



UNIVERSIDAD
DE LA REPUBLICA
URUGUAY



Aprovechamiento energético de rastros en Uruguay

Gabriel Pena Vergara

Programa de Posgrado en Ingeniería de la Energía
Facultad de Ingeniería
Universidad de la República

Montevideo – Uruguay
Noviembre de 2021



UNIVERSIDAD
DE LA REPUBLICA
URUGUAY



Aprovechamiento energético de rastros en Uruguay

Gabriel Pena Vergara

Tesis de Doctorado presentada al Programa de Posgrado en Ingeniería de la Energía, Facultad de Ingeniería de la Universidad de la República, como parte de los requisitos necesarios para la obtención del título de Doctor en Ingeniería de la Energía.

Director:

Dr.Ing. Prof. Pedro Curto

Director académico:

Dr.Ing. Prof. Pedro Curto

Montevideo – Uruguay

Noviembre de 2021

Pena Vergara, Gabriel

Aprovechamiento energético de rastrojos en Uruguay / Gabriel Pena Vergara. - Montevideo: Universidad de la República, Facultad de Ingeniería, 2021.

XXIII, 242 p.: il.; 29, 7cm.

Director:

Pedro Curto

Director académico:

Pedro Curto

Tesis de Doctorado – Universidad de la República, Programa en Ingeniería de la Energía, 2021.

Referencias bibliográficas: p. 207 – 228.

1. Combustión, 2. Rastrojos, 3. Caracterización, 4. Cenizas, 5. ACV. I. Curto, Pedro, . II. Universidad de la República, Programa de Posgrado en Ingeniería de la Energía. III. Título.

INTEGRANTES DEL TRIBUNAL DE DEFENSA DE TESIS

Dr. Prof. Gustavo Sánchez

Dr. Prof. Andrés Cuña

Dr. Prof. Joselaine Cáceres

Dr. Prof. Silvia Nebra

Dr. Prof. Yesid Rueda

Montevideo – Uruguay
Noviembre de 2021

Le dedico este trabajo a mi
madre, símbolo de amor,
esfuerzo y perseverancia.

Agradecimientos

En primer lugar quisiera agradecer a Pedro Curto, tutor, jefe y por sobre todo amigo, quien me ha guiado en este largo camino dedicándole una inmensa cantidad de horas y esfuerzo.

A todos los que colaboraron con los análisis y en el procesamiento de los resultados. Lidio Braga (IIMPI-Fing), Germán Navarrete (IIMPI-Fing), Laidy Hernandez (CUT), Alvaro Durante, Mauricio Rodriguez (CURE), Leopoldo Suescun (FQ), Noel Cabrera (IIQ-Fing), Enrique Dalchiele (IFFI-Fing), Gustavo Sanchez (IQ-Fing) y Waldir Bizzo (Unicamp).

A Guillermo Siri, Carlos Mantero y Federico Ernst por el asesoramiento que me brindaron en el área agrícola/forestal.

A Antonio España y al resto del equipo del CEPIMA-UPC por darme la oportunidad de trabajar con ellos en el ACV.

A Federico Favre, Pedro Curto, Pedro Galione y Gabriel Pisciotano, referentes del IIMPI, quienes me han impulsado a continuar los estudios de posgrado.

A mis compañeros del IIMPI por compartir el día a día.

A mis padres, Adriana Vergara y Pedro Pena, quienes siempre me apoyan en mis decisiones y me incentivaron a estudiar.

A mis hermanos, cuñadas, suegros y amigos por el apoyo y por estar siempre presentes.

A mi hija, Maite, porque todos los días aprendo con ella y su compañía me llena de felicidad.

Por último a mi compañera de vida, Inés Carriquiry, quien no me deja bajar los brazos, con su amor, ideas, proyectos y entusiasmo enriquece mi vida y la de todo el entorno.

*Dentro de algunas décadas, la
relación entre el ambiente, los
recursos y los conflictos será tan
obvia como la conexión que
vemos ahora entre derechos
humanos, democracia y paz.*

Wangari Maathai

RESUMEN

La matriz energética de Uruguay ha experimentado grandes cambios desde 2007, incrementando las fuentes renovables. En este escenario, la biomasa leñosa ha sido tradicionalmente uno de los principales combustibles utilizados para satisfacer demandas de calor en el sector industrial, residencial y comercial (para generación de vapor, cogeneración, calor directo, etc). Bajo la premisa de sustituir (parcialmente) la forestación y el posterior consumo de leña como combustible por biomasa residuales, en esta tesis se estudia la capacidad de los residuos agrícolas (generados por cultivos de grano) para ser utilizados como fuente de energía. Los rastrojos que son generados en mayor cantidad corresponden a los cultivos de arroz, cebada, maíz, soja, sorgo y trigo. El potencial energético de estas biomasa, contemplando que una fracción de las mismas debe permanecer en el campo, es ampliamente suficiente para satisfacer la demanda de leña nacional. Donde los rastrojos de soja, trigo y arroz son los de mayor relevancia. A partir de la caracterización de las biomasa como combustible, se identifican las diferencias de los rastrojos respecto a la biomasa tradicional (eucalipto), dentro de las cuales se destaca la cantidad y calidad de las cenizas que se generan al quemarlos. Estas cenizas, generadas en mayor cantidad (por unidad de masa o energía) y con temperaturas de fusión inferiores a las cenizas de eucalipto, ocasionan mayores problemas en los equipos de termoconversión. Este trabajo también estudia como posible alternativa para utilizar los rastrojos como combustible, el comportamiento de las cenizas generadas en la combustión de mezclas de eucalipto y rastrojos. Se identifican (según la composición elemental) sinergias que reducen aun más las temperaturas de fusión, acentuando posibles problemas. Por último, se realiza un análisis de ciclo de vida de la generación de calor a partir de rastrojos, comparándolos con el eucalipto, así como otros combustibles utilizadas en el sector industrial (fuel oil, GLP y gas natural), identificándose la etapa agrícola (aumento de fertilización, pérdida de carbono orgánico) y emisiones en la combustión como los principales problemas del aprovechamiento de rastrojos.

Palabras claves:

Combustión, Rastrojos, Caracterización, Cenizas, ACV.

