2014.12.039
- Chen, Y., Yang, H., Yang, Q., Hao, H., Zhu, B., & Chen, H. (2014). Torrefaction of agriculture straws and its application on biomass pyrolysis poly-generation. *Bioresource Technology*, 156, 70-77. doi:10.1016/j.biortech.2013.12.088

- Du, S. W., Chen, W. H., & Lucas, J. A. (2014). Pretreatment of biomass by torrefaction and carbonization for coal blend used in pulverized coal injection. *Bioresource Technology*, 161, 333-339.
- Fasina, O. (2008). Physical properties of peanut hull pellets. *Bioresource Technology*, 99. doi:10.1016/j.biortech.2014.03.090
- Ferro, D., Beatón, P. & Zanzi, R. (2009). Torrefacción de biomasa densificada. *Tecnología Química*. Obtenido de <http://ojs.uo.edu.cu/index.php/tq/article/view/2679/2205>
- Filbakk, T., Skjevraak, G., Høibø, O., Dibdiakova, J., & Jirjis, R. (2011). The influence of storage and drying methods for Scots pine raw material on mechanical pellet properties and production parameters. *Fuel Processing Technology*, 92, 871–878. doi:10.1016/j.fuproc.2010.12.001
- Fournel, S., Palacios, J.H., Morissette, R., Villeneuve, J., Godbout, S., Heitz, M. & Savoie, P. (2015). Influence of biomass properties on technical and environmental performance of a multi-fuel boiler during on-farm combustion of energy crops. *Applied Energy*, 141, 247-259. doi:10.1016/j.apenergy.2014.12.022
- Gokcol, C., Dursunb, B., Alboyaci, B., & Sunan, E. (2009). Importance of biomass energy as alternative to other sources in Turkey. *Energy Policy*, 37, 424–431. doi:10.1016/j.enpol.2008.09.057
- Li, H., Liu, X., Legros, R., Bi, X., Lim, C., & Sokhansanj, C. (2012). Pelletization of torrefied sawdust and properties of torrefied pellets. *Applied Energy*, 93, 680–688. doi:10.1016/j.energy.2013.09.035
- Kaliyan, N., & Morey, R. V. (2009). Factors affecting strength and durability of densified biomass products. *Biomass Bioenergy*, 33(3), 337-359. doi:10.1016/j.biombioe.2008.08.005
- Kaliyan, N., & Morey, R. V. (2010). Natural binders and solid bridge type binding mechanisms in briquettes and pellets made from corn stover and switchgrass. *Bioresource Technology*, 101(3), 1082-1090. doi:10.1016/j.biortech.2009.08.064
- Kotwaliwale, N., Singh, K., Kalne, A., Jha, S. N., Seth, N., & Kar, A. (2014). X-ray imaging methods for internal quality evaluation of agricultural produce. *Journal of Food Science and Technology*, 51(1), 1-15. doi: 10.1007/s13197-011-0485-y
- Kullander, S. (2009). Energy from biomass. *The European Physical Journal Special Topics*, 176,115–125. doi: 10.1140/epjst/e2009-01152-1
- Lee, S.M., Ahn, B.J., Choi, D.H., Han, G.S., Jeong, H.C., Ahn, S.H. & Yang, I. (2013) Effects of densification variables on the durability of wood pellets fabricated with *Larix kaempferi* C. and *Liriodendron tulipifera* L. sawdust. *Biomass and Bioenergy* ,48, 1-9. doi:10.1016/j.fuproc.2014.12.040
- Li, H., Liu, X., Legros, R., Bi, X.T., Jim Lim, C., & Sokhansanj, S. (2012). Pelletization of torrefied sawdust and properties of torrefied pellets. *Applied Energy*, 93 (0), 680- 685. doi:10.1016/j.apenergy.2012.01.002
- Mani, S., Tabil, L. G., & Sokhansanj, S. (2003). An overview of compaction of biomass grinds. *Powder Handl, Process*, 15, 160-168.
- Mobini, M., Meyer, J. C., Trippe, F., Sowlati, T., Fröhling, M., & Schultmann, F. (2014). Assessing the integration of torrefaction into wood pellet production. *Journal of Cleaner Production*, 78, 216-225. doi:10.1016/j.jclepro.2014.04.071
- Moya, R. (2004). Wood of *Gmelina arborea* in Costa Rica. *New Forests*, 28, 299-317. doi: 10.1023/B:NEFO.0000040957.83398.e3

