

**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN**

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Trabajo Fin de Grado

**VALORIZACIÓN DE SERRÍN MEDIANTE
EXPERIMENTOS DE PIRÓLISIS
CONVENCIONAL**

**(Valorization of sawdust by conventional
pyrolysis experiments)**

Para acceder al Título de

Graduado/a en Ingeniería Química

Autor: Marina Quesada Rumayor

TÍTULO	Valorización de serrín mediante experimentos de pirólisis convencional		
AUTOR	Marina Quesada Rumayor		
DIRECTOR/CODIRECTOR	Josefa Fernández Ferreras		
TITULACIÓN	Grado en Ingeniería Química	FECHA	Julio 2021

PLABRAS CLAVE

Pirólisis convencional, valorización de biomasa, serrín, vinagre de madera, caracterización, poder calorífico.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Este trabajo está motivado por la petición de una empresa de corte de madera ubicada en Cantabria, que requiere realizar un estudio del líquido que puede obtenerse en la pirólisis del serrín de madera, para su posterior uso como tratamiento de la misma frente a los agentes patógenos que la atacan, de acuerdo con lo indicado en bibliografía para la fracción líquida de pirólisis convencional o vinagre de madera.

Por ello se llevaron a cabo experimentos de pirólisis convencional de serrín en una planta a nivel laboratorio, a diferentes temperaturas y tamaños de partícula.

De esta manera se pretende valorizar no sólo la fracción líquida sino la sólida, además de caracterizar la materia prima y fracciones obtenidas.

La caracterización de la materia prima se llevó a cabo mediante la determinación de la distribución granulométrica, análisis aproximado y estudio de componentes volátiles emitidos en pirólisis mediante TG-MS. En la fracción líquida de pirólisis se determinó su pH y densidad, y en la fracción sólida se llevó a cabo un análisis elemental y el cálculo del poder calorífico a través de la fórmula de Dulong.

RESULTADOS

Se llevaron a cabo experimentos por triplicado de pirólisis convencional a 300, 400, 500 y 600 °C con una masa de 6 gramos de serrín a un tamaño de partícula entre 1 y 2 mm y menor de 1 mm. En ellos se determinó el rendimiento de las fracciones sólido, líquido y gas. Como principales resultados se destacan los siguientes:

La mayor cantidad de líquido de pirólisis se obtiene en el intervalo de temperaturas de 400 a 600 °C, con una fracción en peso de aproximadamente el 55 %.

Los valores de pH son muy ácidos (entre 2,3 y 2,4 en todas las fracciones) y densidades menores de la unidad (entre 0,852 y 0,891 g/ml).

A través de los resultados del TG-MS se identifican como compuestos posibles emitidos en la pirólisis el ácido fórmico, etanol, formaldehído, acetona, ácido acético, furano, cetonas cíclicas y CO₂, con valores máximos de emisión cercanos a 370°.

Otros compuestos como el benceno y gases como el hidrógeno o el acetileno se producen a temperaturas más altas, por encima de 500 °C.

El poder calorífico encontrado para la fracción sólida aumenta hasta en un 62% el del serrín inicial, alcanzando valores característicos del carbón bituminoso, que justifican su uso para valorización energética.

CONCLUSIONES

El propósito de la utilización de la fracción líquida obtenida para el tratamiento de agentes patógenos en la madera se podría realizar, ya que su pH es muy ácido aunque se necesitará un estudio de dosis y del cambio de aspecto de la madera (teñido).

Se considera que el rendimiento de líquido de pirólisis es muy alto, ya que por cada tonelada de serrín se obtendrían aproximadamente 628 litros entre los 400 y 600°C.

No se encuentra influencia del tamaño de partícula en el rendimiento de las fracciones de pirólisis para los tamaños de serrín menores de 2 mm.

BIBLIOGRAFÍA

Valorización de residuos biomásicos de poda forestal en energía y medio ambiente, Trabajo Fin de Máster, Universidad de Oviedo (Julio 2016).

Cuesta Astorga E., Valorización de serrín mediante pirólisis: obtención de vinagre de madera. Trabajo Fin de Grado, UC (2019).

TITLE	Valorization of sawdust by conventional pyrolysis experiments		
AUTHOR	Marina Quesada Rumayor		
DIRECTOR	Josefa Fernández Ferreras		
STUDIES	Chemical engineering	DATE	July, 2021

KEYWORDS

Conventional pyrolysis, biomass recovery, sawdust, wood vinegar, characterization, calorific value.

SCOPE

This work is being motivated by the request of a wood cutting company located in Cantabria, which requires a study of the liquid that can be obtained from the pyrolysis of wood sawdust, for its subsequent use as a treatment against the pathogens that attack it, according with what it's been indicated in the literature for the liquid fraction of conventional pyrolysis or wood vinegar.

Therefore, conventional pyrolysis experiments with sawdust were carried out in a plant at laboratory level, at different temperatures and particle sizes.

In this way, the aim is to measure not only the liquid fraction but also the solid fraction, as well as to characterize the raw material and fractions obtained.

The characterization of the raw material was carried out by determining the particle size distribution, approximate analysis and study of volatile components emitted in pyrolysis by means of TG-MS. In the pyrolysis liquid fraction, pH and density were determined, and in the solid fraction, an elemental analysis was carried out and the calorific value was calculated using Dulong's formula.

RESULTS

Conventional pyrolysis experiments were carried out in triplicate at 300, 400, 500 and 600 °C with a mass of 6 grams of sawdust at a particle size between 1 and 2 mm and smaller than 1 mm. The yields of the solid, liquid and gas fractions were determined.

The main results are as follows:

The highest amount of pyrolysis liquid is obtained in the temperature range from 400 to 600 °C, with a weight fraction of about 55 %.

The pH values are very acidic (between 2.3 and 2.4 for all fractions) and densities less than unity (between 0.852 and 0.891 g/ml).

Through the TG-MS results, formic acid, ethanol, formaldehyde, acetone, acetic acid, furan, cyclic ketones and CO₂ are identified as possible compounds emitted in the pyrolysis, with maximum emission values close to 370°.

Other compounds such as benzene and gases such as hydrogen or acetylene are produced at higher temperatures, above 500 °C.

The calorific value found for the solid fraction increases by up to 62% that of the initial sawdust, reaching values characteristic of bituminous coal, which justifies its use for energy recovery.

CONCLUSIONS

The purpose of using the liquid fraction obtained for the treatment of pathogens in wood could be got, as its pH is very acidic, although a study of the dosage and the change in appearance of the wood (dyeing) would be necessary.

The pyrolysis liquid yield is considered to be very high, as for each tone of sawdust approximately 628 liters would be obtained between 400 and 600°C.

No influence of particle size on the yield of the pyrolysis fractions is found for sawdust sizes below 2 mm.

REFERENCES

Valorización de residuos biomásicos de poda forestal en energía y medio ambiente, Trabajo Fin de Máster, Universidad de Oviedo (Julio 2016).

Cuesta Astorga E., Valorización de serrín mediante pirólisis: obtención de vinagre de madera. Trabajo Fin de Grado, UC (2019).

ÍNDICE

1.	PLANTEAMIENTO.....	1
1.1.	PIRÓLISIS	1
1.2.	SERRÍN.....	4
2.	ENFOQUE Y OBJETIVOS	10
3.	DESARROLLO.....	11
3.1.	MATERIAL.....	11
3.2	METODOLOGÍA.....	13
3.2.1	CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS Y PRODUCTOS	13
3.2.2	EXPERIMENTOS DE PIRÓLISIS	19
4.	RESULTADOS.....	21
4.1.	CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA.....	21
4.1.1.	DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA	21
4.1.2.	ANÁLISIS TERMOGRAVIMETRICO (TG) y TG-MS DEL SERRÍN	22
4.1.3.	ANÁLISIS APROXIMADO	26
4.2.	EXPERIMENTOS DE PIRÓLISIS	27
4.2.1.	RENDIMIENTO DE LAS FRACCIONES OBTENIDAS	27
4.2.2.	EVOLUCIÓN DE LAS FRACCIONES DE PIRÓLISIS CON LA Tª	32
4.3.	CARACTERIZACIÓN DE LA FRACCIÓN LÍQUIDA OBTENIDA	35
4.3.1.	DETERMINACIÓN DEL PH.....	35
4.3.2.	DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD	36
4.4.	CARACTERIZACIÓN DE LA FRACCIÓN SÓLIDA OBTENIDA.....	36
4.4.1.	CONTENIDO EN HUMEDAD.....	36
4.4.2.	CONTENIDO EN CENIZAS	37
4.4.3.	ANÁLISIS ELEMENTAL Y PODER CALORÍFICO	38

5. CONCLUSIONES.....	40
6. BIBLIOGRAFÍA	42
ANEXOS.....	45

ÍNDICE DE GRÁFICAS

Gráfica 1: Distribución de tamaño de partícula	22
Gráfica 2: Gráfica TG-DTG-DSC de la materia prima (serrín)	23
Gráfica 4: Rendimiento obtenido en la pirólisis a 300 C con un tamaño de partícula entre 1 y 2 mm	28
Gráfica 5: Rendimiento obtenido en la pirólisis a 300 C con un tamaño de partícula menor de 1 mm	29
Gráfica 6: Rendimiento obtenido en la pirólisis a 400 C con un tamaño de partícula entre 1 y 2 mm	29
Gráfica 7: Rendimiento obtenido en la pirólisis a 400 C con un tamaño de partícula menor de 1 mm	30
Gráfica 8: Rendimiento obtenido en la pirólisis a 500 C con un tamaño de partícula entre 1 y 2 mm	30
Gráfica 9: Rendimiento obtenido en la pirólisis a 500 C con un tamaño de partícula menor de 1 mm	31
Gráfica 10: Rendimiento obtenido en la pirólisis a 600 C con un tamaño de partícula entre 1 y 2 mm	31
Gráfica 11: Rendimiento obtenido en la pirólisis a 600 C con un tamaño de partícula menor de 1 mm	32
Gráfica 12: Comparación del porcentaje en sólido a diferentes temperaturas.....	33
Gráfica 13: Comparación del porcentaje en líquido a diferentes temperaturas	33
Gráfica 3: Comparación de los valores obtenidos de LHV obtenidos con otros combustibles.....	40
Gráfica 14: Representación de la intensidad frente al tiempo de la masa 2 (hidrógeno)	49
Gráfica 15: Representación de la intensidad frente al tiempo de la masa 15 y 16 (metano).....	50
Gráfica 16: Representación de la intensidad frente al tiempo de la masa 18 (agua) ...	50
Gráfica 17: Representación de la intensidad frente al tiempo de la masa 30 (formaldehído y etano).....	51

Gráfica 18: Representación de la intensidad frente al tiempo de la masa 46 (ácido fórmico)	51
Gráfica 19: Representación de la intensidad frente al tiempo de la masa 44 (acetaldehído y dióxido de carbono).....	52
Gráfica 20: Representación de la intensidad frente al tiempo de la masa 60 (ácido acético)	52
Gráfica 21: Representación de la intensidad frente al tiempo de la masa 58 (acetona)	53
Gráfica 22: Representación de la intensidad frente al tiempo de la masa 68 (furano) 53	
Gráfica 23: Representación de la intensidad frente al tiempo de la masa 80, 82 y 84 (ciclopentanona y ciclopentenonas)	54
Gráfica 24: Representación de la intensidad frente al tiempo de la masa 77 y 78 (benceno).....	54
Gráfica 25: Representación de la intensidad frente al tiempo de la masa 94 (fenol)...	55
Gráfica 26: Gráfica tridimensional TG-MS (intensidad-masa-temperatura).....	55

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Composición estructural (% peso) de varios tipos de biomasa [10]	9
Tabla 2: Compuesto frente a su temperatura aproximada del máximo o máximos	25
Tabla 3: Resultados obtenidos en el ensayo de humedad en la materia prima	26
Tabla 4: Resultados obtenidos en el contenido de materia volátil en la materia prima	26
Tabla 5: Resultados obtenidos de la obtención de contenido en cenizas en la materia prima.....	27
Tabla 6: Resumen de resultados obtenidos en humedad, volátiles y ceniza.....	27
Tabla 7: Resultados fracciones de pirólisis a distintos tamaños de partícula a 300 C ...	29
Tabla 8: Resultados fracciones de pirólisis a distintos tamaños de partícula a 400 C ...	30
Tabla 9: Resultados fracciones de pirólisis a distintos tamaños de partícula a 500 C ...	31
Tabla 10: Resultados fracciones de pirólisis a distintos tamaños de partícula a 600 C .	32
Tabla 11: Rendimiento obtenido en la pirólisis de serrín con diferentes tamaños de partícula (ps).....	35
Tabla 12: Resultados de pH a diferentes temperaturas.....	36
Tabla 13: Densidad de la fracción líquida obtenida a diferentes temperaturas.....	36
Tabla 14: Resultados en el ensayo de humedad en el producto a diferentes temperaturas.....	37
Tabla 15: Resultados en el ensayo de contenido en cenizas en el producto a diferentes temperaturas.....	37
Tabla 16: Resumen de resultados obtenidos en humedad, volátiles y ceniza.....	38
Tabla 17: Análisis definitivo y valores caloríficos del serrín y solidos pirolizados a 400 y 600 C.....	38
Tabla 18: Distribución de tamaño de partícula	45
Tabla 19: Experimentos de pirólisis a 300 °C con un tamaño de muestra menor de 1 mm	45
Tabla 20: Experimentos de pirólisis a 300 °C con un tamaño de muestra entre 1 y 2 mm	45
Tabla 21: Experimentos de pirólisis a 400 °C con un tamaño de muestra menor de 1 mm	46

Tabla 22: Experimentos de pirólisis a 400 °C con un tamaño de muestra entre 1 y 2 mm	46
Tabla 23: Experimentos de pirólisis a 500 °C con un tamaño de muestra menor de 1 mm	46
Tabla 24: Experimentos de pirólisis a 500 °C con un tamaño de muestra entre 1 y 2 mm	46
Tabla 25: Experimentos de pirólisis a 600 °C con un tamaño de muestra menor de 1 mm	47
Tabla 26: Experimentos de pirólisis a 600 °C con un tamaño de muestra entre 1 y 2 mm	47
Tabla 27: Determinación de la densidad a diferentes temperaturas de la fracción de líquido obtenido	47
Tabla 28: Determinación de contenido de humedad de la materia prima (serrín)	47
Tabla 29: Determinación del contenido de materia volátil en la materia prima (serrín)	48
Tabla 30: Determinación del contenido de cenizas de la materia prima (serrín)	48
Tabla 31: Determinación del contenido de humedad en la fracción sólida obtenida a diferentes temperaturas	48
Tabla 32: Determinación del contenido en cenizas de la fracción de la fracción sólida obtenida.....	49

1. PLANTEAMIENTO

1.1. PIRÓLISIS

La pirólisis es una degradación térmica de una sustancia orgánica en ausencia de oxígeno, por lo que dichas sustancias se descomponen mediante calor, sin que se produzcan las reacciones de combustión. [1]

Este proceso tiene unas características generales que se citan a continuación:

- Es un proceso con ausencia de oxígeno, el único oxígeno que existe es el de la propia muestra a tratar.
- Las temperaturas de trabajo oscilan entre 300 y 800 °C, esto favorece la no emisión de gases contaminantes al medio.

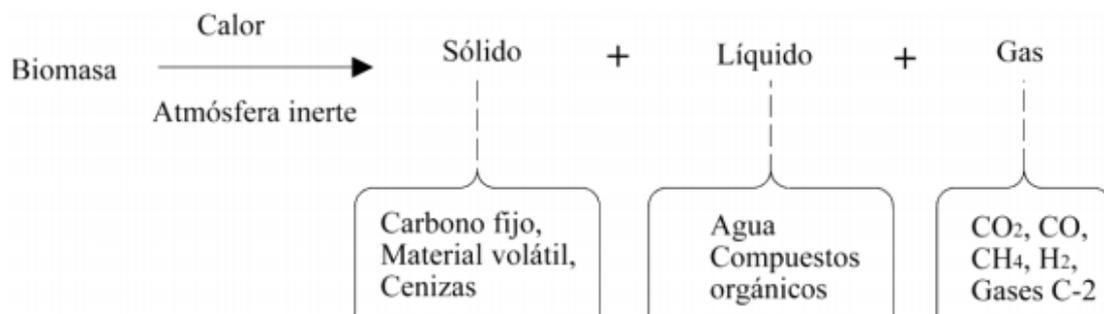


Imagen 1: Resumen del proceso de pirólisis [2]

El proceso de pirólisis lleva consigo los siguientes resultados:

- La obtención de gas como el CO, CO₂, H₂, CH₄, compuestos volátiles procedentes del cracking de las moléculas orgánicas y los ya existentes en los residuos. El gas es muy similar al obtenido en la gasificación aunque se obtiene en diferente proporción.
- El líquido obtenido consiste en hidrocarburos de cadenas largas, así como alquitranes, aceites, fenoles y ceras formados por reacciones de craqueo y condensación a esas temperaturas.

- Residuo sólido, compuesto por todos aquellos materiales no combustibles, los cuales o bien no han sido transformados o proceden de una condensación molecular con un alto contenido en carbón, metales pesados y otros componentes inertes de los residuos. [3]

Las fracciones líquida y gaseosa pueden llegar a ser aprovechadas para la producción de energía eléctrica a través de un ciclo de vapor. La fracción sólida obtenida se puede valorizar en instalaciones industriales como combustible, un ejemplo es en la industria del cemento.