ABSTRACT

Since 2007 the Uruguayan energy matrix has experimented significant changes, increasing its renewable share. In this change, biomass addition has played a key role. In this scenario, wood is one of the principal fuel employed to satisfy heat demands in the industrial, residential and commercial sectors (for steam generation, cogeneration, direct heat, etc.). The aim of this thesis is to evaluate the feasibility of replacing part of the mentioned wood consumption with agricultural grain crops residues. The majority of straws are generated from rice, barley, corn, soybeans, sorghum, and wheat crops. The availability of these biomasses (mainly soybean, wheat and rice straws) is enough to entirely substitute the Uruguayan firewood consumption, even considering that part of the straws must remain in the field. Performing fuel characterizations for the mentioned biomasses differences between these alternatives and traditional firewood (eucalyptus) are found, being the the most relevant the ash quiality and quantity. The high ash content of straws and their low melting point lead to themoconversion equipment problems. This work also studies the ash yield by biomass blends (eucalyptus and straw) as an alternative to mitigate the straws negative qualities as fuel. Synergies are identified (depending on the elemental composition) that further reduce melting temperatures, increasing ash problems. Finally, a life cycle assessment of heat generation from straw is carried out, comparing them with eucalyptus, as well as other industrial fuels (fuel oil, LPG and natural gas). Increase in fertilization, loss of soil organic carbon and the combustion emissions are the main problems of straws fuel valorization.

Keywords:

Combustion, Straw, Characterization, Ash, LCA.

Lista de figuras

1.1	Evolución del consumo mundial de energía primaria por fuente. [1].	2
1.2	Evolución de la producción y/o importación por fuente de energía en Uruguay [4].	3
2.1	Evolución anual de la superficie sembrada.	13
2.2	Evolución anual del rendimiento de rastrojo cosechable.	19
2.3	Fotografías de los rastrojos inmediatamente después de cosechar el grano.	20
2.4	Evolución anual del rastrojo cosechable a nivel nacional.	21
2.5	Evolución anual de densidad energética.	22
2.6	Evolución anual del potencial energético térmico disponible y consumos de leña total, industrial y residencial.	23
2.7	Distribución geográfica de la densidad energética de rastrojos cosechables por estación para el 2011. (a) Disponible en otoño/invierno (b) Disponible en Primavera/verano (c) Total anual.	25
2.8	Distribución geográfica de la densidad energética de rastrojos cosechables por cultivo.	26
3.1	Esquema de formación y transformación de cenizas en la combustión de biomasa. Adaptado de [91, 94]	39
3.2	Fotografías del horno de secado y molino.	48
3.3	Fotografías de los porta muestras de los análisis MEB-EDS, XRF y test del cono.	51

3.4	Diagrama de van Krevelen de Carbonificación, indica la relación entre diferentes combustibles sólidos en términos de su composición química. Las regiones representan límites cuantitativos para diferentes familias de combustibles sólidos [116]. Los puntos representan los combustibles específicos de este trabajo.	56
3.5	Análisis térmicos de Rastrojo de Soja en atmósfera inerte.	64
3.6	Análisis térmicos de Rastrojo de Soja en atmósfera oxidante.	65
3.7	Análisis térmicos simultáneos de todas las biomazas en atmósfera inerte. (a) TG; (b) DTG; (c) DSC.	70
3.8	Análisis térmicos simultáneos de todas las biomazas en atmósfera oxidante. (a) TG; (b) DTG; (c) DSC.	75
3.9	Composición de las cenizas en los óxidos principales (% en masa) [9].	87
3.10	Temperaturas de fusión de cenizas	92
3.11	Evolución de una muestra de cenizas de rastrojo de arroz.	93
3.12	Evolución de una muestra de cenizas de rastrojo de cebada.	94
3.13	Evolución de una muestra de cenizas de rastrojo de sorgo.	94
3.14	Evolución de una muestra de cenizas de rastrojo de trigo.	94
3.15	Diagramas de Difracción de Rayos X. A-Cuarzo [SiO_2]; B-Calcita [$CaCO_3$]; C-Silvita [KCl]; D-arcanita [K_2SO_4]; E-anhidrita [$CaSO_4$]; F-Portlandita [$Ca(OH)_2$]; G-hidroxiapatita [$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$]; H-Fairchildite [$K_2Ca(CO_3)_2$]; I-Chladniite [$Na_2CaMg_7(PO_4)_6$]; J-Ankerita [$CaMg_{0.32}Fe_{0.68}(CO_3)_2$]; K-Dolomita [$CaMg(CO_3)_2$]; L-Ferroticita [$Na_6Fe_2(SO_4)(CO_3)_4$]; M-Alabandita [MnS]; N-Kalicinita [$KHCO_3$]; O-Zoisita [$Ca_2Al_3(SiO_4)(Si_2O_7)(O,OH)_2$].	98
3.16	Imágenes de las cenizas obtenidas en Microscopio Electrónico de Barrido.	101
4.1	Porcentaje de cenizas de rastrojo en función de la fracción de rastrojo en la mezcla de biomazas.	110
4.2	Preparación de mezclas de biomazas.	111
4.3	Composición de las cenizas en los óxidos principales (% en masa) [9].	114
4.4	Temperaturas de fusión de las mezclas de biomazas.	117
4.5	Diagrama ternario de composición de cenizas con las temperaturas características de fusión (DT, ST, HT y FT).	121

4.6	Diagrama ternario de cenizas con identificación de zonas según sus temperaturas de fusión.	122
4.7	Temperaturas de fusión en función de la relación base ácido. . .	124
4.8	Temperaturas de fusión en función del contenido normalizado de SiO_2	125
4.9	Temperaturas de fusión en función del contenido normalizado de CaO , MgO , K_2O y P_2O_5	126
4.10	Diferencias de temperaturas en función de la relación base ácido para 14 de las 19 muestras, donde cada una representa un $R_{B/A}$	127
5.1	Diagramas de flujos simplificados y límites del ACV de los rastrojos como combustible y los sistemas de referencia.	137
5.2	Relación entre Impactos de Punto Medio y de Punto Final . . .	161
5.3	Potencial de calentamiento global (GWP100), $g_{CO_2,eq}$	168
5.4	Potencial de calentamiento global (GWP100) discriminado por las etapas del proceso, $g_{CO_2,eq}$	169
5.5	Potencial de formación de material particulado (PMFP)	174
5.6	Potencial de agotamiento de la capa de ozono (ODP)	175
5.7	Potencial de formación de oxidantes fotoquímicos (HOFP y EOFP).	176
5.8	Potencial de acidificación terrestre (TAP).	178
5.9	Potencial de eutrofización de agua dulce y marina (FEP y MEP)	179
5.10	Potencial de combustibles fósiles (FFP).	181
5.11	Impacto en la salud humana, $DALY \times 10^{-9}$ (ReCiPe2016-H).	182
5.12	Impactos en el ecosistema (ReCiPe2016-H).	183
5.13	Impactos en los recursos (ReCiPe2016-H).	184
5.14	Evaluación del Impacto. Puntuación única.	185
5.15	Evaluación del Impacto por origen. Puntuación única.	186
5.16	Evaluación del Impacto por etapas. Puntuación única.	186
5.17	Evaluación del Impacto por emisión. Puntuación única ReCiPe 2016 Individualista.	187
5.18	Potencial de calentamiento global de los CVs de rastrojos en diferentes escenarios. X-0: Caso base; X-1: Sin erosión; X-2: Erosión $5000 \text{ kg}_{Suelo} \text{ ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$; X3: $IHC = 0$; X-4: Rastrojo en campo 3000 kg ha^{-1} ; X-5: Rastrojos sin valor económico.	192