- Nunes, L. J. R., Matias, J. C. O., & Catalão, J. P. S. (2014). A review on torrefied biomass pellets as a sustainable alternative to coal in power generation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40, 153-160. doi:10.1016/j.rser.2014.07.181
- Peng, J.H. (2012). A study of softwood torrefaction and densification for the production of high quality wood pellets. LAMBERT Academic Publishing, Germany.
- Peng, J. H., Bi, H. T., Lim, C. J., & Sokhansanj, S. (2013a). Study on density, hardness, and moisture uptake of torrefied wood pellets. *Energy & Fuels*, 27(2), 967-974. doi: 10.1021/ef301928q
- Peng, J. H., Bi, X. T., Sokhansanj, S., & Lim, C. J. (2013b). Torrefaction and densification of different species of softwood residues. *Fuel*, 111, 411-421. doi:10.1016/j.fuel.2013.04.048
- Petit, B., & Montagnini, F. (2004). Growth equations and rotation ages of ten native tree species in mixed and pure plantations in the humid neotropics. *Forest Ecology and Management*, 199(2), 243-257. doi:10.1016/j.foreco.2004.05.039
- Poddar, S., Kamruzzaman, M., Sujan, S. M. A., Hossain, M., Jamal, M. S., Gafur, M. A., & Khanam, M. (2014). Effect of compression pressure on lignocellulosic biomass pellet to improve fuel properties: Higher heating value. *Fuel*, 131, 43-48. doi:10.1016/j.fuel.2014.04.061
- Quirino, W. F., de Oliveira Pinha, I. V., de Oliveira Moreira, A. C., de Souza, F., & Tomazello-Filho, M. (2012). Densitometria de raios x na análise da qualidade de briquetes de resíduos de madeira X Ray densitometry for waste wood briquettes analysis. *Scientia Forestalis*, 40(96), 525-536. Obtenido de <http://www.ipef.br/publicacoes/scientia/leitura.asp?Article=11&Number=96>
- Ramírez-Gómez, Á., Gallego, E., Fuentes, J. M., González-Montellano, C., & Ayuga, F. (2014). Values for particle-scale properties of biomass briquettes made from agroforestry residues. *Particuology*, 12, 100-106. doi:10.1016/j.partic.2013.05.007
- Serrano, C., Monedero, E., Lapuerta, M., & Portero, H. (2011). Effect of moisture content, particle size and pine addition on quality parameters of barley straw pellets. *Fuel Processing Technology*, 92(3), 699-706. doi:10.1016/j.fuproc.2010.11.031
- Stelte, W., Holm, J., Sanadi, A., Barsberg, S., Ahrenfeldt, J., & Henriksen, U. (2011). Fuel pellets from biomass: The importance of the pelletizing pressure and its dependency on the processing conditions. *Fuel*, 90:3285–3290. doi:10.1016/j.fuel.2011.05.011
- Stelte, W., Sanadi, A. R., Shang, L., Holm, J. K., Ahrenfeldt, J., & Henriksen, U. B. (2012). Recent developments in biomass pelletization—A review. *BioResources*, 7(3), 4451-4490. doi:10.15376/biores.7.3.4451-4490
- Tenorio, C. & Moya, R. (2012). Evaluation of different approaches for the drying of lignocellulose residues. *BioResources*: 7(3), 3500-3514. doi:10.15376/biores.7.3.3500-3514
- Tenorio, C., Moya, R., Tomazello-Filho, M., & Valaert, J. (2014). Quality of pellets made from agricultural and forestry crops in Costa Rican Tropical climates. *BioResources*, 10(1), 482-498. doi:10.15376/biores.10.1.482-498
- Tenorio, C., Moya, R., Tomazello-Filho, M., & Valaert, J. (2015). Application of the X-ray densitometry in the evaluation of the quality and mechanical properties of biomass pellets. *Fuel Processing Technology*, 132, 62-83. doi:10.1016/j.fuproc.2014.12.040

- Tumuluru, J. S., Sokhansanj, S., Wright, C. T., Hess, J. R., & Boardman, R. D. (2011). A review on biomass torrefaction process and product properties. In S-1041 Symposium on Thermochemical Conversion, Oklahoma State University, Stillwater.
- Ulloa, J., Weerd, J., Huisman, E., & Verreth, J. (2004). Tropical agricultural residues and their potential uses in fish feeds: The Costa Rica situation. *Waste Management*, 24, 87-97. doi:10.1016/j.wasman.2003.09.003
- Van der Stelt, M., Gerhauser, H., Kiel, J., & Ptasinski, K. (2011). Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: a review. *Biomass Bioenergy*, 35, 3748–3762. doi:10.1016/j.biombioe.2011.06.023
- Wang, C., Peng, J., Li, H., Bi, X., Legros, R., Lim, C., & Sokhansanj, C. (2013). Oxidative torrefaction of biomass residues and densification of torrefied sawdust to pellets. *Bioresource Technology*, 127, 318–325. doi:10.1016/j.biortech.2012.09.092
- Wu, M., Schott, D., & Lodewijks, G. (2011). Physical properties of solid biomass. *Biomass Bioenergy*, (35), 2093 - 105. doi:10.1016/j.biombioe.2011.02.020