Teniendo en cuenta los parámetros de operación, como la temperatura en la que se realiza el proceso de pirólisis, la velocidad de calentamiento o el tiempo de residencia en el reactor, se pueden clasificar en varios tipos siendo los más característicos los siguientes: [4, 5]

- Pirólisis lenta o convencional. En este proceso la temperatura es menor de 500 °C, la velocidad de calentamiento es lenta (0,1-1 °C / s) y el tiempo de residencia del vapor varía de 5 a 30 minutos.
- Pirólisis rápida. Este proceso utiliza una velocidad de calentamiento mucho más rápida, de 10 a 200 °C / s, unos tiempos de residencia cortos (0,5-10 s) y una temperatura de proceso de 600 a 1000 °C.
- Pirólisis instantánea o flash. Es una versión mejorada de la pirólisis rápida, ya que ésta alcanza temperaturas entre 800 y 1000 °C. Las velocidades de calentamiento son muy elevadas (> 1000 °C / s) y los tiempo de residencia cortos (< 0,5 s).

Dependiendo a qué temperatura se encuentre el proceso se distinguen dos etapas en las reacciones que se llevan a cabo. Las reacciones de pirólisis primaria se dan a

temperaturas generalmente menores de 400 °C y las reacciones de pirólisis secundaria a temperaturas superiores.

En el caso de la madera, las reacciones de pirólisis primaria incluyen la descomposición de la hemicelulosa, celulosa y una parte de la lignina; esta etapa se da por finalizada a los 450-500 °C. [6]

Las reacciones de pirólisis secundaria incluyen la descomposición secundaria del producto sólido, su reacción con volátiles y las reacciones secundarias entre volátiles que se liberan en el proceso. [7]

En el proceso de pirólisis hay numerosos factores que influyen en la composición y el rendimiento de los productos obtenidos. A continuación, se citan los más importantes:

- **Materia prima.** Como cabe esperar, es un factor muy importante en el proceso para obtener los productos deseados. Esta variable es clave para la formación de productos primarios, que a su vez influye en los secundarios.
- **Temperatura.** Junto a la velocidad de reacción, es un factor crucial, ya que la pirólisis es altamente endotérmica. En el caso de la temperatura favorece la ruptura de moléculas complejas para dar lugar a otras más sencillas, esto hace que aumente la producción de gas (con la temperatura) y por consiguiente una disminución del rendimiento de líquidos y sólidos.
- **Humedad.** Esta variable actúa de manera indirecta en el proceso ya que puede afectar a la temperatura, atmósfera y tiempos de residencia. Por ejemplo, la pirólisis de partículas húmedas tiene lugar a temperaturas más bajas, ya que parte del calor suministrado se utiliza en evaporar la humedad que contienen dichas partículas. Si es alta, puede favorecer procesos de gasificación.
- **Tiempo de residencia.** Tiene gran influencia en el rendimiento de los gases. Si el tiempo de residencia es alto, el rendimiento de los gases crece, también debido a las reacciones de craqueo de los alquitranes.

- Otros factores a tener en cuenta son el caudal de gas inerte y el tamaño de partícula, ya que pueden producir variaciones en la transferencia de materia y transmisión de calor. [8]

1.2. SERRÍN

El serrín o aserrín es un residuo o desecho de las labores de corte de la madera en los aserraderos. Dentro del campo de la carpintería se usa para fabricar tableros de madera aglomerada y tableros de fibra de densidad media (MDF). Se ha usado durante mucho tiempo en el campo de la higiene para facilitar la limpieza de líquidos derramados en el suelo. También como cama o lecho para animales, bien en bruto o bien tras su procesado, aglutinado y pelletizado. En los últimos años ha aumentado su uso para la fabricación de briquetas destinadas a la alimentación de estufas, y de pellets destinados a la alimentación de calderas de biomasa.

Puesto que el serrín está compuesto de madera, hablaremos de ésta para conocer sus características.

La madera, a diferencia de otros materiales celulósicos como el papel y los tejidos, es un producto que se encuentra en sí mismo en la naturaleza sin posteriores modificaciones físicas y/o químicas. [9]

Tiene una amplia utilización, esto es debido a que es un material barato, fácil de usar y con gran accesibilidad para conseguirlo. Además, su notable resistencia y su bajo coste hace que la madera siga siendo uno de los mejores compuestos fibrosos.

Una de las posibles clasificaciones de la madera en función de su dureza respecto al peso específico de la misma permite identificar dos grandes grupos: Maderas Duras (Fronosas) y Madera Blandas (Coníferas). Como ejemplos de frondosas tenemos el roble, castaño, encina, nogal, olivo, etc. En el caso de las coníferas se incluyen: abeto, cedro, pino, chopo, álamo, abedul, etc., que son árboles de crecimiento rápido, por ello con madera más blanda, y más comerciables. [10]

Maderas Duras (Fronosas)

Las maderas duras es un tipo de madera que proviene de árboles del grupo de las angiospermas (más específicamente de las angiospermas no monocotiledóneas). Estos árboles se encuentran en las zonas tropicales y subtropicales, además son normalmente de hoja tipo laminar pudiendo ser estas caducas o perennes.

Este tipo de madera proviene de árboles de crecimiento lento, por lo que hace que sea una madera más compacta, menos porosa y más resistente. El hecho de que tenga un crecimiento lento también implica que sean más caras, ya que esta la dificultad de tener una baja disponibilidad.

Las maderas duras tienen muchas aplicaciones incluyendo combustible, herramientas, construcción de edificios, construcción de barcas, fabricación de muebles, etc.

Madera Blandas (Coníferas)

Las formas de estos árboles son altos, espigados y en punta. Son árboles de crecimiento rápido y escasa densidad, dando lugar a troncos rectos y largos. Por lo general se encuentran en zonas templadas y frías formando bosques muy densos.

Son maderas bastante más económicas que las duras, por eso su uso tan extendido en la construcción, en la ebanistería o en la fabricación de papel y de tableros de fibras. Los colores de estas maderas son siempre claros, pero con la exposición al aire y a la luz tienden a oscurecer.

Para un correcto estudio de la madera se debe hablar de su estructura macroscópica y microscópica, ya que de esta manera se pueden llegar a entender sus propiedades físicas y mecánicas.

Estructura macroscópica

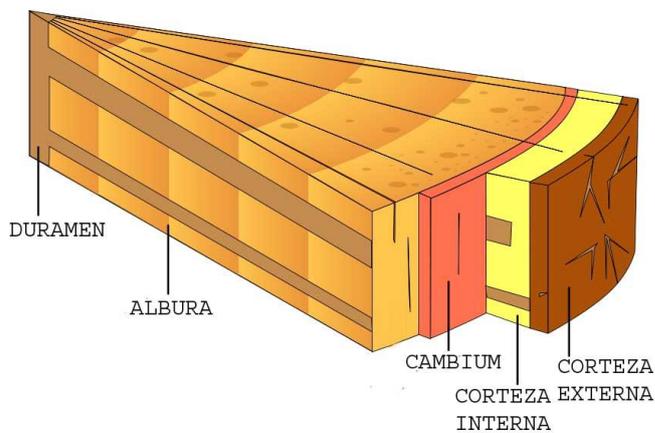


Imagen 2: Estructura de un tronco de madera

Analizando la estructura del tronco se pueden distinguir las siguientes partes que se muestra en la *Imagen 2*:

- Corteza externa. Es la capa más externa del árbol, está formada por células muertas del mismo árbol. Esta capa sirve de protección contra los agentes atmosféricos.
- Corteza interna. En esta capa es donde fluye la savia elaborada, con el tiempo la corteza interna pasa a formar parte de la corteza externa.
- Cámbium. Es la capa que sigue a la corteza interna y cada año origina dos capas de células adultas. La primera, hacia el interior, es la capa llamada xilema; éstas son las que forman la madera y se reconocen luego como anillos de crecimiento. La segunda, hacia afuera, es otro tipo de tejido, el floema, que transporta savia elaborada en dirección a las raíces.
- Albura o leño. Es la madera de más reciente formación y por ella viajan la mayoría de los compuestos de la savia. Las células transportan la savia, que es una sustancia azucarada con la que algunos insectos se pueden alimentar. Es una

capa más blanca porque por ahí viaja más savia que por el resto del tronco, que va a parar a las hojas. A medida que el árbol va creciendo las células de esta capa van muriendo y pasando a formar parte del duramen.

- Duramen o médula. Es la madera dura y consistente encargada de proporcionar resistencia para el soporte del árbol. Está formada por células fisiológicamente inactivas y se encuentra en el centro del árbol.

Estructura microscópica

Los principales constituyentes de la madera son la celulosa, hemicelulosa y lignina. La proporción de hemicelulosa y lignina difiere en si nos encontramos frente a madera blanda o dura, sin embargo, la celulosa es relativamente uniforme en todos los tipos de madera. [10].

Como componentes minoritarios no estructurales solubles se pueden citar los extractivos, componentes de bajo peso molecular comparados con la celulosa que pueden promover la ignición de la madera a bajas temperaturas como resultado de su alta volatilidad, y así acelerar el proceso de degradación. También son componentes minoritarios insolubles las cenizas (carbonatos y oxalatos) y almidón, pectinas o proteínas en menor proporción. [10]

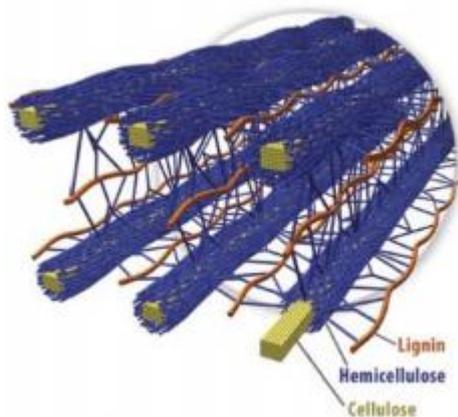


Imagen 3: Disposición de la celulosa, hemicelulosa y lignina [11]

A continuación, se describe cada uno de los componentes de la madera:

- Celulosa. Es un polisacárido estructural formado por glucosa que forma parte de la pared de las células vegetales, siendo el componente mayoritario (entre el 40 y 50% en peso).

Se presenta en gran parte como fibrillas empaquetadas muy densamente, formadas por entre unas 40 y 100 cadenas de celulosa, con abundantes zonas con una estructura cristalina que le confieren resistencia y otras regiones amorfas que le otorgan elasticidad. [4]

- Hemicelulosa. Está formada por polisacáridos de diferentes azúcares con cadenas cortas ramificadas. Los monosacáridos que la conforman son glucosa, manosa y galactosa.

La función principal es suministrar la unión entre la lignina y celulosa para dar rigidez a la pared celular.

- Lignina. Es un polímero natural, amorfo y tridimensional, con una estructura compleja, que cambia según la fuente de la biomasa y los procesos de extracción utilizados. Además, es el único componente de la biomasa constituido por unidades orgánicas aromáticas.

La lignina se encarga de proteger a la celulosa del ataque microbiano, proporcionar resistencia e impermeabilidad y mantener unidas las fibras celulósicas

Uno de los retos principales que se presentan a la hora de investigar los posibles usos y aplicaciones de la lignina sigue siendo su estructura química poco definida y su versatilidad funcional. [12]

La siguiente tabla (*Tabla 1*) muestra la distribución aproximada de estos componentes en maderas duras y blandas.

Tabla 1: Composición estructural (% peso) de varios tipos de biomasa [10]

BIOMASA	Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)	Lignina (%)
Conífera	35-40	25-30	27-30
Froncosa	45-50	20-25	20-25

La madera resiste al daño biológico, pero puede ser atacada por diferentes organismos que tienen la capacidad de alterar sus características. Éstos son los más relevantes:

- Bacterias. Aparecen en la madera en ambientes húmedos y aunque actúan de manera muy lenta pueden llegar a causar un aumento de permeabilidad y ablandamiento en la superficie de la madera.
- Hongos. Son organismos que utilizan la madera como fuente de alimento, crecen en la madera como una red microscópica a través de los agujeros o directamente penetrando en la pared celular de la madera.
- Insectos. Muchos de estos animales utilizan la madera como abrigo o alimento. Los más destacables que causan daño a la madera son las termitas, escarabajos, abejas, avispas y hormigas. Estos insectos son los mayores causantes de la destrucción de la madera.

El ataque del insecto se puede apreciar principalmente por la aparición de túneles o cavidades en la madera, que contienen a menudo polvo o serrín (heces del insecto) de madera. La presencia de polvo al pie de la madera o serrín sobre la superficie de la madera son muestras de un ataque.

Al hilo de lo anteriormente citado hay que hablar de la fracción líquida obtenida en pirólisis convencional denominada vinagre de madera. Se obtiene cuando la pirólisis llevada a cabo es lenta, y contiene una fracción acuosa más abundante que el líquido obtenido de la pirólisis rápida o flash, denominada generalmente bioaceite, más rica en hidrocarburos y otros compuestos orgánicos insolubles en agua. El vinagre de madera es una fase acuosa que está formada por compuestos oxigenados como el ácido acético, ácido fórmico y otros compuestos de bajo peso molecular solubles en agua. Además,

hay estudios que citan la utilización del vinagre de madera como fungicida, bactericida e insecticida. La bibliografía correspondiente a estos estudios está recopilada en una TFG bibliográfico llevado a cabo en paralelo a este trabajo [10].

2. ENFOQUE Y OBJETIVOS

Este trabajo está motivado por la petición de una empresa de corte de madera ubicada en Cantabria, que requiere realizar un estudio del líquido que puede obtenerse en la pirólisis del serrín de madera, para su posterior uso como tratamiento de la misma frente a los agentes patógenos que la atacan.

En el mismo se llevarán a cabo experimentos de pirólisis convencional de serrín en una planta a nivel de laboratorio, a diferentes temperaturas y tamaños de partícula, y pretende valorizar no sólo la fracción líquida sino la sólida, además de intentar caracterizar la materia prima y fracciones obtenidas.

Para ello el estudio centra sus objetivos en los siguientes puntos:

Proceso de pirólisis:

- Análisis del rendimiento y propiedades de la fracción sólida, líquida y gaseosa que se obtiene en el proceso de pirólisis convencional a escala de laboratorio.
- Influencia de la temperatura y tamaño de partícula en los porcentajes de sólido, líquido y gas obtenidos.
- Valorización posible de la materia prima y fracción sólida y líquida obtenida en el proceso de pirólisis.

Caracterización de materia prima y productos:

- Análisis de la materia prima determinando la distribución de tamaño de partícula, su análisis termogravimétrico, contenido de humedad, contenido en cenizas y materia volátil.
- Análisis del líquido obtenido determinando el pH y la densidad y su composición cualitativa mediante TG-MS.
- Análisis de la fracción sólida de pirólisis determinando el contenido de humedad y cenizas, así como su composición elemental para llevar a cabo el cálculo de su poder calorífico.

3. DESARROLLO

3.1. MATERIAL

El serrín fue proporcionado por una empresa de Cantabria, procedente del corte de maderas blandas principalmente (como pino, álamo y eucalipto) y, en menor medida, maderas duras (castaño, roble).

El material utilizado en los experimentos de pirólisis ha sido el siguiente:

- **Un horno eléctrico vertical "ISUNI"**, en cuyo interior se introduce de forma vertical el reactor de cuarzo. Funciona mediante un controlador con el que se puede programar a diferentes temperaturas, siendo 1000 °C la mayor temperatura que puede alcanzar.
- **Reactor vertical de cuarzo.** En el reactor se introducirá la lana de vidrio, capaz de soportar altas temperaturas, que servirá como soporte para que se deposite la muestra.

- **Dos codos de cuarzo.** El codo superior al igual que el inferior están unidos al reactor de cuarzo con una vaselina especial resistente a altas temperaturas, además de estar sujetos mediante unas pinzas metálicas. A diferencia del superior, el inferior estará recubierto por una manta calefactora hasta la primera trampa donde se recoge el líquido de pirólisis. El codo superior está conectado a la parte donde entra el nitrógeno al proceso.
- Tres trampas en serie para la condensación de los líquidos volátiles, conectadas mediante tubos de silicona. La primera está unida al codo inferior mediante la vaselina y las pinzas metálicas y está sujeta a un Erlenmeyer, donde se deposita el líquido de pirólisis, que contiene parte oleosa y parte acuosa. Las dos siguientes trampas son dos borboteadores, funcionando el último como Scrubber, por lo que en su interior hay una disolución 10 M de NaOH. Los elementos que forman las trampas (cabezal y tubo) están unidos mediante vaselina y unas pinzas de plástico.

Para la caracterización de la materia prima y los productos obtenidos se han utilizado los siguientes equipos:

- **Estufa P-Selecta “Digiheat-TFT” 20001254**, utilizada para la determinación de humedad y para quitar la humedad a la muestra antes y después de la pirólisis, con temperatura del horno de 110 °C.
- **Un desecador**, para evitar la absorción de humedad de la muestra una vez realizados los experimentos pertinentes.
- **Mufla Hobersal HK-11**, utilizada para determinar materia volátil y cenizas, que puede alcanzar temperaturas de hasta 1000°C, así como crisoles de 10 mm con tapa.
- **pH-metro Crison micropH 2002**, para medir el pH del líquido obtenido tras la pirólisis.

- **Analizador termogravimétrico** marca Setaram modelo SETSYS-1700 acoplado a un espectrómetro de masas Balzers Thermostar / Omnistro.

Por último, se han utilizado los utensilios habituales del laboratorio como balanza, tubos de ensayo, vidrio de reloj, espátulas de laboratorio y pesasustancias.

3.2 METODOLOGÍA

3.2.1 CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS Y PRODUCTOS

Distribución de tamaño de partícula

Se ha utilizado una tamizadora CISA RP 20 con tamices de luz de malla 2, 1, 0.63 y 0.3 mm.

La tamizadora se llevó a una revolución media durante 15 y 25 minutos, comprobándose que con 25 minutos la distribución de los tamaños era la misma que a 15.