5.19	Evaluación del impacto en Puntuación Única de los CVs de rastrojos en diferentes escenarios. X-0: Caso base; X-1: Sin erosión; X-2: Erosión $5000 \text{ kg}_{\text{Suelo}} \text{ ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$; X-3: $IHC = 0$; X-4: Rastrojo en campo 3000 kg ha^{-1} ; X-5: Rastrojos sin valor económico.	193
1.1	Análisis térmicos simultáneos de Eucalipto.	231
1.2	Análisis térmicos simultáneos de Rastrojo de Arroz.	232
1.3	Análisis térmicos simultáneos de Rastrojo de Cebada.	233
1.4	Análisis térmicos simultáneos de Rastrojo de Maíz.	234
1.5	Análisis térmicos simultáneos de Rastrojo de Soja.	235
1.6	Análisis térmicos simultáneos de Rastrojo de Sorgo.	236
1.7	Análisis térmicos simultáneos de Rastrojo de Trigo.	237
2.1	Cociente entre las masas de cada elemento determinadas por los análisis EDS y XRF.	240

Lista de tablas

1.1	Clasificación de biomásas	5
3.1	Índices empíricos de las cenizas.	45
3.2	Listado de biomásas recolectadas	48
3.3	Listado de análisis de laboratorio para la caracterización.	49
3.4	Humedad total (% b.h.)	52
3.5	Análisis elemental (% b.s.s.c.)	54
3.6	Índice <i>CHO</i> [117]	56
3.7	Análisis próximo (% b.s.)	57
3.8	Composición estructural (% b.s.)	60
3.9	Composición estructural normalizada a 100 % de componentes estructurales.	60
3.10	Poder calorífico a presión constante (MJ kg^{-1}) (b.s.)	62
3.11	Degradación térmica en atmósfera inerte	69
3.12	Pirólisis oxidativa	76
3.13	Combustión de matriz carbonosa.	78
3.14	Temperatura de ignición.	78
3.15	Índices S y R de la combustión y entalpía de reacción.	79
3.16	Composición elemental de las cenizas (% en masa). MEB-EDS .	81
3.17	Composición elemental de las cenizas (en masa). XRF	82
3.18	Composición de las cenizas en los óxidos principales calculado a partir de resultados MEB-EDS (% en masa normalizado). . .	83
3.19	Índices empíricos de las cenizas.	89
3.20	Temperatura de fusión de las cenizas (DT, ST, HT y FT) e Índice de fusión de cenizas (AFI). Resultados en $^{\circ}\text{C}$	91
3.21	Fases minerales identificadas en las cenizas.	97

4.1	Composición de las cenizas en los óxidos principales calculado a partir de resultados MEB-EDS (% en masa normalizado).	112
4.2	Índices empíricos de las cenizas.	115
4.3	Temperatura de fusión de las cenizas (DT, ST, HT y FT). Diferencia de temperaturas entre mezclas y rastrojos puros. Índice de fusión de cenizas (AFI). Resultados en [°C]	116
5.1	Uso de maquinaria agrícola ($n.ha^{-1}$).	153
5.2	Propiedades de las biomásas utilizados para los balances de masa, energía y estimación de emisiones en la combustión.	155
5.3	Factores de emisión utilizado para la combustión de rastrojo y chip de eucalipto ($g GJ_{entrada}$).	156
5.4	Rendimiento de grano y rastrojo cosechable (masa seca). Precios (13 % de humedad b.h.) y asignación de impactos.	163
5.5	Superficie ocupada y emisiones de CO_2 por el uso de la tierra.	164
5.6	Uso de fertilizantes por cultivo para compensar extracción de nutrientes por cosecha de rastrojos ($kg ha^{-1}$ y $g MJ^{-1}$).	164
5.7	Emisiones directas generadas en la etapa de cultivo por unidad funcional.	165
5.8	Inventario de combustión para generar un MJ térmico.	166
5.9	Evaluación del impacto por factor de caracterización en punto medio (ReCiPe2016-H).	167
5.10	Evaluación del impacto por factor de caracterización en punto final (ReCiPe2016-H).	181
5.11	Inventario de emisiones de mayor relevancia. Cantidad por 1 MJ térmico.	188
1.1	Tabla resumen STA de Eucalipto.	231
1.2	Tabla resumen STA de Rastrojo de Arroz.	232
1.3	Tabla resumen STA de Rastrojo de Cebada.	233
1.4	Tabla resumen STA de Rastrojo de Maíz.	234
1.5	Tabla resumen STA de Rastrojo de Soja.	235
1.6	Tabla resumen STA de Rastrojo de Sorgo.	236
1.7	Tabla resumen STA de Rastrojo de Trigo.	237
1.8	Composición próxima. Comparación de resultados entre TGA y Análisis Próximo (AP)	238

3.1	Inventario relacionado a actividades agrícolas.	241
3.2	Inventario relacionado al transporte y combustión de biomasa. .	242

Lista de acrónimos

ACV	Análisis de ciclo de vida
AE	Área de enumeración
AE'	Porcentaje de asignación de impactos a los rastrojos con criterio económico
AI	Índice alcalino
AFI	Índice de fusibilidad de las cenizas
ANII	Agencia Nacional de Investigación e Innovación
AS	Área sembrada
BNE	Balance Nacional de Energía
b.h.	Base húmeda
b.s.	Base seca
b.s.s.c.	Base seca sin cenizas
CF	Carbono fijo
CHO_{Indice}	Índice CHO
CM	Carbón mineral
$CSOM$	Contenido de carbono orgánico en la materia orgánica del suelo
CVO	Compuestos volátiles orgánicos
DDSC	Derivada primera de DSC
DDTG	Derivada segunda de la termogravimetría
DE	Densidad energética
DE'	densidad energética por AE [$MJ \cdot ha_{AE}^{-1}$]
DIEA	Oficina de Estadísticas Agropecuarias del MGAP
DNE	Dirección Nacional de Energía
DIEA	Oficina de Estadísticas Agropecuarias
DP	Índice de viscosidad
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
DT	Temperatura inicial de deformación
DTA	Análisis térmico diferencial

DTG	Derivada de la termogravimetría
ED	Eucalyptus Dunnyi
EDS	Espectroscopia de rayos X por energía dispersiva
EMC	<i>Equilibrium Moisture Content</i>
EOFP	<i>Photochemical oxidant formation potential</i>
Ext.	Extractivos
FC	Factor de caracterización
<i>FE</i>	Factor de emisión
FEP	<i>Freshwater eutrophication potential</i>
FFP	<i>Fossil fuel potential</i>
FO	Fueloil
FT	Temperatura de fluidización
<i>Fu</i>	Índice de <i>fouling</i>
<i>GCV</i>	<i>Gross calorific value</i>
GEI	Gases de Efecto Invernadero
GN	Gas natural
GLP	Gas licuado de petróleo
GWP	<i>Global warming potential</i>
h_{HH}	Entalpía de humos húmedos
HT	Temperatura hemisférica
<i>IC</i>	Índice de cosecha
IEA	<i>International Energy Agency</i>
<i>IHC</i>	Coefficiente isohúmico
IPNI	<i>International Plant Nutrition Institute</i>
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
ktep	Kilo tonelada equivalente de petróleo
LB	Línea base
m_{AT}	Masa de aérea total del cultivo
M_{FS}	masa de combustible seco
m_{Gr}	Masa de grano cosechado
MEB	Microscopía electrónica de barrido
MEP	<i>Marine eutrophication potential</i>
MGAP	Ministerio de ganadería, agricultura y pesca
MIEM	Ministerio de industria, energía y minería
MVOTMA	Ministerio de vivienda, ordenamiento territorial y medio ambiente
N_E	Masa de N perdida por erosión

N_{Fert}	Masa de nitrógeno a adicionar con fertilizantes, [$\text{kg}_N\text{ha}^{-1}$]
N_{NH_3}	Masa de N emitido al aire como NH_3
N_{NO_X}	Masa de N emitido al aire como NO_X
N_{N_2O}	Masa de N emitido al aire como N_2O
N_{Lix}	Masa de N perdido por lixiviado
NCV	<i>Net calorific value</i>
$NMCOV$	Compuestos orgánicos volátiles excepto metano
LO	Ocupación de la tierra
LOP	<i>agricultural land occupation potential</i>
ODP	<i>ozone depleting potential</i>
P_E	Masa de P perdida por erosión
P_{Fert}	Masa de fósforo a adicionar con fertilizantes, [$\text{kg}_P\text{ha}^{-1}$]
P_{Lix}	Masa de P perdido por lixiviado
PC	Poder calorífico
PCI	Poder calorífico inferior [MJ.kg_{seco}^{-1}]
PCN	Poder calorífico neto [MJ.kg_{seco}^{-1}]
PCS	Poder calorífico superior [MJ.kg_{seco}^{-1}]
PCS	Poder calorífico superior [$\text{MJ.kg}_{seco.sin.cenizas}^{-1}$]
PE	Potencial energético [MJ]
PM	Material particulado
$PMFP$	<i>Particulate matter formation potentials</i>
PU	Puntuación Única
Q	Energía liberada en la reacción
Q_P	Pérdidas de calor por convección y radiación
R	Cociente de los flujos de calor entre los picos exotérmicos
$R_{B/A}$	Relación base ácido
$R_{B/A,Simp.}$	Relación base ácido simplificada
RA	Rastrojo de Arroz
RC	Rastrojo de Cebada
RED	<i>Renewable energy directive</i>
RM	Rastrojo de Maíz
RSB	<i>Round talbe on Suitable Biomaterials</i>
RSj	Rastrojo de Soja
RSr	Rastrojo de Sorgo
RT	Rastrojo de Trigo
S	Índice de combustión

SOC	Carbono orgánico del suelo
SOM	Materia orgánica del suelo
ST	Temperatura de esfera o de ablandamiento
STA	Análisis térmicos simultáneos
t	tiempo requerido por el cultivo
T_{Ign}	Temperatura de ignición
TAP	<i>terrestrial acidification potential</i>
TG	Termogravimetría
V	Contenido de volátiles
W	Humedad de las biomásas
WFLDB	<i>World Food LCA Database</i>
XMG	Glucanos, xilanos, mananos
XRD	Difracción de rayos X
XRF	Fluorescencia de rayos X
η_{Gr}	Rendimiento de grano [$\text{kg}_{Gr}\text{ha}^{-1}$]
$\eta_{R.Campo}$	Rendimiento de rastrojo dejado en campo [$\text{kg}_{R.Campo}\text{ha}^{-1}$]
η_{RCos}	Rendimiento de rastrojo cosechable [$\text{kg}_{RCos}\text{ha}^{-1}$]
η_{RTot}	Rendimiento de rastrojo total [$\text{kg}_{RTot}\text{ha}^{-1}$]
η_N	Rendimiento de la fertilización con nitrógeno
$\%K_{R.Cos}$	Porcentaje másico de K en el rastrojo
$\%N_{Gr}$	Porcentaje másico de N en el grano
$\%N_R$	Porcentaje másico de N en el rastrojo
$\%P_{Gr}$	Porcentaje másico de P en el grano
$\%P_R$	Porcentaje másico de P en el rastrojo
λ	Conductividad térmica