Teniendo en cuenta que todo el serrín era menor de 2 mm, tras realizar esta distribución se dividió la muestra inicial en dos únicos tamaños: menor de 1 mm y de 1 a 2 mm, con los que se realizaron los experimentos de pirólisis.

Análisis termogravimétrico

Los experimentos se llevaron a cabo en un intervalo de temperaturas de 30-900 ° C, velocidad de calentamiento de 10 ° C / min en atmósfera de N₂ con una velocidad de flujo de 50 cm³ / min, y una muestra de masa de aproximadamente 15 mg.

A medida que va aumentando la temperatura, la muestra se calienta y se va descomponiendo progresivamente. Puesto que el equipo de termogravimetría (TG) está conectado a un Espectrómetro de Masas (TG-MS), se puede ver la evolución de los pequeños fragmentos en los que se descompone el compuesto.

Para analizar esta descomposición se parte de unas gráficas tridimensionales, las cuales nos las facilita el programa. Dichas gráficas representan la intensidad, la relación masa/carga (m/z) y en qué ciclo o temperatura se da dicha descomposición.

Gracias a la ayuda de un programa los resultados pasan a un Excel donde se indica las masas estudiadas de 0 a 99, donde también se muestra la intensidad con la que se presenta el ion molecular en cada ciclo.

Para poder ver con mayor claridad la evolución de los fragmentos se relacionan con la temperatura. De esta manera se debe convertir los ciclos a temperatura, pero teniendo en cuenta que los cinco primeros minutos la temperatura se mantiene constante, por lo que esos minutos de intervalo se descartan. El intervalo de temperatura será entre 30 °C y 900 °C.

Para realizar la conversión de los ciclos a temperatura se divide el tiempo total que dura el experimento (52520 seg.) entre los ciclos que se producen (111 ciclos), para obtener el tiempo que dura cada ciclo (49,73 seg.).

Sabiendo que a los 300 segundos alcanza la temperatura de 30 °C y el aumento de la temperatura es progresivo, ya se puede calcular el aumento de temperatura que hay en cada ciclo.

De esta manera, ya se tienen todos los datos necesarios para poder representar las masas, intensidad, tiempo y temperatura [13].

Determinación de contenido de humedad

Se ha realizado siguiendo la norma UNE-EN ISO 18134-3.

El procedimiento seguido es el siguiente:

- 1) Se seca en un plato vacío a 105 °C en la estufa durante aproximadamente 30 minutos y se deja enfriar hasta temperatura ambiente en desecador.
- 2) Se pesa el plato vacío y se añade como mínimo 1 g de la porción de ensayo, repartido de manera uniforme por toda la superficie. A continuación, se mete en la estufa a 105 C y se deja toda la noche.

- 3) Una vez pasada la noche, se saca de la estufa y se deja enfriar a temperatura ambiente en un desecador. Cuando alcance la temperatura ambiente se pesará en la balanza el plato con la porción de ensayo.
- 4) El ensayo se realizará por triplicado, tanto a la materia prima antes de la pirólisis como después.

El contenido de humedad, M_{ad} , de la porción de ensayo expresado como un porcentaje de masa, debe calcularse usando la siguiente ecuación:

$$M_{ad} = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100$$

Donde:

m_1 es la masa en gramos de la cápsula de porcelana vacía

m_2 es la masa en gramos de la cápsula de porcelana y la porción de ensayo antes del secado

m_3 es la masa en gramos de la cápsula de porcelana y la porción de ensayo después del secado

El resultado se debe calcular con dos cifras decimales y el valor medio de ambas determinaciones se debe redondear al 0,1%.

Determinación del contenido en materia volátil

El ensayo se ha realizado según la norma UNE-EN ISO 18123, para ello se han utilizado unos crisoles cilíndricos con tapa acorde a como dicta la norma. El procedimiento seguido es el siguiente:

- 1) Los crisoles vacíos con su tapa se acondicionan en la mufla durante 7 minutos a 900 °C. Pasados los 7 minutos se sacarán y se dejarán enfriar en torno a 5 o 10

minutos, seguido se meterá en un desecador hasta que los crisoles y sus tapas estén a temperatura ambiente.

- 2) Una vez acondicionados los crisoles se pondrá aproximadamente 1 g de la muestra repartido uniformemente por el crisol. La muestra debe seca, es decir, previamente se debe realizar el ensayo de humedad con dicha muestra.
- 3) Antes de introducir el crisol con la muestra en la mufla se debe pesar en la balanza analítica. La pesada deber ser el crisol, la muestra y la tapa.
- 4) Introducimos los crisoles con la tapa y la muestra en la mufla a 900 C durante 7 minutos. Después se secarán y se dejará enfriar aproximadamente 5 o 10 minutos, para después dejarlo en el desecador hasta temperatura ambiente. Una vez frio, se pesa el crisol con la tapa y las cenizas.
- 5) El ensayo se realizará por triplicado, tanto a la materia prima antes de la pirólisis como después.

El contenido de materia volátil, V_d , de la porción de ensayo expresado como un porcentaje de masa en base seca, se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$V_d = \left[\frac{100 (m_2 - m_3)}{m_2 - m_1} - M_{ad} \right] \times \left(\frac{100}{100 - M_{ad}} \right)$$

Donde:

- m_1 es la masa, en gramos, del crisol vacío y su tapa
- m_2 es la masa, en gramos, del crisol, su tapa y la porción de ensayo antes del calentamiento
- m_3 es la masa, en gramos, del crisol, su tapa y el residuo después del calentamiento
- M_{ad} es la humedad, como porcentaje en masa, de la porción de ensayo determinada según la Norma ISO 18134-3

Determinación del contenido en cenizas

Se llevó a cabo siguiendo la norma UNE-EN ISO 18122, según el siguiente procedimiento:

- 1) Los platos (cápsulas de porcelana planas, según indica la norma) para realizar el ensayo han sido acondicionados en la mufla a 550 °C durante al menos 60 minutos. Cuando se retira de la mufla se deja enfriar aproximadamente de 5 a 10 minutos y se pasa al desecador hasta temperatura ambiente.
- 2) El plato se pesa vacío antes de colocar una porción de muestra mínima de 1 g que se esparcirá uniformemente por la superficie del plato, la muestra previamente se habrá sometido al ensayo de humedad para que al realizar la determinación del contenido en cenizas esté seca.
- 3) Se coloca el plato con la muestra en el horno frío y se introduce el siguiente programa en la mufla:
 - Se eleva la temperatura del horno de manera uniforme hasta 250 °C durante un periodo de 30 minutos a 50 minutos (es decir, con una velocidad de calentamiento de 4,5 °C/min a 7,5 °C/min). Se mantiene a esta temperatura durante 60 minutos para permitir que se evaporen los volátiles antes de la ignición.
 - Se sigue elevando la temperatura en el horno de manera uniforme hasta 550 ± 10 °C durante un periodo de 30 minutos, es decir, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Se mantiene esta temperatura durante al menos 120 minutos.
- 4) Después del proceso anterior, se saca el plato y se deja enfriar aproximadamente de 5 a 10 minutos para luego dejarlo en el desecador hasta que el plato alcance

temperatura ambiente. Seguido se pesa en la balanza analítica que se encuentra en el laboratorio.

- 5) El ensayo se realizará por triplicado, tanto a la materia prima antes de la pirólisis como después.

El contenido de ceniza en base seca, A_d , de la muestra expresada en porcentaje en masa en base seca se debe calcular usando la siguiente ecuación:

$$A_d = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100 \times \frac{100}{100 - M_{ad}}$$

Donde:

m_1 es la masa, en gramos, del plato vacío

m_2 es la masa, en gramos, del plato más la porción de ensayo

m_3 es la masa, en gramos, del plato más la ceniza

M_{ad} es el contenido de humedad en porcentaje de la porción de ensayo usada para la determinación

El resultado se debe calcular con dos decimales y el valor medio a registrar se debe redondear con una aproximación del 0,1%.

Determinación del pH

El líquido obtenido al realizar la pirólisis por triplicado a cada temperatura se deposita en un tubo de ensayo, para de esta manera determinar el pH de la fracción completa con el pH-metro.

Para medir el pH se debe calibrar previamente el equipo siguiendo las indicaciones del fabricante y después realizar la medición de cada muestra como se indica en el manual del equipo.

Determinación de la densidad

La densidad del líquido obtenido se ha llevado a cabo mezclando los líquidos obtenidos en los distintos experimentos a la misma temperatura con ambos tamaños de partícula (tras comprobar que los resultados en pirólisis eran similares).

En una balanza se ha tarado un matraz de 5 mL para después verter el líquido obtenido de la pirólisis hasta enrasar y así anotar el peso del líquido para poder calcular la densidad.

Análisis elemental

Se llevó a cabo en un Analizador THERMO FLASHSMART para la determinación de CHNS en un experimento, y de O en otro, y se determinó en las fracciones sólidas obtenidas a 400 y 600 °C.

3.2.2 EXPERIMENTOS DE PIRÓLISIS

Para empezar con el experimento de pirólisis se establecen las condiciones de partida.

El equipo trabaja en atmosfera de nitrógeno a 300 ml/min, ya que anteriormente se ha realizado un estudio determinándose este caudal como el óptimo.

El horno se programa con una rampa de calentamiento de 15 °C/min, una vez alcanzada la temperatura determinada se mantiene durante 45 minutos.

En el segundo borboteador se prepara una disolución de NaOH 10 M para utilizarlo como Scrubber que permita la captación de gases ácidos.

El experimento se realiza siguiendo los siguientes pasos:

- 1) Se pesan los codos, reactor, borboteadores y erlenmeyer con la vaselina en sus extremos, para que al unirse no haya ninguna fuga.
En el reactor se pondrá además lana de vidrio para que actúe como cama y así poder depositar la muestra.

- 2) Una vez pesados todos los elementos se pesará en el reactor 6 g de la muestra (el máximo que se puede ya que el serrín pesa muy poco), podrá ser de un tamaño de partícula entre 1 y 2 mm o menor de 1 mm. Se preparan todos los elementos para llevarlos al equipo y así de esta manera empezar el montaje para realizar el experimento.
- 3) Realizado el montaje y fijando los ejes con pinzas metálicas, se procederá a abrir el gas y a continuación, con agua de jabón se comprobará si existen fugas. Una vez comprobado se colocará una manta calefactora sobre el codo inferior, para de esta manera facilitar que el líquido que sale del reactor se condense en el erlenmeyer.
- 4) Se coloca hielo en los bidones donde están el erlenmeyer y las trampas, para que los compuestos volátiles condensen.
- 5) Revisado que todo está de manera correcta, se encenderá el horno y se programará a temperaturas de 300, 400, 500 ó 600 °C, realizándose experimentos por triplicado a cada temperatura.
- 6) Cuando el experimento haya finalizado se apagará el horno y se cerrará el gas. Aproximadamente se esperará media hora hasta que enfríe el montaje para así poder proceder a su desmontaje.
- 7) Se comprueba que los elementos están a temperatura ambiente y puedan ser manejados para llevarlos a la balanza y proceder a ser pesados.
- 8) Finalmente, después de pesar todos los elementos, se procederá a su limpieza con acetona, agua y jabón. Guardando previamente el líquido y la fracción sólida obtenidos.



Imagen 4: Planta de pirólisis a escala laboratorio

4. RESULTADOS

Se indican a continuación algunos de los parámetros analizados tanto en el sólido inicial como en los productos obtenidos en la pirólisis.

4.1. CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

4.1.1. DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA

Una vez tamizada toda la muestra se puede comprobar a través de la *Gráfica 1* que la distribución de tamaño es mayoritaria para un tamaño de partícula menor de 1 mm, un 71% aproximadamente, frente a un tamaño comprendido entre 1 y 2 mm (29%).

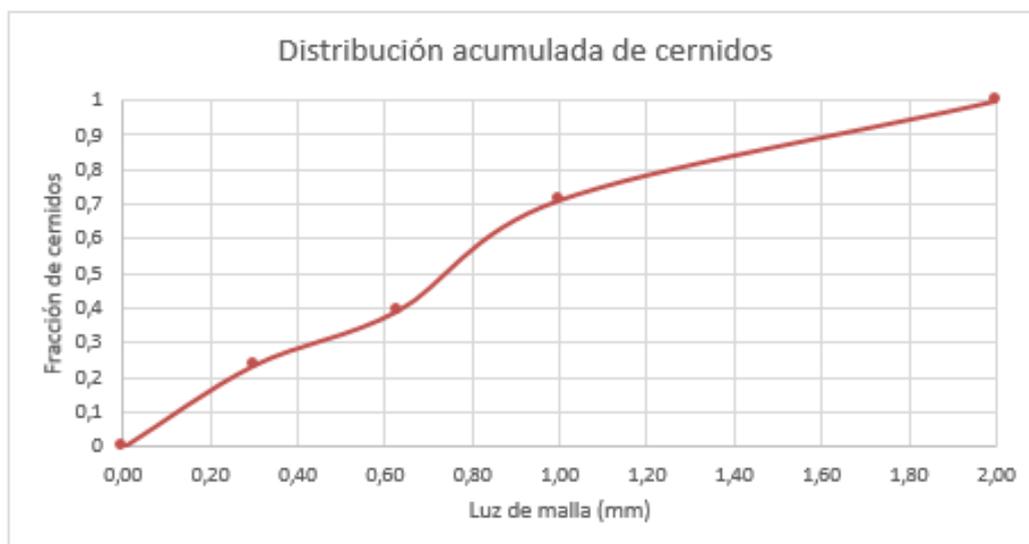


Gráfico 1: Distribución acumulada de cernidos

Gráfica 1: Distribución de tamaño de partícula

Con los datos obtenidos también se ha calcula el **diámetro medio de partícula (dmm)**, de la muestra sin fraccionar, corresponde al diámetro medio aritmético de una distribución en masa.

Se calcula de la siguiente forma:

$$dmm (mm) = \frac{\sum m_i \cdot \bar{d}_i}{\sum m_i} = \frac{\sum x_i \cdot \bar{d}_i}{\sum x_i}$$

$$dmm = 0,72 mm$$

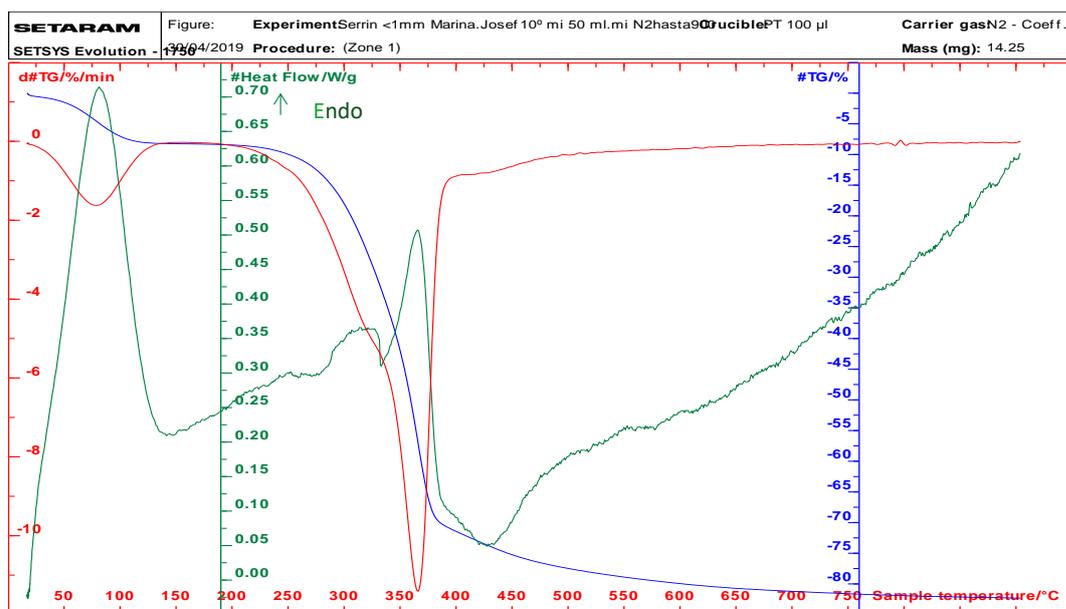
Todos los datos con referencia a este análisis se encuentran en el Anexo. Con el fin de estudiar si el tamaño de partícula tenía influencia en los resultados de pirólisis, para realizar estos experimentos la muestra se dividió en dos fracciones: menor de 1 mm y entre 1 y 2 mm.

4.1.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMETRICO (TG) y TG-MS DEL SERRÍN

El serrín inicial también se caracterizó por TG-DSC-MS. Además de determinar los porcentajes de pérdida de masa y calor en cada intervalo de temperatura, el principal objetivo de utilizar un analizador termogravimétrico y un calorímetro diferencial de barrido (DSC) conectado en serie con un espectrómetro de masas (TG-DSC-MS) es

conocer cualitativamente los productos volátiles que se pueden generar al calentar la muestra, en atmósfera inerte (de nitrógeno) en este caso, por lo tanto en el proceso de pirólisis. [13]

La *Gráfica 2* muestra el experimento TG-DTG-DSC para el serrín inicial.



Gráfica 2: Gráfica TG-DTG-DSC de la materia prima (serrín)

Se encuentra una pérdida de masa total (curva en azul) cercana al 82% hasta 900 °C, con un contenido de humedad del 7,9%. El resto de masa que no se ha descompuesto corresponderá a la fracción de cenizas y una parte de la lignina.

Los datos del DTG (derivada termogravimétrica del TG, en color rojo en la gráfica) muestran una protuberancia al comienzo, con máximo en torno a 100 °C debida fundamentalmente a la pérdida de humedad (aunque en pequeña parte también podría deberse a la descomposición de los extractivos). El pico principal corresponde a la descomposición de la celulosa (con máximo a más de 350 °C). El hombro que aparece a menor temperatura (un poco más de 300 °C) la bibliografía lo atribuye principalmente a la hemicelulosa. La descomposición de la lignina ocurre en un amplio rango de temperaturas hasta unos 900 °C. [10]

Los datos del DSC (en verde) muestran picos endotérmicos en todos los casos, como corresponde a un proceso de pirólisis, para los mismos procesos descritos anteriormente: evaporación del agua y descomposición de extractivos (max. aproximadamente a 100 °C), la descomposición de hemicelulosa (máximo sobre 300 °C) y celulosa (con máximo a más de 350 °C).

Respecto a los datos del TG-MS, se parte de los datos de los gráficos tridimensionales (intensidad-masa-temperatura), (*Anexo-Gráfica 26*) llevados a cabo entre las relaciones masa/carga (m/z) 1-100.

Se seleccionan, según su abundancia y la bibliografía, distintas masas (relaciones m/z) y para cada una se representa su intensidad frente a la temperatura. Las masas seleccionadas se asignan a distintos compuestos, en función de la masa y en algunos casos según la bibliografía de otros procesos de pirólisis. Las masas seleccionadas y compuestos asignados han sido los siguientes: H_2^+ (2), CH_3^+ (15), H_2O^+ (18), $C_2H_2^+$ (26), $HCHO^+$ o $C_2H_6^+$ (30), CO_2^+ (44), $HCOOH^+$ o $CH_3CH_2OH^+$ (46), $CH_3COCH_3^+$ (58), CH_3COOH^+ o $CH_3CH_2CH_2OH^+$ (60), furano $C_4H_4O^+$ (68), $C_6H_6^+$ (78), $C_5H_6O^+$ (82), $C_5H_8O^+$ (84), $C_6H_6O^+$ (94).

Las gráficas se presentan en el Anexo, en concreto la *Gráfica 14* corresponde a H_2 ($m/z = 2$) y la *Gráfica 20* a CH_3-COOH^+ o $CH_3CH_2CH_2OH^+$ ($m/z = 60$), donde puede verse que en el primer caso la formación de H_2 tiene lugar en mayor medida a temperaturas superiores a 500 °C, mientras que en el caso del ácido acético o 1-propanol se obtienen valores máximos a temperaturas cercanas a 370 °C.

Tabla 2: Compuesto frente a su temperatura aproximada del máximo o máximos

Compuesto	Temperatura del máximo/s (°C)	
H ₂ ⁺ (2)	382	729
CH ₃ ⁺ (15)	489	
H ₂ O ⁺ (18)	183	423
C ₂ H ₂ ⁺ (26)	431	
HCHO ⁺ ó C ₂ H ₆ ⁺ (30)	331	373
CO ₂ ⁺ (44)	373	
HCOOH ó CH ₃ CH ₂ OH ⁺ (46)	415	
CH ₃ COCH ₃ ⁺ (58)	398	
CH ₃ COOH ⁺ (60)	365	
C ₄ H ₄ O ⁺ (68)	389	
C ₆ H ₆ ⁺ (78)	605	
C ₅ H ₆ O ⁺ (82)	-	
C ₅ H ₈ O ⁺ (84)	373	
C ₆ H ₆ O ⁺ (94)	-	

En la tabla anterior (*Tabla 2*) queda reflejada la temperatura a la que se produce el máximo o los máximos de cada compuesto. De esta manera nos dan una idea de si se deben a la descomposición de hemicelulosa, lignina o celulosa [10]. La mayoría de los compuestos seleccionados se descomponen en un rango de temperatura de 300 a 400 °C por lo que corresponderán fundamentalmente a la celulosa.

En el caso del agua (*Anexo-Gráfica 16*), se produce a temperaturas que corresponden con la pérdida de humedad y extractivos (a unos 180 °C), aparece un hombro a unos 380 °C, que correspondería a la descomposición de la celulosa, y un máximo a unos 420 °C, que podría corresponder a la deshidratación de fragmentos de lignina.

En torno a 620 °C se observa pico de benceno (m / z = 77, 78) (*Anexo-Gráfica 24*), que se deberá a la descomposición de fragmentos de lignina. Sin embargo no se observa pico de fenol (m / z = 94) (*Anexo-Gráfica 25*).

De forma similar, el TG-MS indica valores de los máximos cercanos a 370 °C de ácido fórmico, etanol, formaldehído, acetona, ácido acético, furano, cetonas cíclicas y CO₂.

Otros compuestos como el benceno y gases como el metano, el hidrógeno o el acetileno se producen a temperaturas más altas.

4.1.3. ANÁLISIS APROXIMADO

Los resultados obtenidos se han llevado a cabo sobre una muestra sin división por tamaño de partícula.

Contenido de humedad

Los resultados se muestran en la tabla siguiente:

Tabla 3: Resultados obtenidos en el ensayo de humedad en la materia prima

	(%)
M_{ad}	7,28
M_{ad}	6,98
M_{ad}	7,18
$\overline{M_{ad}}$	7,15

La humedad inicial del serrín coincide de forma aproximada con la determinada mediante termogravimetría.

Contenido en materia volátil

Se muestran a continuación los resultados:

Tabla 4: Resultados obtenidos en el contenido de materia volátil en la materia prima

	(%)
V_d	87,81
V_d	87,32
V_d	88,34
$\overline{V_d}$	87,83

Contenido en cenizas

Los resultados obtenidos para el contenido en cenizas para el sólido inicial se indican en la tabla siguiente:

Tabla 5: Resultados obtenidos de la obtención de contenido en cenizas en la materia prima

	(%)
A_d	0,32
A_d	0,25
A_d	0,21
$\overline{A_d}$	0,26

A continuación, se muestra una tabla resumen con los resultados obtenidos en humedad, volátiles y ceniza.

Tabla 6: Resumen de resultados obtenidos en humedad, volátiles y ceniza

Materia prima		
$\overline{M_{ad}}$ (%)	$\overline{V_d}$ (%)	$\overline{A_d}$ (%)
7,15	85,82	0,26

4.2. EXPERIMENTOS DE PIRÓLISIS

4.2.1. RENDIMIENTO DE LAS FRACCIONES OBTENIDAS

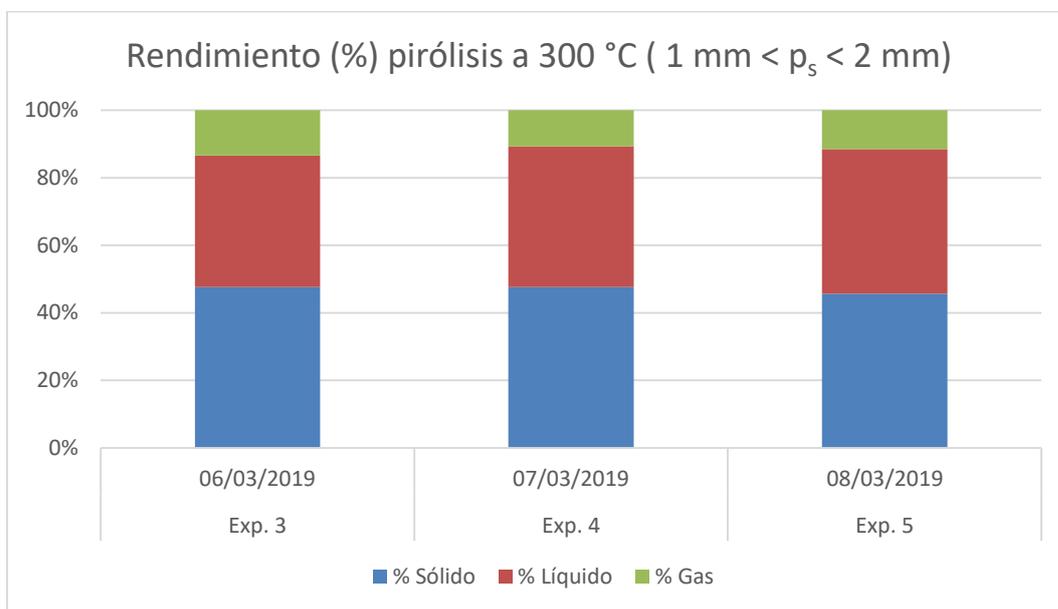
A continuación, se detallan los porcentajes de producto obtenidos para cada uno de los experimentos de pirólisis a diferentes temperaturas con distinto tamaño de partícula. Se han realizado por lo menos tres experimentos a cada una de las temperaturas.

Consideramos una fracción sólida que se obtiene por pesada del sólido que queda en el reactor, una fracción líquida que se pesa en el erlenmeyer y una fracción gaseosa que se obtiene por diferencia.

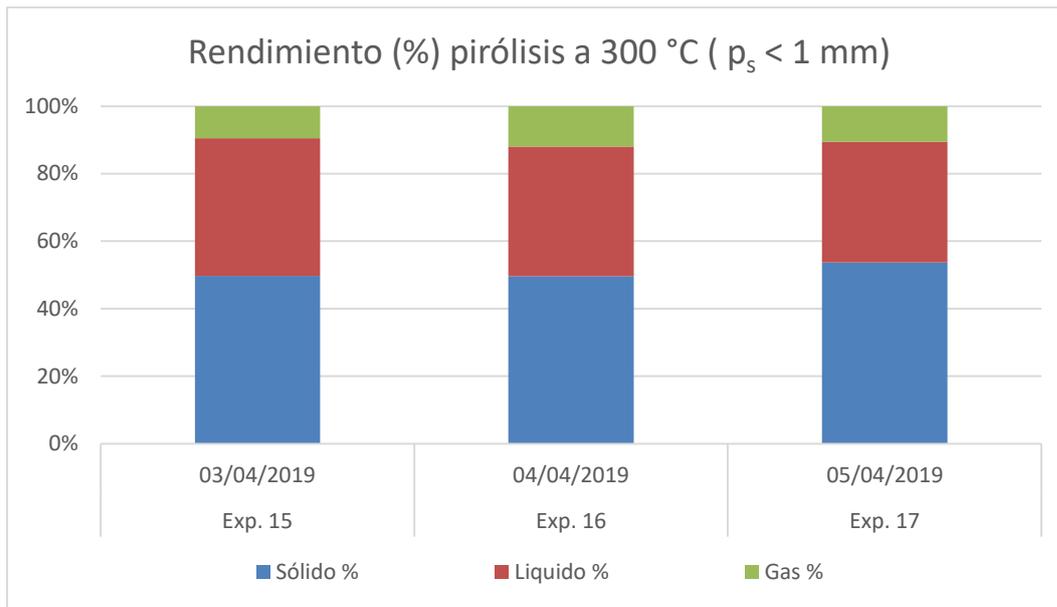
Los resultados se detallan en las tablas del anexo. Se indica el orden de numeración y de fecha de realización del experimento.

Se muestran gráficamente los resultados obtenidos en cada experimento, y una tabla con los valores medios y desviación estándar a cada temperatura y tamaño de partícula, para pasar a comparar después esos valores medios.

Temperatura de 300 °C



Gráfica 3: Rendimiento obtenido en la pirólisis a 300 C con un tamaño de partícula entre 1 y 2 mm



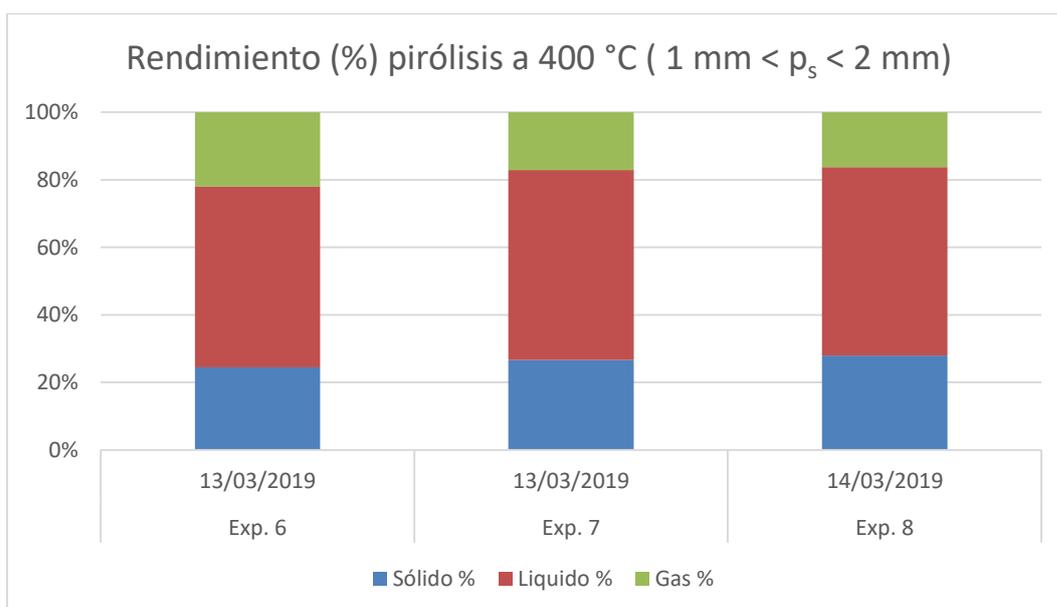
Gráfica 4: Rendimiento obtenido en la pirólisis a 300 C con un tamaño de partícula menor de 1 mm

Tabla 7: Resultados fracciones de pirólisis

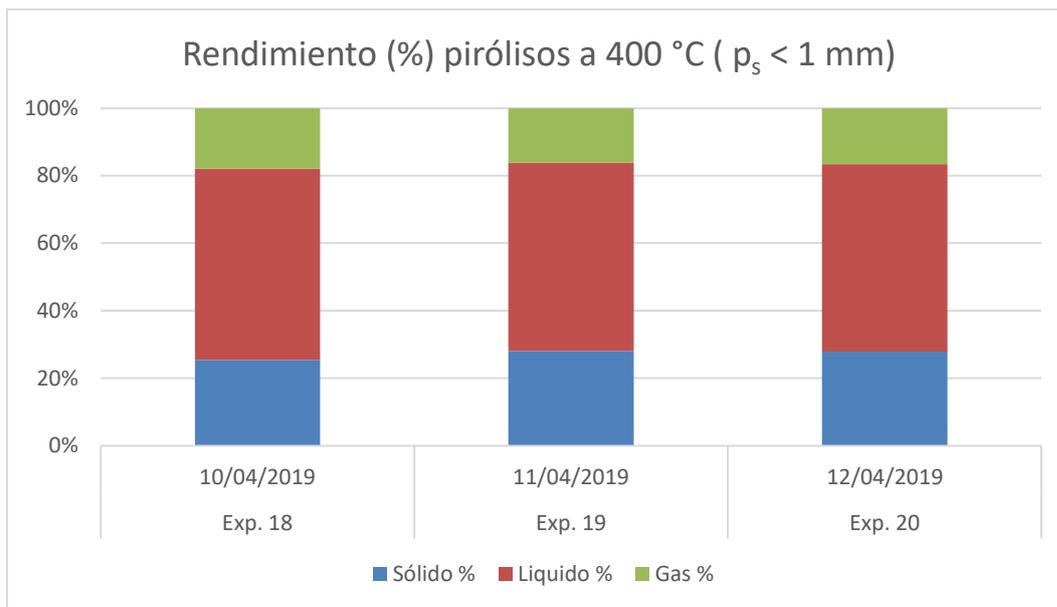
a distintos tamaños de partícula a 300 C

T: 300 °C	Muestra entre 1 y 2 mm		Muestra menor de 1 mm	
	Media	Desviación	Media	Desviación
Sólido (%)	47,00	1,15	51,05	2,31
Líquido (%)	41,16	1,98	38,27	2,51
Gas (%)	11,84	1,38	10,68	1,27

Temperatura de 400 °C



Gráfica 5: Rendimiento obtenido en la pirólisis a 400 C con un tamaño de partícula entre 1 y 2 mm

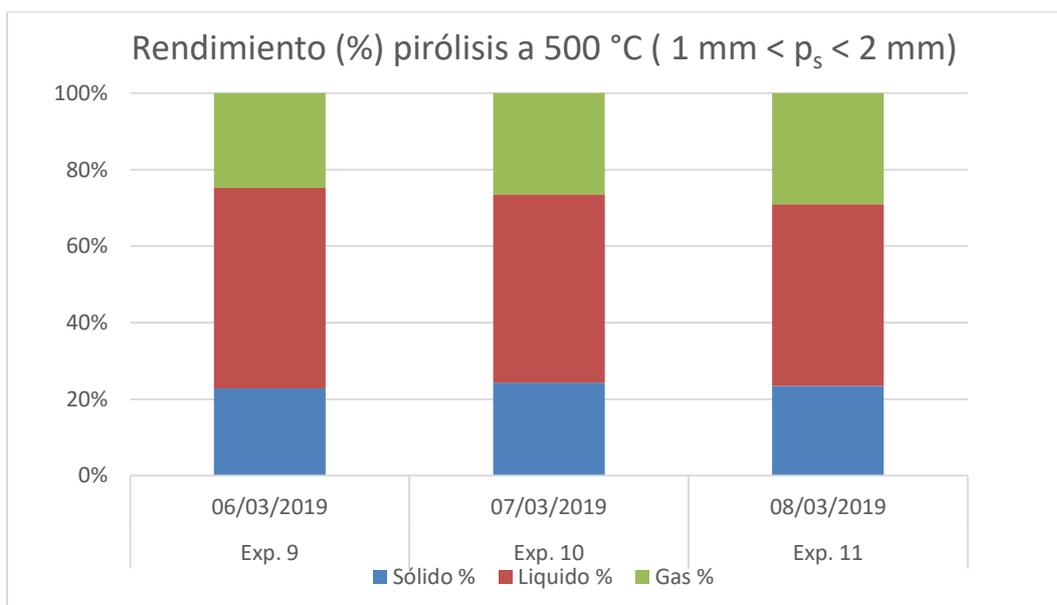


Gráfica 6: Rendimiento obtenido en la pirólisis a 400 C con un tamaño de partícula menor de 1 mm