Tabla de contenidos

Lista de figuras

Lista de tablas

Lista de acrónimos

1	Introducción	1
1.1	Contexto energético Nacional e Internacional	1
1.2	La biomasa como recurso energético renovable	4
1.3	Objetivos y alcance del trabajo	9
2	Disponibilidad de rastrojos	12
2.1	Introducción	12
2.2	Metodología	14
2.2.1	Estimación de rastrojos cosechables	14
2.2.2	Evolución temporal y distribución geográfica	17
2.2.3	Determinación del Potencial Energético	17
2.3	Resultados	18
2.3.1	Disponibilidad de rastrojos	18
2.3.2	Potencial energético	21
2.3.3	Distribución geográfica	24
2.4	Conclusiones	27
3	Caracterización de biomásas como combustible	28
3.1	Introducción	28
3.2	Principales propiedades como combustible	30
3.2.1	Humedad	30
3.2.2	Poder calorífico	31
3.2.3	Composición próxima (o inmediata)	32

3.2.4	Composición estructural	33
3.2.5	Composición elemental	34
3.2.6	Degradación térmica	35
3.3	Propiedades de las cenizas de biomasa	35
3.3.1	Composición elemental de las cenizas	37
3.3.2	Temperatura de fusión de las cenizas	38
3.3.3	Problemática asociada a las cenizas	38
3.3.4	Predicción de problemas a partir de índices empíricos	41
3.3.5	Alternativas para mitigar problemas	46
3.4	Metodología	47
3.4.1	Recolección y acondicionamiento de muestras	47
3.4.2	Análisis de laboratorio	48
3.5	Resultados de los análisis	51
3.5.1	Humedad total	51
3.5.2	Composición elemental	53
3.5.3	Composición próxima	56
3.5.4	Composición estructural	59
3.5.5	Poder calorífico	61
3.5.6	Análisis térmicos simultáneos	63
3.5.7	Composición elemental de las cenizas	80
3.5.8	Temperatura de fusión de las cenizas	90
3.5.9	Composición en fases minerales (XRD) de las cenizas	95
3.5.10	Morfología	100
3.6	Conclusiones de la caracterización	101
4	Comportamiento de las cenizas en mezclas de rastrojo y eucalipto	108
4.1	Introducción	108
4.2	Metodología	110
4.2.1	Preparación de muestras	110
4.2.2	Análisis de cenizas	111
4.3	Resultados	112
4.3.1	Composición	112
4.3.2	Temperatura de fusión de las mezclas y su tendencia al <i>slagging</i>	115

4.3.3	Relaciones de temperaturas de fusión con su composición e índices empíricos	120
4.4	Conclusiones	129
5	Análisis del ciclo de vida del uso de los rastrojos para genera- ción de energía	132
5.1	Introducción	132
5.2	Metodología	136
5.2.1	Objetivo y alcance	136
5.2.2	Inventario del ciclo de vida	139
5.2.3	Sistema de referencia	158
5.2.4	Descripción de escenarios	159
5.2.5	Evaluación del Impacto del Ciclo de Vida	160
5.3	Resultados y discusión	161
5.3.1	Inventario	162
5.3.2	Impactos en punto medio	166
5.3.3	Impactos en punto final	181
5.3.4	Emisiones relevantes y su mitigación	188
5.3.5	Análisis de escenarios	191
5.4	Conclusiones	196
6	Conclusiones	201
	Referencias bibliográficas	207
	Apéndices	229
Apéndice 1	Análisis térmicos simultáneos	230
1.1	Gráficos de los análisis térmicos simultáneos	230
1.2	Composición Próxima a partir de la Termogravimetría	238
Apéndice 2	Resultados EDS vs XRF	239
Apéndice 3	Inventario de Ciclo de Vida	241

Capítulo 1

Introducción

1.1. Contexto energético Nacional e Internacional

Desde principios del siglo XX, los combustibles fósiles han sido la principal fuente de energía empleada para satisfacer la demanda mundial. Iniciando con carbón mineral, pero luego diversificando a petróleo (y sus derivados) y gas natural según se fueron desarrollando avances tecnológicos. Paralelo al aumento casi exponencial de consumo de recursos fósiles, desde que se tiene registro se ha constatado un consumo casi constante de biomasa tradicional [1].

Dentro de las actividades humanas, la producción y consumo de energía, son de las más intensivas en el consumo de recursos, así como de las principales fuentes de emisiones contaminantes, representado alrededor del 60 % de todas las emisiones mundiales de gases de efecto invernadero [2, 3]. Por tal motivo, una de las Metas del Objetivo de Desarrollo Sostenible número 7 (Energía Asequible y no Contaminante) para el 2030, es aumentar considerablemente la proporción de energía renovable en el conjunto de fuentes energéticas [3]. Según se aprecia en la figura 1.1, en las últimas décadas comenzó a incorporarse el uso de nuevas fuentes de energía renovable, a fin de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. No obstante, a nivel internacional el peso relativo de las fuentes renovables aún es muy inferior al de las fósiles, donde estas últimas representaron el 78,9 % del consumo de energía total (contemplando todos los usos) en el 2019. Para ese mismo año, el consumo de energía nuclear fue del 4,0 % del total, mientras que las fuentes renovables (incluyendo la hidroeléctrica) tuvieron un peso relativo del 17,1 %, donde la biomasa tradi-

cional y la hidroeléctrica fueron las principales (6,4 y 6,0 % respectivamente). Esta tendencia en la diversificación de la matriz energética mundial, que es acompañado fuertemente con un aumento en la eficiencia energética, también se debe al hecho de que los reservorios de fuentes fósiles son limitados, para los cuales se estima el agotamiento del petróleo y gas natural, a partir de los reservorios conocidos y el consumo actual, en poco más de 50 años. Para el caso del carbón mineral, el horizonte temporal de agotamiento supera los 110 años [1].