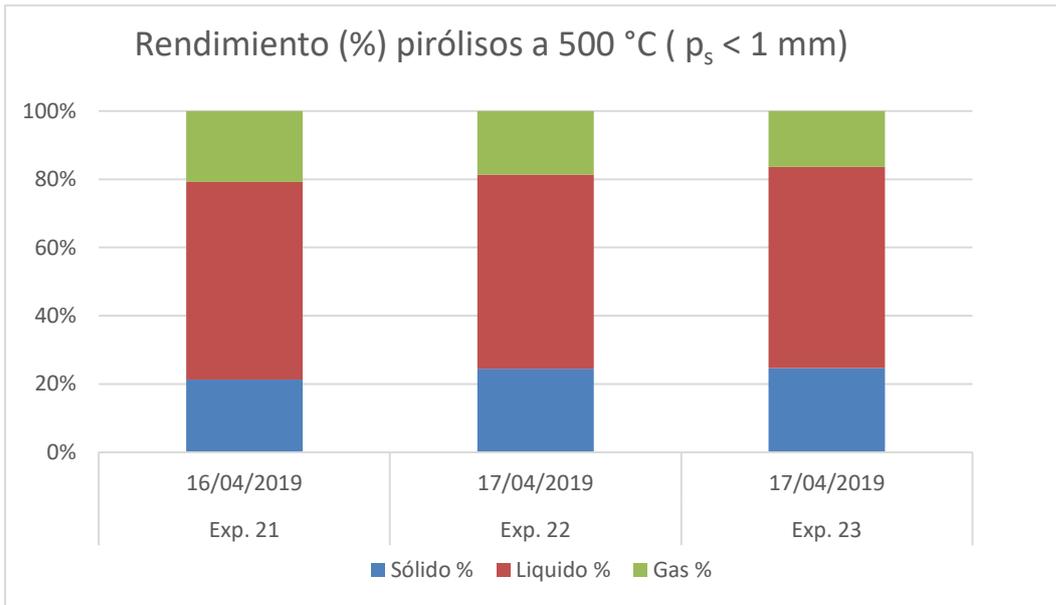
Tabla 8: Resultados fracciones de pirólisis a distintos tamaños de partícula a 400 C

T: 400 °C	Muestra entre 1 y 2 mm		Muestra menor de 1 mm	
	Media	Desviación	Media	Desviación
Sólido (%)	26,39	1,77	27,11	1,48
Líquido (%)	55,21	1,40	55,99	0,58
Gas (%)	18,40	3,04	16,89	0,95

Temperatura de 500 °C



Gráfica 7: Rendimiento obtenido en la pirólisis a 500 C con un tamaño de partícula entre 1 y 2 mm

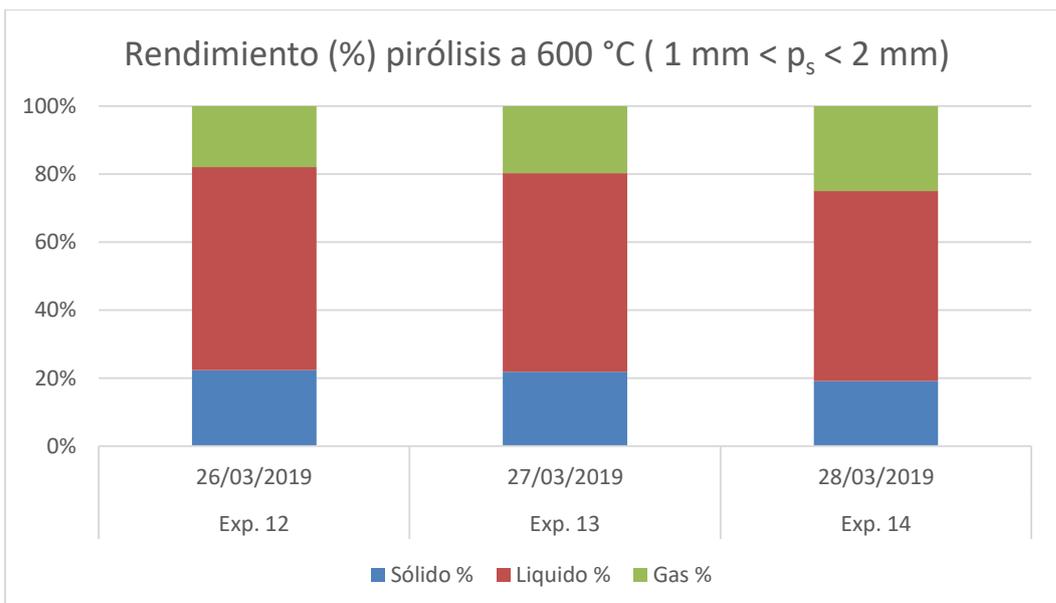


Gráfica 8: Rendimiento obtenido en la pirólisis a 500 C con un tamaño de partícula menor de 1 mm

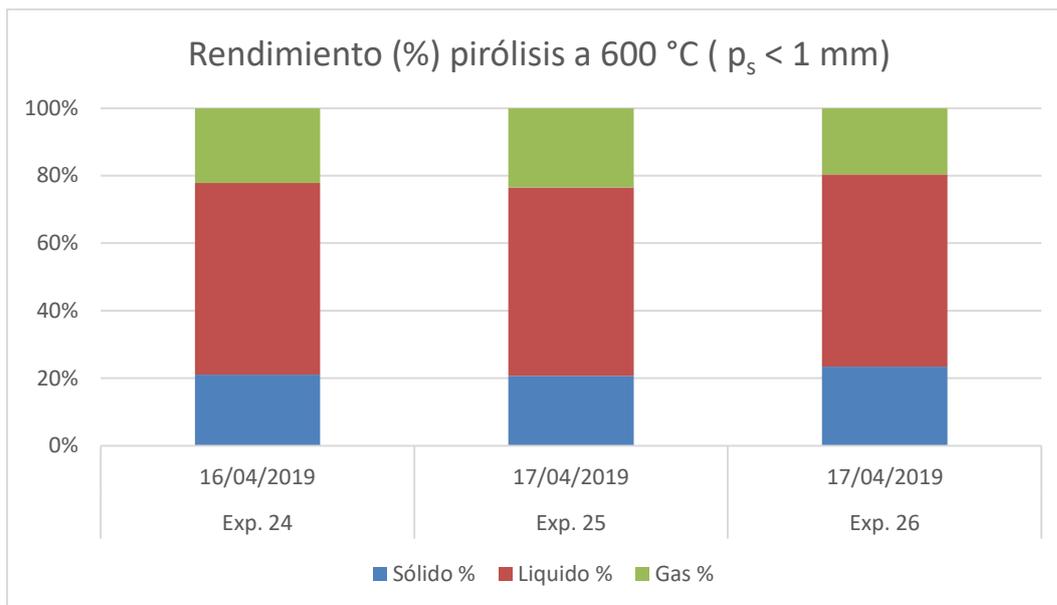
Tabla 9: Resultados fracciones de pirólisis a distintos tamaños de partícula a 500 C

T: 500 °C	Muestra entre 1 y 2 mm		Muestra menor de 1 mm	
	Media	Desviación	Media	Desviación
Sólido (%)	23,56	0,75	23,53	1,94
Líquido (%)	49,70	2,51	57,84	1,02
Gas (%)	26,75	2,16	18,63	2,17

Temperatura 600 °C



Gráfica 9: Rendimiento obtenido en la pirólisis a 600 C con un tamaño de partícula entre 1 y 2 mm



Gráfica 10: Rendimiento obtenido en la pirólisis a 600 C con un tamaño de partícula menor de 1 mm

Tabla 10: Resultados fracciones de pirólisis a distintos tamaños de partícula a 600 C

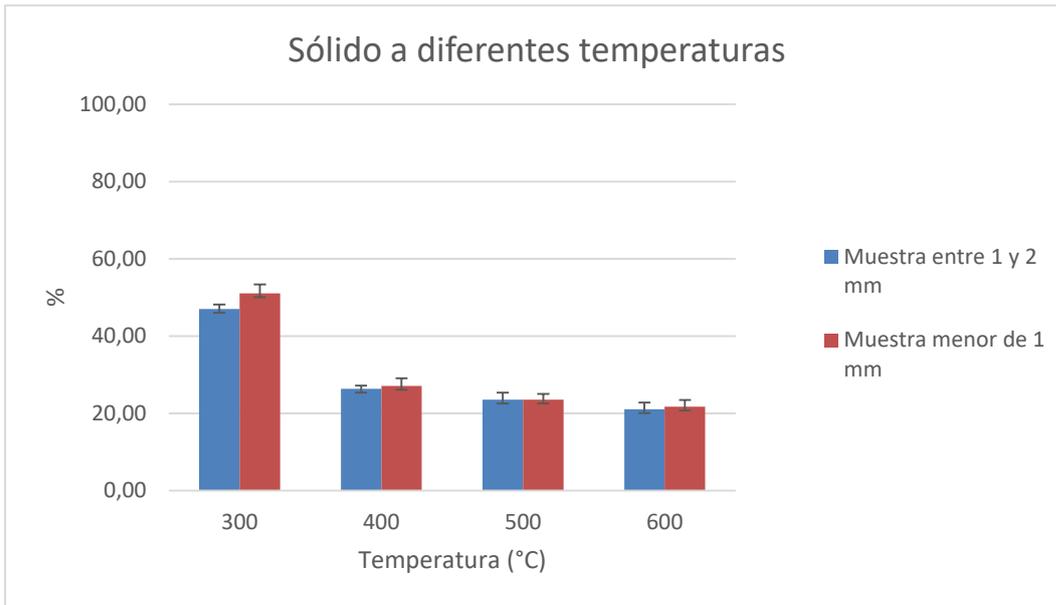
T: 600 °C	Muestra entre 1 y 2 mm		Muestra menor de 1 mm	
	Media	Desviación	Media	Desviación
Sólido (%)	21,09	1,74	21,70	1,74
Líquido (%)	58,03	1,94	56,54	1,94
Gas (%)	20,88	3,66	21,75	3,66

La comparación de los datos de las tablas, que indican los valores medios y desviación estándar de los experimentos realizados a cada temperatura con los dos tamaños de partícula ensayados, muestra que las diferencias observadas entran dentro del error experimental, por lo que se concluye que los tamaños de partícula ensayados no muestran diferencias significativas en la distribución de productos de pirólisis.

4.2.2. EVOLUCIÓN DE LAS FRACCIONES DE PIRÓLISIS CON LA Tª

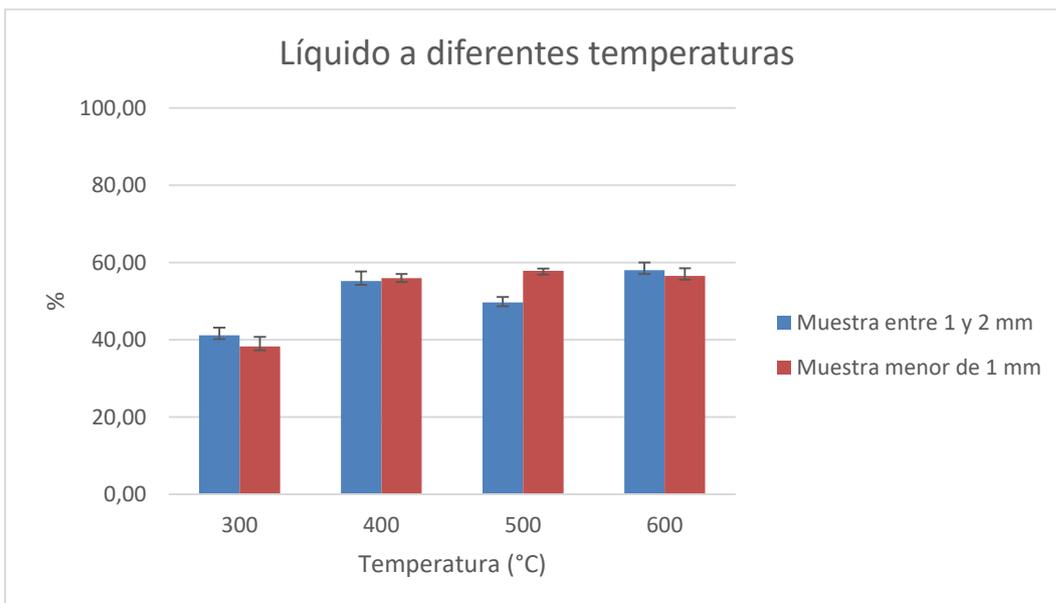
La Gráfica 12 presenta una comparativa de los valores medios del porcentaje de sólido obtenido en los diferentes experimentos de pirólisis a diferentes temperaturas.

La mayor cantidad de sólido se obtiene a la temperatura de 300 °C, es a la menor temperatura que se realizan los experimentos. Pero el tamaño de partícula no parece influir de forma clara en la cantidad que se obtiene, sin embargo como se ha dicho anteriormente la temperatura sí.



Gráfica 11: Comparación del porcentaje en sólido a diferentes temperaturas

En la Gráfica 13 se comparan los valores medios del porcentaje de fracción líquida obtenida a diferentes temperaturas de pirólisis. Como puede verse, no hay una tendencia clara en los valores obtenidos a los dos tamaños de partícula ensayados, y las diferencias entran dentro del rango de error experimental. Por lo que se concluye que no hay influencia del tamaño de partícula en los niveles ensayados.



Gráfica 12: Comparación del porcentaje en líquido a diferentes temperaturas

Sin embargo, se observa claramente que la mayor cantidad de líquido se obtiene a partir de los 400 °C, que se mantiene más o menos en torno a la misma cantidad hasta los 600 °C.

Las *Imágenes 5 y 6* muestran las dos materias primas empleadas y la evolución de la fracción sólida durante la pirólisis a las distintas temperaturas. La *Imagen 7* muestra la evolución de las fracciones líquidas obtenidas.

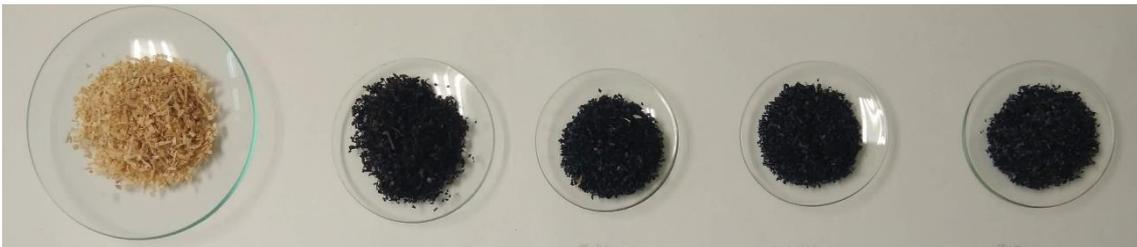


Imagen 5: Comparativa de la materia prima (serrín) y la fracción sólida obtenida a diferentes temperaturas de pirólisis (300, 400, 500 y 600 °C respectivamente) en un tamaño de partícula menor de 1 mm

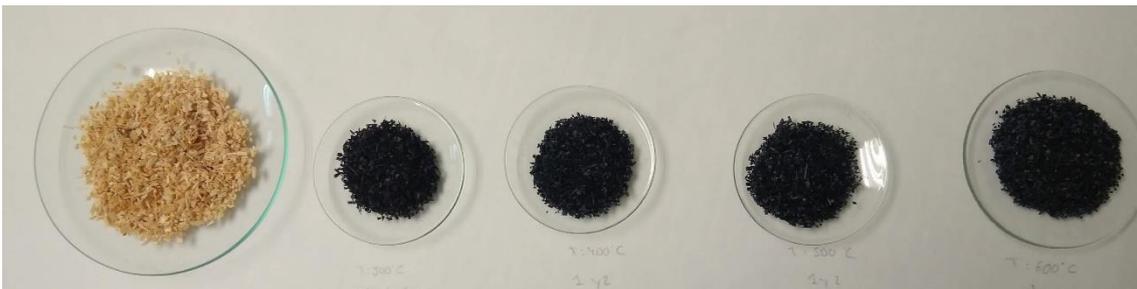


Imagen 6: Comparativa de la materia prima (serrín) y la fracción sólida obtenida a diferentes temperaturas de pirólisis (300, 400, 500 y 600 °C respectivamente) en un tamaño de partícula entre 1 y 2 mm

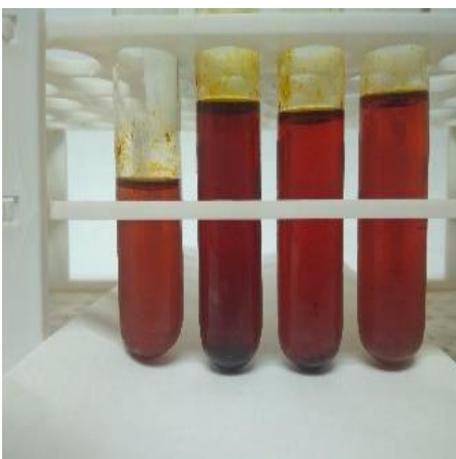


Imagen 7: Fracciones líquidas obtenidas a 300, 400, 500 y 600 °C respectivamente.

La cantidad de sólido y líquido son inversas ya que cuanto más sólido se obtiene menos líquido se genera. Esto se debe a que la fracción líquida (y gaseosa) se origina por rotura de cadenas de carbono del sólido. Pero no se produce de manera progresiva a medida que se aumenta la temperatura. A 600 °C el porcentaje de líquido está en torno a un 55%, pero el aumento más drástico se produce entre 300 y 400 °C, donde la fracción líquida pasa de 40% al 55% aproximadamente.

La *Tabla 11* muestra los valores medios de las fracciones sólida, líquida y gaseosa para los dos tamaños de partículas ensayados a las diferentes temperaturas.

Tabla 11: Rendimiento obtenido en la pirólisis de serrín con diferentes tamaños de partícula (ps)

T (°C)	SOLIDO (%)		LIQUIDO (%)		GAS (%)	
	ps < 1 mm	1 < ps < 2 mm	ps < 1 mm	1 < ps < 2 mm	ps < 1 mm	1 < ps < 2 mm
300	51,0	47,0	38,3	41,2	10,7	11,8
400	27,1	26,4	56,0	55,2	16,9	18,4
500	23,5	23,6	57,8	49,7	18,6	26,7
600	21,7	21,1	56,5	58,0	21,8	20,9

Los datos de la distribución de fracciones sólidas y gaseosas en el intervalo de 400 y 600 °C, en la que la fracción líquida es cada vez más constante, muestran un ligero aumento en la fracción gaseosa (del 17,7 al 21,4%) a expensas de la disminución de la fracción sólida (del 26,8 al 21,4%).

4.3. CARACTERIZACIÓN DE LA FRACCIÓN LÍQUIDA OBTENIDA

4.3.1. DETERMINACIÓN DEL PH

La determinación de pH se ha llevado a cabo mediante el pH-metro como se ha citado anteriormente en el apartado de metodología y los resultados obtenidos son los siguientes:

Tabla 12: Resultados de pH a diferentes temperaturas.

	Muestra menor de 2 mm	Muestra menor de 1 mm
Temperatura (°C)	pH	
300	2,3	2,4
400	2,4	2,4
500	2,4	2,4
600	2,4	2,4

Como se puede observar en la *Tabla 12* el pH es muy ácido, no encontrándose ninguna diferencia entre las distintas temperaturas. El pH es 2,4 independientemente del tamaño de partícula y la temperatura. Y coincide aproximadamente con el indicado en bibliografía para la fracción líquida conocida como vinagre de madera.

4.3.2. DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD

La tabla siguiente muestra los valores de densidad de las fracciones líquidas de pirólisis obtenidas a las diferentes temperaturas:

Tabla 13: Densidad de la fracción líquida obtenida a diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	ρ (g/mL)
300	0,865
400	0,883
500	0,852
600	0,891

Los valores obtenidos, muy por debajo de la unidad, indican una alta proporción de componentes orgánicos, con densidades menores a las del agua.

4.4. CARACTERIZACIÓN DE LA FRACCIÓN SÓLIDA OBTENIDA

4.4.1. CONTENIDO EN HUMEDAD

Los resultados de la fracción sólida obtenida en la pirólisis a diferentes temperaturas independientemente del tamaño de partícula se muestran en la tabla siguiente.

Tabla 14: Resultados en el ensayo de humedad en el producto a diferentes temperaturas.

	(%)		(%)
M _{ad1} 300 °C	2,41	\overline{M}_{ad} 300 °C	1,88
M _{ad2} 300 °C	1,35		
M _{ad3} 400 °C	3,48	\overline{M}_{ad} 400 °C	2,75
M _{ad4} 400 °C	2,01		
M _{ad5} 500 °C	2,43	\overline{M}_{ad} 500 °C	1,90
M _{ad6} 500 °C	1,38		
M _{ad7} 600 °C	3,42	\overline{M}_{ad} 600 °C	3,43
M _{ad8} 600 °C	3,44		

La humedad de los sólidos obtenidos tras la pirólisis es menor que la de la materia prima, oscilando entre el 1,35 y el 3,44%.

La variación que sufren los resultados puede deberse a la diferente humedad captada del ambiente, ya que el recipiente en el que se guardan los sólidos obtenidos no los conserva herméticamente.

4.4.2. CONTENIDO EN CENIZAS

Para los sólidos obtenidos tras la pirólisis, el contenido en cenizas se indica en la tabla siguiente:

Tabla 15: Resultados en el ensayo de contenido en cenizas en el producto a diferentes temperaturas

	(%)		(%)
A _{d1} 300 °C	0,37	\overline{A}_d 300 °C	0,36
A _{d2} 300 °C	0,36		
A _{d3} 400 °C	1,63	\overline{A}_d 400 °C	1,36
A _{d4} 400 °C	1,08		
A _{d5} 500 °C	1,55	\overline{A}_d 500 °C	1,51
A _{d6} 500 °C	1,47		
A _{d7} 600 °C	1,45	\overline{A}_d 600 °C	1,48
A _{d8} 600 °C	1,51		

El contenido en cenizas aumenta cuando se produce la pirólisis y al aumentar la temperatura hasta 500 °C en que se estabiliza. Al descomponerse la materia orgánica

más al aumentar la temperatura, la proporción del material no descompuesto (cenizas) va aumentando.

Tabla 16: Resumen de resultados obtenidos en humedad, volátiles y ceniza

Temperatura (°C)	Producto obtenido		
	\overline{M}_{ad} (%)	\overline{V}_d (%)	\overline{A}_d (%)
300	1,88	-	0,36
400	2,75	-	1,36
500	1,90	-	1,51
600	3,43	-	1,48

Como se muestra en la *Tabla 16* no se han podido obtener los datos de materia volátil con el producto obtenido de la pirólisis. Esto se debe que según la Norma ISO 18123:2015 el ajuste del crisol es fundamental para realizar el ensayo, así evita la entrada de oxígeno y con ello que el producto se inflame. Como los crisoles en relación a su tapa tenían cierta holgura se decidió no realizar el ensayo para así evitar cualquier riesgo.

4.4.3. ANÁLISIS ELEMENTAL Y PODER CALORÍFICO

La *Tabla 17* muestra los resultados del análisis elemental así como los valores calculados del poder calorífico superior (PCS) y poder calorífico inferior (PCI) en MJ / Kg para el serrín y la mezcla de fracciones sólidas obtenidas por pirólisis a 400 y 600 °C. Los valores de azufre encontrados están por debajo del límite de detección de la técnica.

Tabla 17: Análisis definitivo y valores caloríficos del serrín y sólidos pirolizados a 400 y 600 C

%	Serrín	Fracción solida 400 °C	Fracción solida 600 °C
C	45,16	75,44	84,05
H	6,29	3,55	2,13
N	0,05	0,11	0,10
S	< 0,03	< 0,03	< 0,03
O	33,02	12,49	4,43
PCS (MJ/kg)	18,39	28,38	30,7
PCI (MJ/kg)	17,02	27,6	30,23

Los valores del PCI son similares a los del PCS excepto que el agua producida en el proceso de combustión no se condensa y queda retenido como vapor. El PCI también se conoce como valor calorífico neto [14]. Los valores del PCS fueron obtenidos por cálculo utilizando la ecuación de Dulong como se muestra en la siguiente ecuación [15]:

$$HHV \left(\frac{MJ}{kg} \right) = \frac{338,2 \times C + 1442,8 \times (H - O/8)}{1000}$$

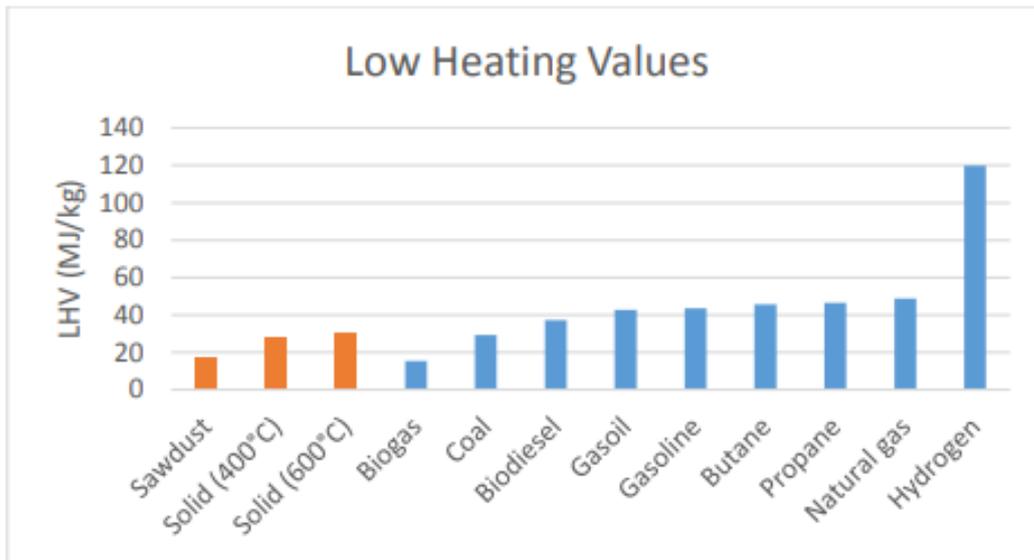
Los valores del PCI corresponden a [15]:

$$LHV \left(\frac{MJ}{kg} \right) = HHV - (0,218 \times H)$$

Los compuestos que componen la biomasa se rompen liberando sustancias volátiles cuando se someten a efectos térmicos. Un aumento de la temperatura refuerza este fenómeno, lo que explica el aumento de contenido de carbono en las fracciones sólidas, que va desde el 75,44% obtenido a 400°C hasta el 84,05% obtenido a 600 °C [16].

Asimismo, el poder calorífico de la fracción sólida aumenta con la temperatura de pirólisis, pasando de 27,6 MJ / kg en la fracción sólida obtenida a 400 °C a 30,23 MJ / kg en la obtenida a 600 °C.

Los valores del PCI calculados se compararon con los obtenidos en otros combustibles [17] y se han representado en la *Gráfica 3*. Como se observa, aunque los combustibles líquidos o gaseosos más comunes tienen mayor poder calorífico, el poder calorífico del serrín aumenta del 48% al 62% con respecto al serrín original entre 400 y 600 ° C en los sólidos pirolizados, lo que permite que alcancen el valor promedio descrito para el carbón (29,15 MJ / kg). Valores cercanos a 30 MJ / kg son comunes para algunos carbones bituminosos, estando entre 12 y 21 MJ / kg habitualmente el de la madera [18].



Gráfica 13: Comparación de los valores obtenidos de LHV obtenidos con otros combustibles

5. CONCLUSIONES

En este trabajo se llevan a cabo experimentos de pirólisis convencional entre 300 y 600°C, buscando llevar a cabo una valorización integral del serrín mediante la obtención de una fracción líquida que pueda servir como tratamiento de la madera frente agentes patógenos que la atacan y una fracción sólida que tenga un aprovechamiento energético.

Se han podido sacar las siguientes conclusiones:

- La mayor cantidad de líquido de pirólisis se obtiene en el intervalo de temperaturas de 400 a 600 °C, con una fracción en peso de aproximadamente el 55 %.
- No se encuentra influencia del tamaño de partícula en el rendimiento de las fracciones de pirólisis para los tamaños de serrín menores de 2 mm estudiados.
- A pesar de que el líquido obtenido es de color parduzco, se trata de una mezcla acuosa heterogénea con valores de pH muy ácidos (entre 2,3 y 2,4 en todas las fracciones) y densidades menores de la unidad (entre 0,852 y 0,891 g/ml).

- A través de los resultados del TG-MS se identifican como compuestos posibles emitidos en la pirólisis el ácido fórmico, etanol, formaldehído, acetona, ácido acético, furano, cetonas cíclicas y CO₂, con valores máximos de emisión cercanos a 370°.
- Otros compuestos como el benceno y gases como el metano, el hidrógeno o el acetileno se producen a temperaturas más altas, por encima de 500 °C.
- Los ácidos orgánicos de la fracción líquida y la compleja composición encontrada serían los responsables de la acción de conservación de la madera.
- El poder calorífico encontrado para la fracción sólida aumenta hasta en un 62% el del serrín inicial, alcanzando valores característicos del carbón bituminoso, que justifican su uso para valorización energética.
- El uso de la fracción líquida como conservante en la madera necesitará un estudio de dosis y del cambio de aspecto de la madera (teñido).
- Se considera que el rendimiento de líquido de pirólisis es muy alto, ya que por cada tonelada de serrín se obtendrían aproximadamente 628 litros entre los 400 y 600 °C.

6. BIBLIOGRAFÍA

[1] Llano, T. Developments in a sulphite pulping process for the valorisation of its carbohydrate resources within the biorefinery concept. Tesis doctoral UC (2016). doi: 10.13140/RG.2.1.1569.7685.

[2] Cruz Diego L., Caracterización y primeros ensayos de pirólisis de ligninas del proceso al sulfito, Trabajo Fin de Grado, UC (2018).

[3] Gobierno de España, Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/prevencion-y-gestion-residuos/flujos/domesticos/gestion/sistema-tratamiento/Pirólisis.aspx>

(Consultado el 1 de abril de 2020).

[4] Pérez, L. Valorización de residuos biomásicos de poda forestal en energía y medio ambiente, Trabajo Fin de Máster, Universidad de Oviedo (Julio 2016).

[5] D.J. Nowakowski, A. V. Bridgwater, D.C. Elliott, D. Meier, P. de Wild, Lignin fast pyrolysis: Results from an international collaboration, J. Anal. Appl. Pyrolysis. 88 (2010) 53–72. doi: 10.1016/j.jaap.2010.02.009.

[6] Caballero J.A., Font R., Marcilla A., Comparative study of the pyrolysis of almond shells and their fractions, holocellulose and lignin. Product yields and kinetics. Thermochimica Acta 276, 57-77. (1996)

[7] Morf P., Hasler P., Nussbaumer T., Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of Wood chips. Fuel 81(7), 843-853 (2002).

[8] Pedraja Santiago, A. Combustión, gasificación y pirólisis de lignosulfonato de calcio mediante TG-DSC-MS, Proyecto Fin de Carrera, UC (2016).

- [9] Saccarello, M. V., La madera. De su conocimiento a su conservación. Contribución de B. Borgioli. Bolivia: Gente Común. (2010). ISBN: 978-99954-751-9-9.
- [10] Cuesta Astorga E., Valorización de serrín mediante pirólisis: obtención de vinagre de madera. Trabajo Fin de Grado, UC (2019).
- [11] BRANDT, A.; GRÄSVIK, J.; HALLETT, J. P.; WELTON, T. Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. Green chemistry, 15, pp. 550-583. ISSN: 1463-9262 (2013). Disponible en: <https://doi.org/10.1039/C2GC36364J>
- [12] Abengoa, La energía del cambio. Disponible en: <http://www.laenergiadelcambio.com/estructura-funcion-lignina/> (Consultado el 1 de abril de 2020).
- [13] Grosei, I. Caracterización térmica de caucho SBS y materiales compuestos mediante TG-DSC-MS. Trabajo Fin de Grado, UC (2019).
- [14] Wanignon F, Van de Steene L, Kamenan K, Siaka T. Prediction of pyrolysis oils higher heating value with gas chromatography–mass spectrometry. Fuel 96:141-145. (2012)
- [15] Abnisa F, Daud WMAW, Sahu JN. Utilization possibilities of palm shell as a source of biomassenergy in Malaysia by producing bio-oil in pyrolysis process. Biomass and Bioenergy 35:1863- 1872. (2011)
- [16] Urien A. Obtaining Biochars and Biofuels by Residual Biomass Pyrolysis. (2013) http://digital.csic.es/bitstream/10261/80225/1/BIOCARBONES_CENIM_CSIC.pdf
- [17] Aigner I, Pfeifer C, Hofbauer H. Co-gasification of coal and wood in a dual fluidized bed gasifier. Fuel 90:2404-2412 (2011)

[18] Velázquez Martí B. Aprovechamiento de la biomasa para uso energético. ISBN:978-84-9048-675-7. (2018)

ANEXOS

Tabla 18: Distribución de tamaño de partícula

Diámetro tamiz (mm)	Diámetro medio (mm)	Peso	fm	rechazos	cernidos	%
2,00	2,00					
1,00	1,50	94,86	0,29	0,29	0,71	28,62
0,63	0,82	105,81	0,32	0,61	0,39	31,92
0,30	0,47	52,27	0,16	0,76	0,24	15,77
0	0,15	78,52	0,24	1	0	23,69
		331,46				

Tabla 19: Experimentos de pirólisis a 300 °C con un tamaño de muestra menor de 1 mm

Tamaño de la muestra menor de 1 mm				
T: 300 °C	Pirólisis	Sólido %	Líquido %	Gas %
Exp. 15	03/04/2019	49,76	40,75	9,49
Exp. 16	04/04/2019	49,67	38,32	12,01
Exp. 17	05/04/2019	53,72	35,74	10,54
	Media	51,05	38,27	10,68

Tabla 20: Experimentos de pirólisis a 300 °C con un tamaño de muestra entre 1 y 2 mm

Tamaño de la muestra entre 1 y 2 mm				
T: 300 C	Pirólisis	Sólido %	Líquido %	Gas %
Exp. 3	06/03/2019	47,67	38,97	13,36
Exp. 4	07/03/2019	47,67	41,67	10,67
Exp. 5	08/03/2019	45,67	42,84	11,49
	Media	47,00	41,16	11,84

Tabla 21: Experimentos de pirólisis a 400 °C con un tamaño de muestra menor de 1 mm

Tamaño de la muestra menor de 1 mm				
T: 400 °C	Pirólisis	Sólido %	Líquido %	Gas %
Exp. 18	10/04/2019	25,41	56,64	17,95
Exp. 19	11/04/2019	28,05	55,83	16,12
Exp. 20	12/04/2019	27,88	55,52	16,60
	Media	27,11	55,99	16,89