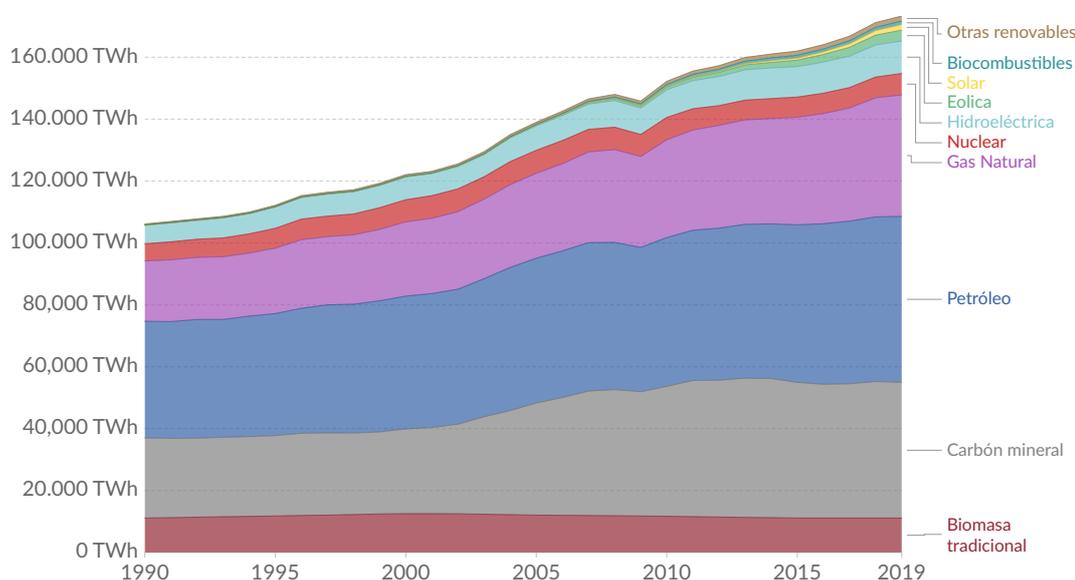


Figura 1.1: Evolución del consumo mundial de energía primaria por fuente. [1].

La matriz energética de Uruguay es significativamente diferente a los promedios mundiales, principalmente por el rol que juegan las fuentes de energía renovable, siendo la biomasa la principal fuente de abastecimiento de energía¹ (41 %), seguida por el petróleo (36 %), electricidad de origen hídrico (13 %), eólico (8 %) y por último el gas natural y la energía solar fotovoltaica (1 % cada uno) [4]. Respecto al consumo, los derivados de petróleo son los más relevantes (38 %), seguidos por los residuos de biomasa² (27 %), electricidad (21 %), leña (11 %), biocombustibles (2 %) y gas natural (1 %).

¹El abastecimiento de biomasa incluye el consumo de licor negro en las plantas de producción de pulpa de celulosa, el cual es ampliamente superior al del resto de las biomásas) [4].

²Residuos de biomasa: Incluye cáscara de arroz y de girasol, bagazo de caña, licor negro, gases olorosos, metanol, casullo de cebada y residuos de la industria maderera.

La biomasa en Uruguay

En Uruguay el uso de la biomasa y particularmente la leña, presenta una fuerte tradición según se aprecia en la figura 1.2. Los sectores de consumo de la biomasa son principalmente el residencial e industrial, en los cuales el peso relativo de la biomasa es altamente relevante sobre el total [4]. Las principales biomásas utilizadas en el país son la leña y el licor negro (subproducto de la producción de celulosa). En menor medida también existen consumos de bagazo de caña de azúcar, cascara de arroz y girasol, residuos de aserraderos, entre otros.

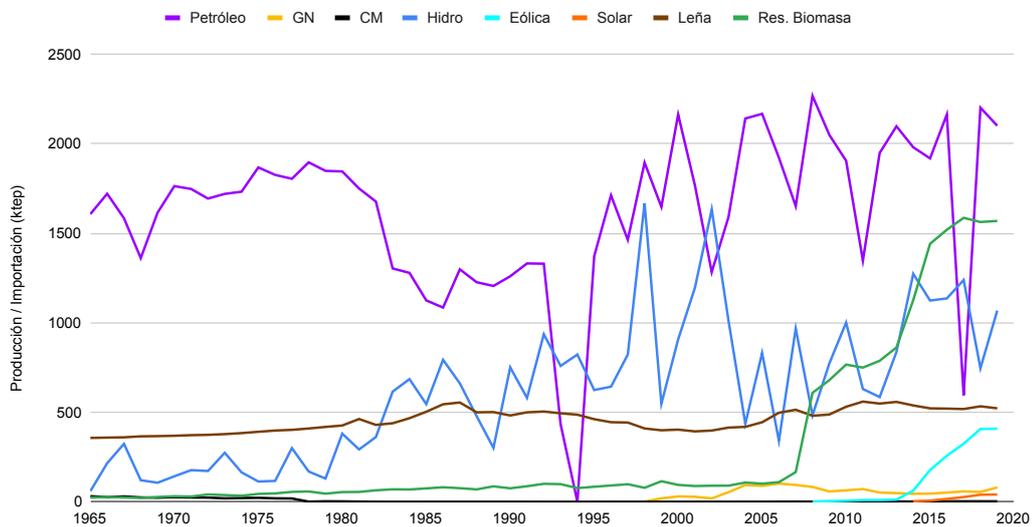


Figura 1.2: Evolución de la producción y/o importación por fuente de energía en Uruguay [4].

Específicamente para el sector industrial, excluyendo las plantas de celulosa, el 50 % de la demanda se satisface a partir de biomasa (27 % leña y 23 % residuos de biomasa). Sumado a esto, el principal consumo de energía del sector industrial es para satisfacer una demanda de calor, ya sea para la generación de vapor (35 %), cogeneración de vapor y energía eléctrica (17 %), calor directo (13 %) y otros equipos de calor (8 %) [5].

En la última década han existido dos programas gubernamentales para impulsar el uso de la biomasa a nivel nacional. Por un lado Probio, el cual era una iniciativa conjunta entre el Gobierno Nacional con el Programa de

las Naciones Unidas para el Desarrollo y fue ejecutado en coordinación por tres ministerios: Ministerio de Vivienda, Ordenamiento Territorial y Medio Ambiente (MVOTMA), Ministerio de Industria, Energía y Minería (MIEM), Ministerio de Ganadería, Agricultura y Pesca (MGAP). El mismo se focalizaba principalmente en la cadena forestal y sus subproductos, apuntando a desarrollar instrumentos de acceso a la información, de incentivos para el desarrollo de capacidades locales, diseño y propuesta de instrumentos de política energética, ambiental y de aprovechamiento de recursos naturales [6]. Por otro lado, Biovalor, el cual tenía como objetivo principal “la transformación de residuos generados a partir de actividades agropecuarias, agroindustriales y de pequeños centros poblados, convirtiéndolos en energía y/o subproductos, con el fin de desarrollar un modelo sostenible de bajas emisiones (contribuyendo a la reducción de Gases de Efecto Invernadero (GEI)), a través del desarrollo y transferencia de tecnologías adecuadas” [7]. El mismo fue ejecutado por los mismos tres ministerios y finalizó en el 2020.