Tabla 22: Experimentos de pirólisis a 400 °C con un tamaño de muestra entre 1 y 2 mm

Tamaño de la muestra entre 1 y 2 mm				
T: 400 C	Pirólisis	Sólido %	Líquido %	Gas %
Exp. 6	13/03/2019	24,50	53,62	21,88
Exp. 7	13/03/2019	26,67	56,26	17,07
Exp. 8	14/03/2019	28,00	55,74	16,26
	Media	26,39	55,21	18,40

Tabla 23: Experimentos de pirólisis a 500 °C con un tamaño de muestra menor de 1 mm

Tamaño de la muestra menor de 1 mm				
T: 500 °C	Pirólisis	Sólido %	Líquido %	Gas %
Exp. 21	16/04/2019	21,30	57,94	20,77
Exp. 22	17/04/2019	24,54	56,78	18,68
Exp. 23	17/04/2019	24,75	58,82	16,43
	Media	23,53	57,84	18,63

Tabla 24: Experimentos de pirólisis a 500 °C con un tamaño de muestra entre 1 y 2 mm

Tamaño de la muestra entre 1 y 2 mm				
T: 500 C	Pirólisis	Sólido %	Líquido %	Gas %
Exp. 9	06/03/2019	22,83	52,42	24,75
Exp. 10	07/03/2019	24,33	49,21	26,46
Exp. 11	08/03/2019	23,50	47,47	29,03
	Media	23,56	49,70	26,75

Tabla 25: Experimentos de pirólisis a 600 °C con un tamaño de muestra menor de 1 mm

Tamaño de la muestra menor de 1 mm				
T: 600 °C	Pirólisis	Sólido %	Líquido %	Gas %
Exp. 24	16/04/2019	21,04	56,82	22,15
Exp. 25	17/04/2019	20,67	55,82	23,52
Exp. 26	17/04/2019	23,41	56,99	19,60
	Media	21,70	56,54	21,75

Tabla 26: Experimentos de pirólisis a 600 °C con un tamaño de muestra entre 1 y 2 mm

Tamaño de la muestra entre 1 y 2 mm				
T: 600 °C	Pirólisis	Sólido %	Líquido %	Gas %
Exp. 12	26/03/2019	22,33	59,73	17,93
Exp. 13	27/03/2019	21,83	58,44	19,72
Exp. 14	28/03/2019	19,10	55,92	24,98
	Media	21,09	58,03	20,88

Tabla 27: Determinación de la densidad a diferentes temperaturas de la fracción de líquido obtenido

Temperatura (°C)	Masa (g)	Volumen (mL)
300	4,325	5
400	4,415	5
500	4,26	5
600	4,455	5

Tabla 28: Determinación de contenido de humedad de la materia prima (serrín)

Masa del plato vacío después del acondicionamiento (g)		Masa del plato y porción de ensayo antes del secado (g)		Masa del plato y porción de ensayo después del secado (g)	
Muestra 1	35,522	Muestra 1	36,525	Muestra 1	36,452
Muestra 2	54,6466	Muestra 2	55,6545	Muestra 2	55,5841
Muestra 3	31,3168	Muestra 3	32,3218	Muestra 3	32,2496

Tabla 29: Determinación del contenido de materia volátil en la materia prima (serrín)

Masa del crisol con tapa después del acondicionamiento (g)		Masa del crisol, tapa y porción de ensayo antes del secado (g)		Masa del crisol con tapa y residuo después del calentamiento(g)	
Muestra 4	34,3982	Muestra 4	35,4014	Muestra 4	34,5676
Muestra 5	49,9743	Muestra 5	50,983	Muestra 5	50,0931
Muestra 6	50,4459	Muestra 6	51,452	Muestra 6	50,5548

Tabla 30: Determinación del contenido de cenizas de la materia prima (serrín)

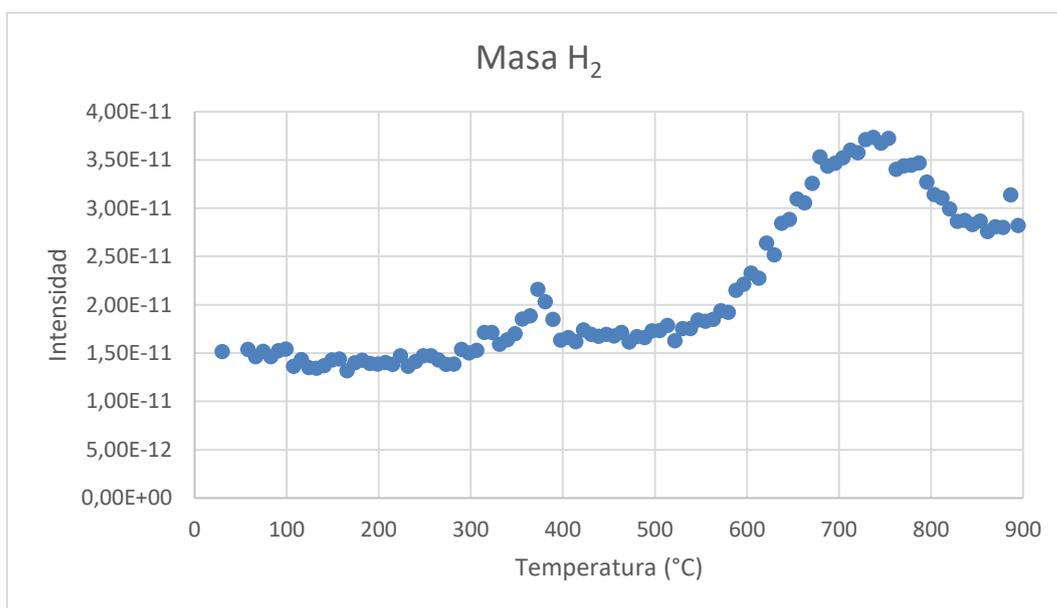
Masa del plato vacío después del acondicionamiento (g)		Masa del plato más la porción de ensayo después del acondicionamiento (g)		Masa del plato más la ceniza (g)	
Muestra 7	35,5208	Muestra 1	36,4387	Muestra 1	35,5235
Muestra 8	54,6455	Muestra 2	55,5636	Muestra 2	54,6476
Muestra 9	31,3152	Muestra 3	32,2326	Muestra 3	31,317

Tabla 31: Determinación del contenido de humedad en la fracción sólida obtenida a diferentes temperaturas

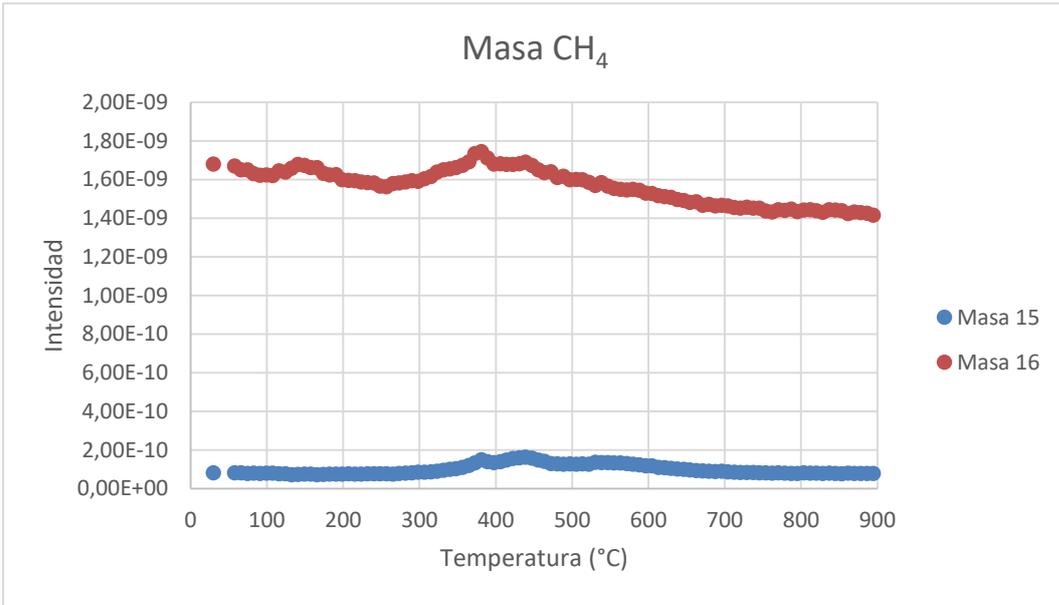
Masa del plato vacío después del acondicionamiento (g)		Masa del plato y porción de ensayo antes del secado (g)		Masa del plato y porción de ensayo después del secado (g)	
Muestra 1 (300 C)	54,6485	Muestra 1 (300 C)	55,6435	Muestra 1 (300 C)	55,6195
Muestra 2 (300 C)	35,5235	Muestra 2 (300 C)	36,522	Muestra 2 (300 C)	36,5085
Muestra 3 (400 C)	31,3164	Muestra 3 (400 C)	32,3168	Muestra 3 (400 C)	32,282
Muestra 4 (400 C)	31,4401	Muestra 4 (400 C)	32,4438	Muestra 4 (400 C)	32,4236
Muestra 5 (500 C)	54,6463	Muestra 5 (500 C)	55,6519	Muestra 5 (500 C)	55,6275
Muestra 6 (500 C)	35,2124	Muestra 6 (500 C)	36,5234	Muestra 6 (500 C)	36,5053
Muestra 7 (600 C)	31,3296	Muestra 7 (600 C)	32,3342	Muestra 7 (600 C)	32,2998
Muestra 8 (600 C)	31,439	Muestra 8 (600 C)	32,447	Muestra 8 (600 C)	32,4123

Tabla 32: Determinación del contenido en cenizas de la fracción de la fracción sólida obtenida

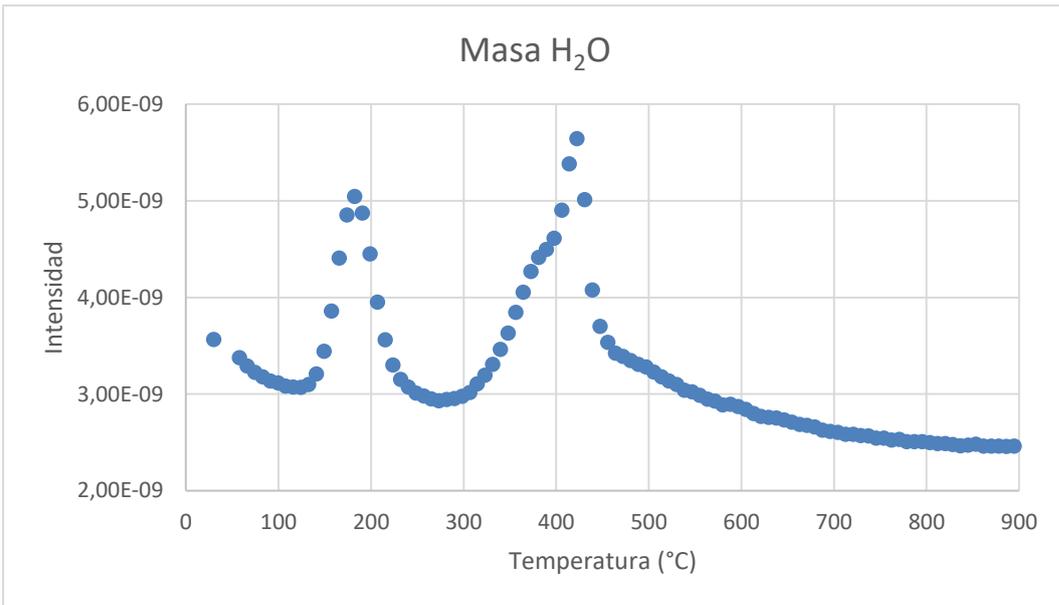
Masa del plato vacío después del acondicionamiento (g)		Masa del plato más la porción de ensayo después del acondicionamiento (g)		Masa del plato más la ceniza (g)	
Muestra 1 (300 C)	54,6485	Muestra 1 (300 C)	55,6435	Muestra 1 (300 C)	54,6521
Muestra 2 (300 C)	35,5235	Muestra 2 (300 C)	36,522	Muestra 2 (300 C)	35,527
Muestra 3 (400 C)	31,3164	Muestra 3 (400 C)	32,3168	Muestra 3 (400 C)	31,3418
Muestra 4 (400 C)	31,4401	Muestra 4 (400 C)	32,4438	Muestra 4 (400 C)	31,4507
Muestra 5 (500 C)	54,6463	Muestra 5 (500 C)	55,6519	Muestra 5 (500 C)	54,6615
Muestra 6 (500 C)	35,5224	Muestra 6 (500 C)	36,5234	Muestra 6 (500 C)	35,5369
Muestra 7 (600 C)	31,3296	Muestra 7 (600 C)	32,3342	Muestra 7 (600 C)	31,3311
Muestra 8 (600 C)	31,439	Muestra 8 (600 C)	32,447	Muestra 8 (600 C)	31,4537



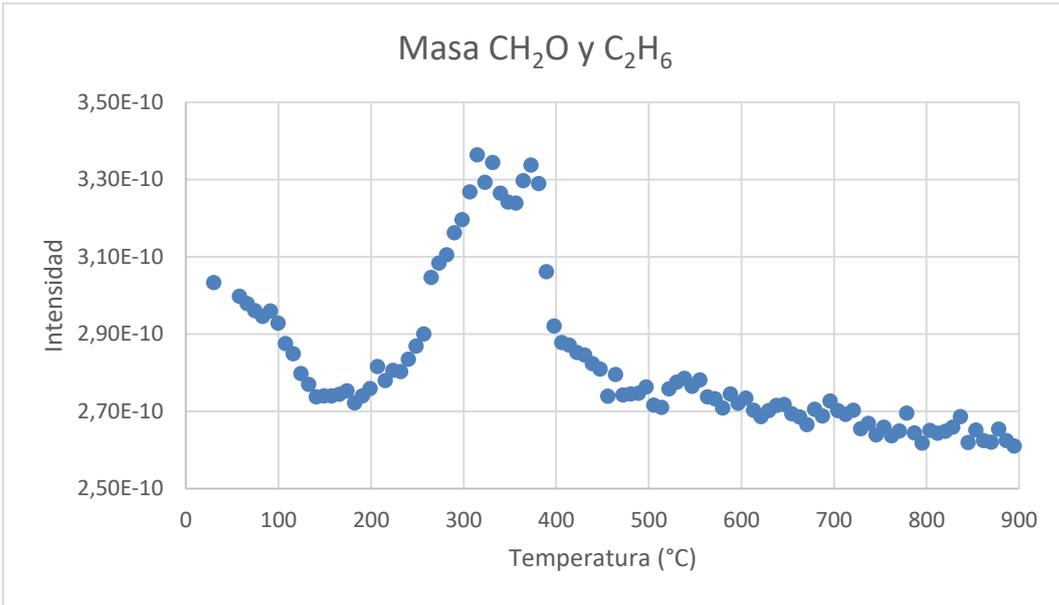
Gráfica 14: Representación de la intensidad frente al tiempo de la masa 2 (hidrógeno)



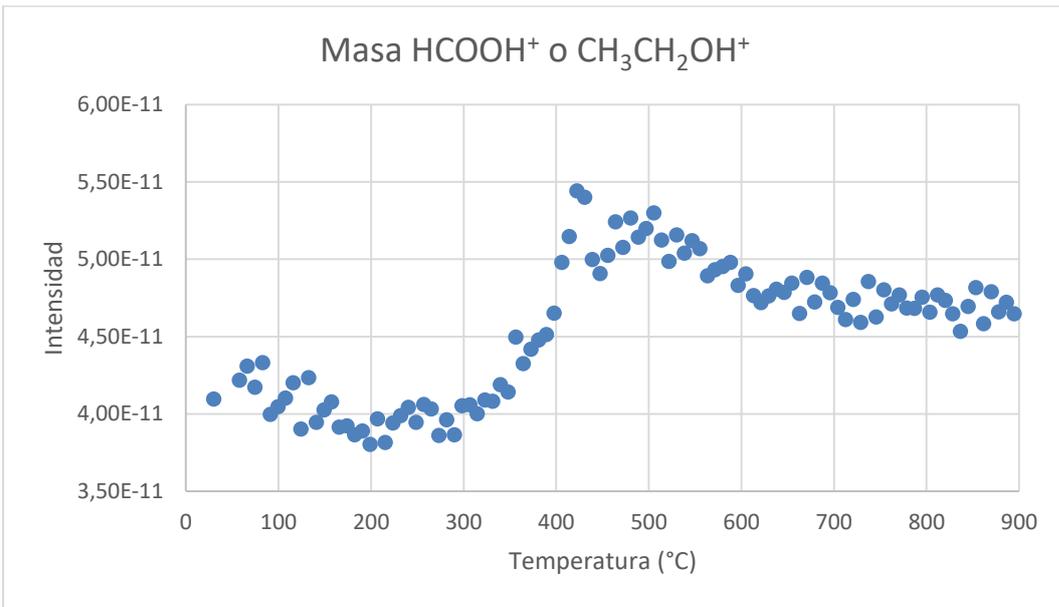
Gráfica 15: Representación de la intensidad frente al tiempo de la masa 15 y 16 (metano)



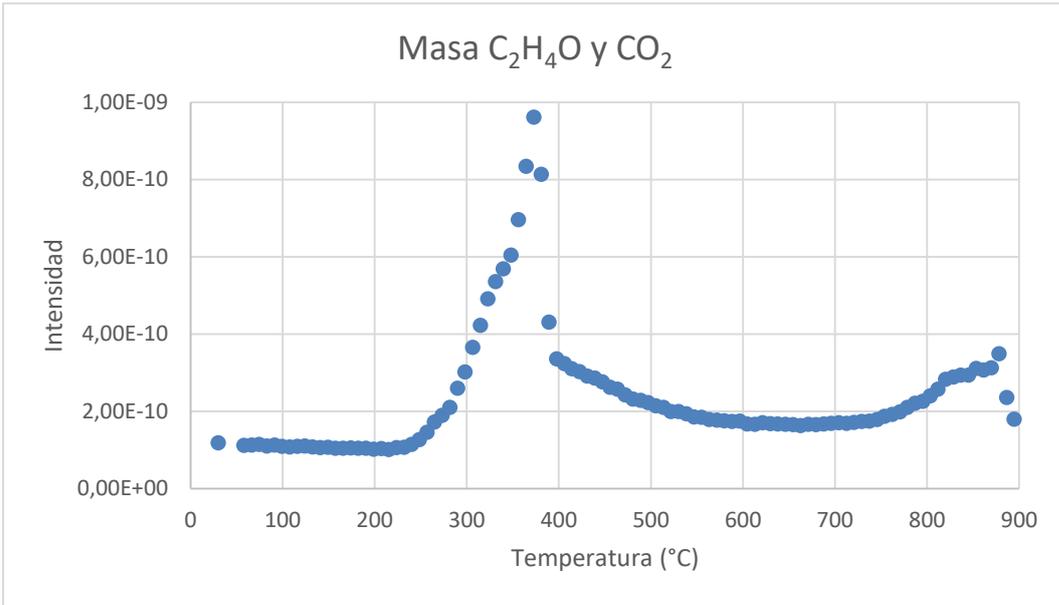
Gráfica 16: Representación de la intensidad frente al tiempo de la masa 18 (agua)



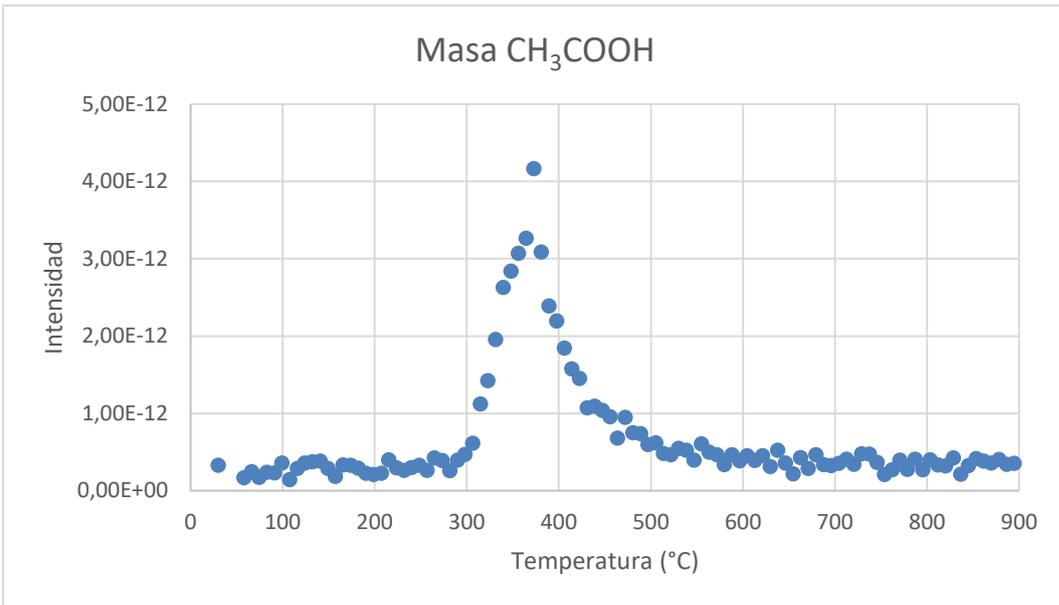
Gráfica 17: Representación de la intensidad frente al tiempo de la masa 30 (formaldehído y etano)



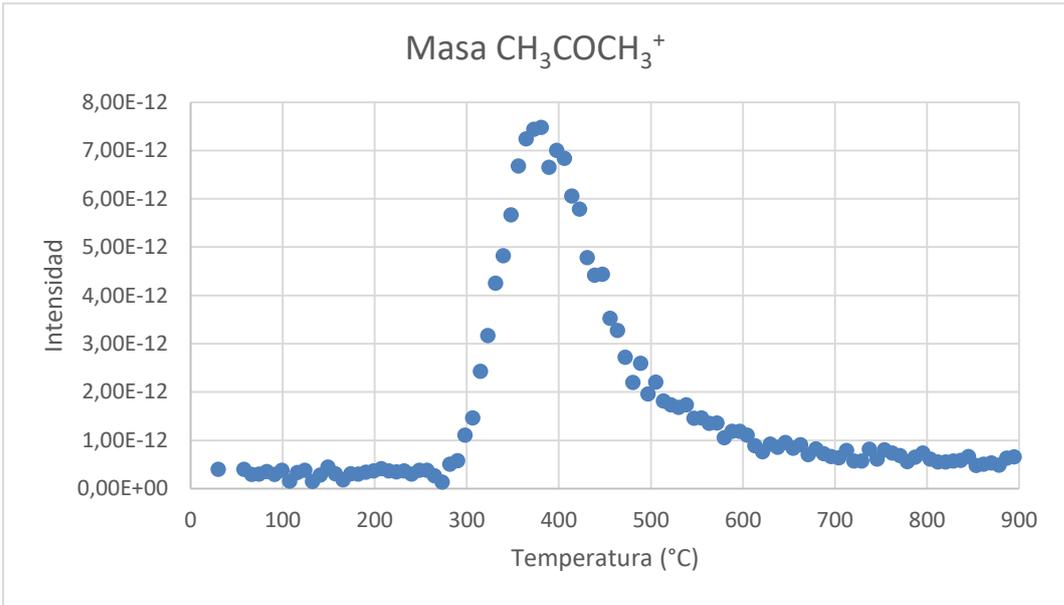
Gráfica 18: Representación de la intensidad frente al tiempo de la masa 46 (ácido fórmico)



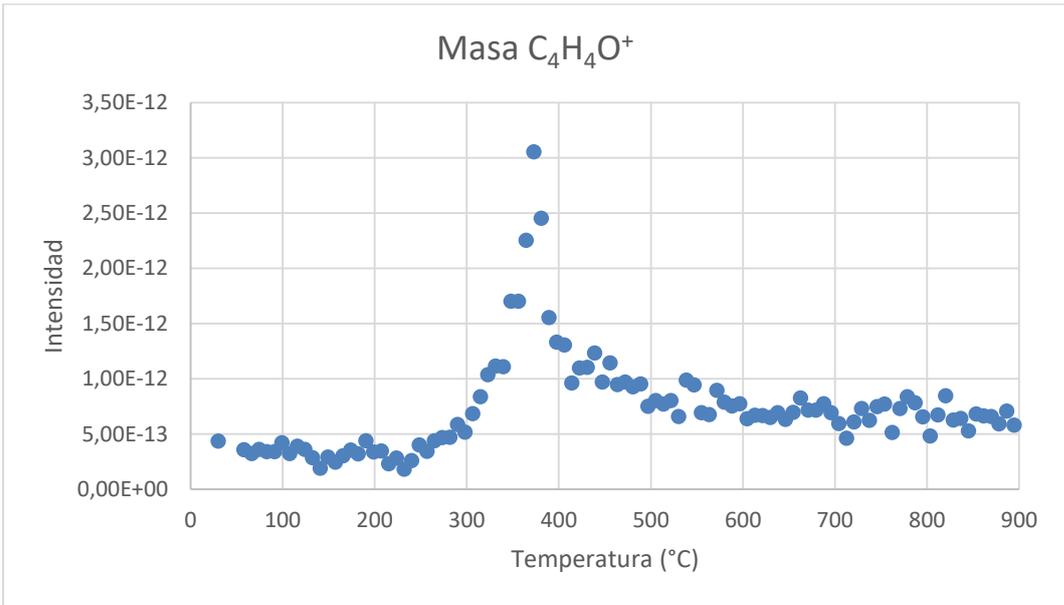
Gráfica 19: Representación de la intensidad frente al tiempo de la masa 44 (acetaldehído y dióxido de carbono)



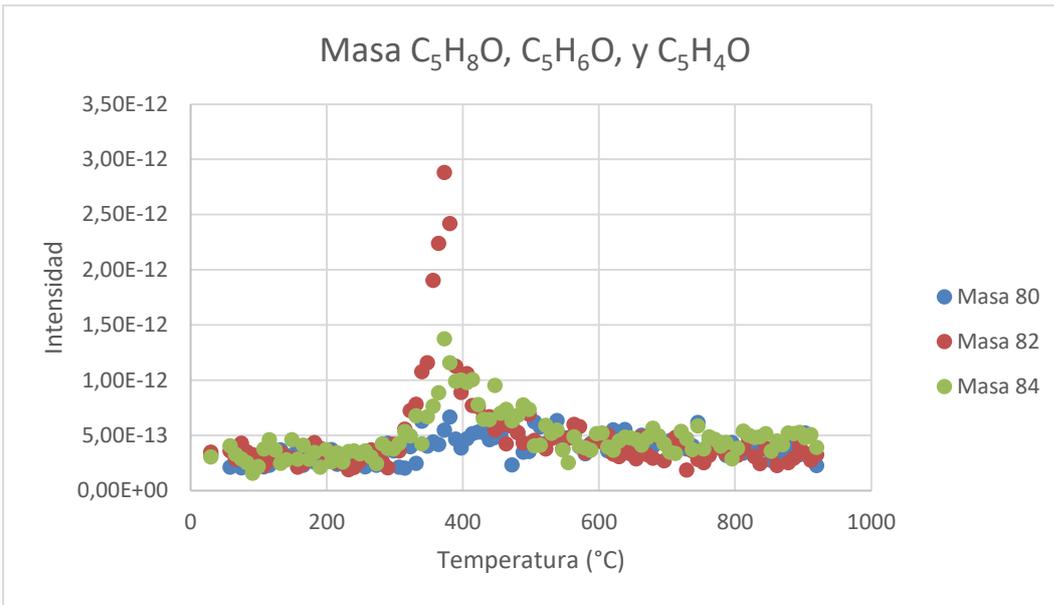
Gráfica 20: Representación de la intensidad frente al tiempo de la masa 60 (ácido acético)



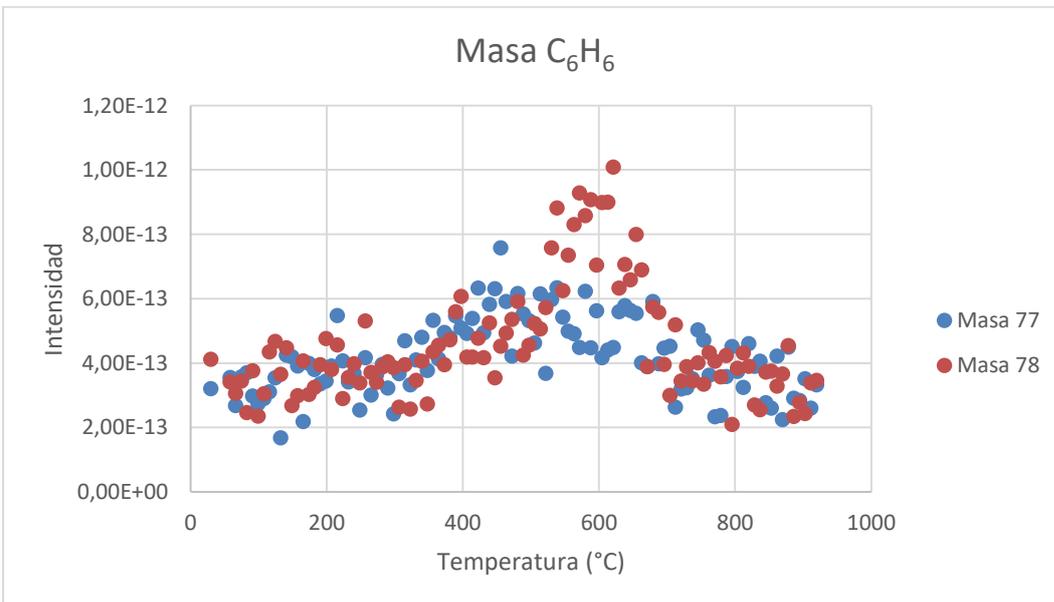
Gráfica 21: Representación de la intensidad frente al tiempo de la masa 58 (acetona)



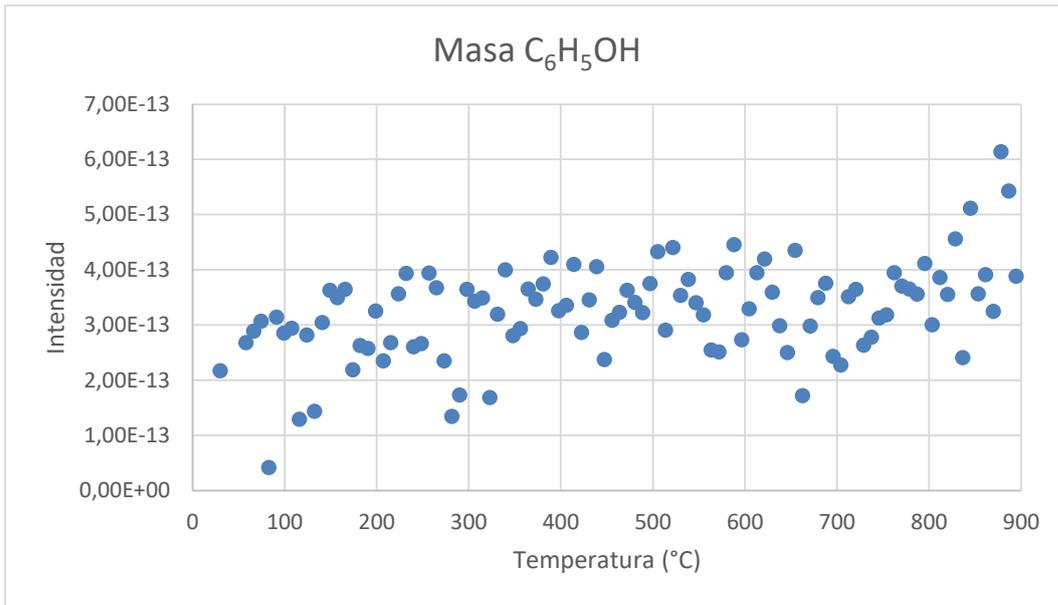
Gráfica 22: Representación de la intensidad frente al tiempo de la masa 68 (furano)



Gráfica 23: Representación de la intensidad frente al tiempo de la masa 80, 82 y 84 (ciclopentanona y ciclopentenonas)



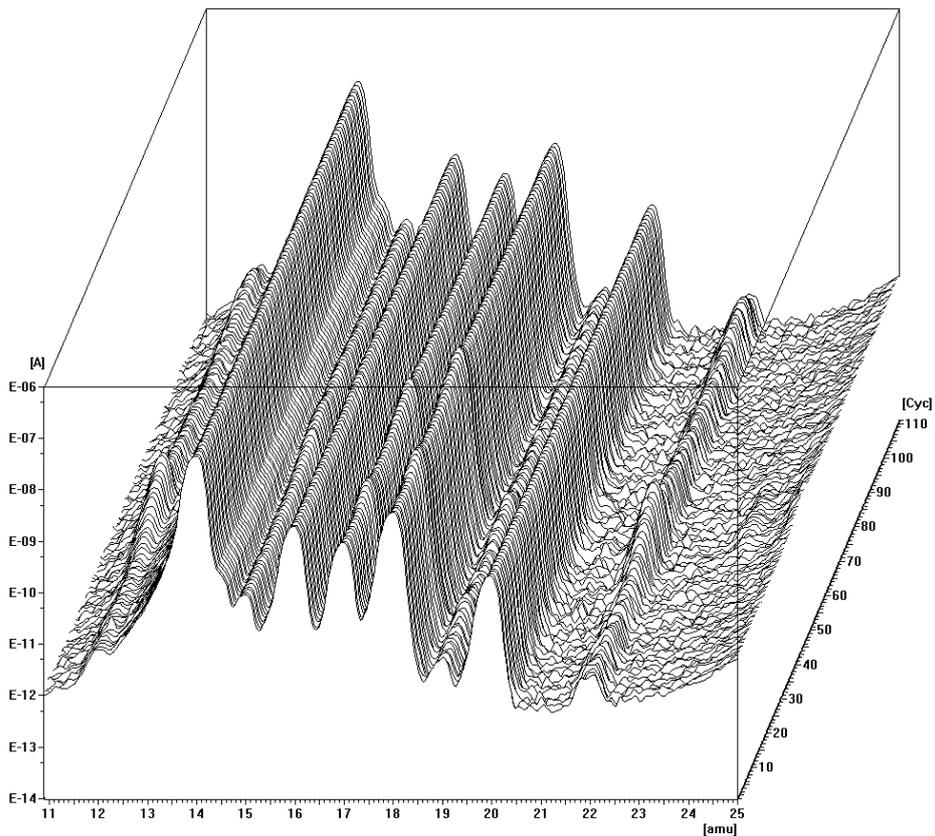
Gráfica 24: Representación de la intensidad frente al tiempo de la masa 77 y 78 (benceno)



Gráfica 25: Representación de la intensidad frente al tiempo de la masa 94 (fenol)

[D1] Display Saved Values < serrin menor 1mm marina.josef10⁰ ml 50 ml.mi n2hasta900.sac >
 File Display Select Setup Function Special Info

Scan #1



Gráfica 26: Gráfica tridimensional TG-MS (intensidad-masa-temperatura)