1.2. La biomasa como recurso energético renovable

El término biomasa refiere a cualquier material no fósil, orgánico biodegradable proveniente de plantas, animales o microorganismos. Esto incluye productos y subproductos de los mismos, así como los residuos agrícolas, forestales, industriales y urbanos. Los líquidos y gases generados en la descomposición de los materiales biodegradables orgánicos no fósiles también son considerados biomasa [8].

Las biomásas pueden ser clasificadas según su diversidad biológica, fuente u origen. En relación a la fuente pueden ser divididas como vírgenes (o primarias) y de residuos como se esquematiza en la tabla 1.1, siendo la biomasa forestal la de mayor tradición y más ampliamente utilizada con fines energéticos [8–10].

La mayor parte de la biomasa es lignocelulósica, donde la celulosa, hemicelulosa y lignina son sus tres principales constituyentes. La biomasa lignocelulósica hace referencia a la parte fibrosa (sin almidón) de la planta, la cual es difícil de digerir por los humanos (a diferencia de los carbohidratos y el almidón). Por ejemplo, podemos comer arroz que es un carbohidrato pero no su cáscara o la planta en sí porque son lignocelulósicos. Por ende, la utiliza-

Tabla 1.1: Clasificación de biomásas

Virgen	Biomasa terrestre	Biomasa forestal Pastos o hierbas Cultivos energéticos Cosechas de cultivos
	Biomasa acuática	Algas Plantas marinas
Residuos	Residuos urbanos	Residuos sólidos urbanos Aguas residuales Gases
	Residuos sólidos agrícolas	Residuos de cosecha Abono y residuos de ganadería
	Residuos forestales	Corteza, hojas, ramas
	Residuos industriales	Madera de demolición, aserrín Aceite y grasa

ción de biomásas lignocelulósicas como combustible no interfiere con el cultivo de alimentos humanos, los rumiantes, y otros monogástricos [8]. Las biomásas lignocelulósicas disponibles para fines energéticos provienen principalmente del sector agrícola, forestal e industrial. Los residuos agrícolas y forestales son las biomásas más prometedoras debido a su abundancia y costo relativamente bajo [11].

La utilización de biomasa como combustible tiene asociado una serie de ventajas y desventajas respecto a otros combustibles o fuentes de energía. En primer lugar, la biomasa es una fuente de energía renovable (cuando es manejada bajo determinados criterios de sostenibilidad), la cual es formada continuamente a partir de la interacción de CO_2 , aire, agua, suelo y luz solar con las plantas y animales. Cuando la biomasa es quemada, o utilizada luego de ser convertida en otro tipo de combustible, el carbono de la biomasa reacciona con el oxígeno del aire generando CO_2 , que se libera a la atmósfera. Si se quema completamente, la cantidad de CO_2 generado es igual a la que adquirió la planta en su crecimiento. En otras palabras, el dióxido de carbono generado en la combustión de la biomasa no incrementa el CO_2 del planeta, por ello la biomasa es considerada neutra en emisiones de gases de efecto invernadero. Por otro lado, este ciclo de emisiones neutras no contempla las emisiones generadas por los consumos de energéticos en los procesos de siembra, cosecha y transporte de la biomasa [8, 9, 12]. Un análisis de ciclo de vida que englobe

todos los procesos, desde la “cuna” hasta la “tumba” se debe realizar para determinar con exactitud las emisiones de gases de efecto invernadero de cada biomasa en particular (así como de otras emisiones contaminantes)[13, 14].

Comparado con otras fuentes de energía renovable, como la energía solar o eólica, la biomasa no tiene problemas de almacenamiento, dado que la biomasa es energía almacenada en si misma. Por lo tanto, la generación de energía con biomasa es gestionable y fiable, a diferencia de otras fuentes de energía renovable, como la eólica o solar, cuya generación depende de que las condiciones meteorológicas sean favorables. A partir de la biomasa pueden ser generados otros tipos de combustibles sólidos, líquidos y gaseosos o directamente energía térmica y/o eléctrica [12].

Dependiendo de las condiciones locales, puede ser un recurso barato y de gran disponibilidad, por lo cual presenta un potencial en el diversificación del suministro de combustibles y favorece a la soberanía energética. Esto es relevante en países como Uruguay, los cuales no cuentan con reservas probadas de petróleo, carbón mineral ni gas natural. Adicionalmente, colabora con la revitalización rural mediante la creación de puestos de trabajo. En algunas aplicaciones, las tierras utilizadas para cultivos energéticos pueden ser utilizadas también con otros fines, como por ejemplo para la agricultura o ganadería. Además existe la posibilidad de utilizar suelos de baja calidad para la producción de biomasa o bien para la restauración de tierras degradadas. Según la biomasa que se utilice, se puede dar valor a residuos de otras actividades, como por ejemplo las biomásas estudiadas en este trabajo, provenientes de actividades agrícolas. En algunas aplicaciones, la biomasa se utiliza en sistemas de co-combustión donde se quema junto a un combustible fósil (generalmente carbón mineral), reduciendo las emisiones respecto al empleo de combustibles fósiles únicamente. Normalmente las biomásas tienen un alto contenido de materia volátil, lo cual las hace más reactivas durante la termoconversión. Además, las cenizas pueden capturar componentes peligrosos durante la combustión [9, 12].

Por otro lado, como principales desventajas se puede destacar su baja densidad energética, lo cual aumenta los costos de transporte además de tener altos costos de cosecha y almacenamiento. Esto hace que la disponibilidad de la misma sea regional. En aplicaciones de quema directa, si esta no se realiza en buenas condiciones, puede contribuir fuertemente al calentamiento global y a la emisión de material particulado. Además, su combustión, u otras alternativas de conversión termoquímica, pueden generar emisiones de compuestos

contaminantes, inclusive hay emisiones generadas por el lixiviado de la biomasa. Sumado a esto, los residuos de la combustión y otros procesos térmicos no presentan un uso claro. La explotación de cultivos energéticos puede generar daños al suelo y a la biodiversidad, o en ocasiones puede generar una competencia con la producción de alimentos. Al día de hoy, se tiene un conocimiento insuficiente de la composición, propiedades y calidad de la gran mayoría de las biomásas, las cuales presentan una gran variabilidad, dificultando su aplicación. Tampoco se cuenta con una terminología universal, sistema de clasificación y estándares aceptados a nivel mundial. Otra de las desventajas de las biomásas es su contenido de humedad elevado, así como de cloro, potasio, sodio y manganeso [9, 12, 15].

Aprovechamiento de rastrojos como combustible

En los últimos años, debido al incremento en la competencia entre el uso de la tierra con fines energéticos y para la producción de alimentos, el aprovechamiento de biomásas residuales (y en particular los residuos agrícolas) ha surgido como una de las alternativas de mayor interés para lidiar con esta disyuntiva [16].

Los residuos agrícolas y agroindustriales como rastrojos de cultivos, bagazo de caña, cascaras de arroz y café, así como residuos de la industria forestal tales como aserrín, corteza, entre otros, son generados en todo el planeta. A pesar de las grandes cantidades generadas de estas biomásas, su utilización como combustible es baja [15]. La biomasa no tradicional suele tener un uso local debido a su baja densidad aparente (*bulk*) comparado con la biomasa tradicional, a fin de minimizar los costos de transporte [15, 16]. Debido a esto, muchas aplicaciones se limitan a plantas de pequeño porte, con desempeños inferiores comparados con plantas de gran porte [15]. Así mismo, la densificación de estas biomásas (pellets y briquetas) es necesaria para viabilizar el transporte de mayores distancias.

Comparado con combustibles tradicionales, los residuos agrícolas pueden presentar gran variabilidad en su composición y propiedades, lo cual complejiza los sistemas de combustión. Por ejemplo pueden tener elevados porcentajes de humedad, baja densidad, elevado contenido de cenizas, las cuales generalmente presentan baja temperatura de fusión, entre otras desventajas [15]. Las cenizas con baja temperatura de fusión derivan en problemas de incrustaciones,

aglomeración, corrosión, así como inestabilidades en los sistemas de combustión [16, 17]. De este modo, la generación de cenizas, la cual generalmente es entre 2 y 6 veces superior a de las biomásas tradicionales, sumado a su calidad inferior, son de las principales desventajas de los rastrojos como combustible. Por lo tanto, un análisis exhaustivo de las propiedades de las cenizas se debe realizar para seleccionar y/o diseñar un sistema de combustión adecuado para cada biomasa [16]. Generalmente, los residuos agrícolas además tienen elevado contenido de nitrógeno, azufre, cloro comparado con las biomásas tradicionales, por lo que es esperable mayores emisiones de NO_X , SO_2 , material particulado, dioxinas y furanos, los cuales se suman a otras posibles emisiones generadas por la combustión incompleta (CO, hidrocarburos, etc.) [16, 17].

Sumado a las problemáticas que pueden generar los residuos agrícolas directamente relacionadas con su combustión, también son relevantes los impactos que se pueden generar en el ecosistema debido a su extracción. Desde el punto de vista agrícola, la disposición de los rastrojos en el campo cumple un rol de vital importancia para la conservación de las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo, evitando (o minimizando) la erosión generada por la lluvia y el viento, favoreciendo la reincorporación de nutrientes al suelo, permitiendo la captura de carbono, reduciendo la pérdida de materia orgánica y por lo tanto minimizando la pérdida de fertilidad del suelo [18–22]. Es así que, retirar los rastrojos puede generar un impacto negativo en el ambiente, afectando la fertilidad del suelo y por lo tanto la productividad de futuras cosechas. El impacto que se deriva por la ausencia de rastrojos en el campo depende de las condiciones locales (clima, tipo de suelo, topografía), así como del cultivo en sí y de la gestión agrícola aplicada (rotación de cultivos, fertilización, etc). Por lo tanto, el impacto ambiental generado depende de cada aplicación en particular [23].

Otra de las desventajas de la biomasa residual (agrícola y forestal) radica en que la misma generalmente se encuentra dispersa en el campo, por lo que genera un desafío (y costo) su recolección.

A pesar de las desventajas que presentan los residuos agrícolas frente a las biomásas tradicionales, los mismos son utilizados como fuente de energía en varios países como Dinamarca, Reino Unido, España, Suecia, China e India, donde se han instalado plantas de gran escala, siendo la ventaja principal de estas biomásas su reducido impacto en uso de la tierra. Dinamarca es el pionero en la utilización rastrojos en plantas de generación de gran porte desde

1989 [24]. Países como España, cuentan con asociaciones de todos los actores del sector de la bioenergía (Avebiom [25]) que impulsan el uso de la biomasa en general y los rastrojos de cultivos en particular. Las Directivas Europeas de Energías Renovables [26] (*Renewable Energy Directive* (RED)) promueve el uso de biomasas residuales como forma de minimizar la competencia entre los cultivos energéticos y alimenticios, previniendo los cambios en el uso de la tierra [20]. En algunos casos particulares, la gestión agrícola de rotación de cultivos requiere la extracción de los rastrojos del campo, siendo habitual (principalmente en las superficies con riego) el quemado del rastrojo a cielo abierto. Esto se debe a que la presencia del rastrojo dificulta la implantación del siguiente cultivo. Esta combustión no solo repercute en emisiones de CO_2 sino que también genera daños en la estructura del suelo y facilita su erosión, destruye microorganismos útiles y genera pérdida de nutrientes [24].

Según el Grupo Intergubernamental de Expertos en Cambio Climático (*Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC)), es probable que a largo plazo los residuos agrícolas contribuyan a la matriz energética mundial entre 15 y 70 EJ, principalmente en países donde la producción agrícola es importante [24]. Por otro lado, los rastrojos son un recurso limitado, el cual debe ser utilizado de forma eficiente para evitar la pérdida de calidad del suelo [22]. Según la Agencia Internacional de Energía [23] (*International Energy Agency* (IEA)), la recolección de rastrojos para su posterior uso como energético solamente se justifica en caso donde se determinen beneficios ambientales, económicos y sociales respecto a la retención de los mismos en el campo, siendo fundamental el análisis caso a caso debido a la gran dependencia y variabilidad con las condiciones locales y particulares de cada aplicación.

1.3. Objetivos y alcance del trabajo

Como se vio anteriormente, Uruguay presenta una fuerte tradición en el uso de biomasa como fuente de energía, principalmente en el uso de leña (excluyendo las particularidades de la industria de celulosa), así como una gran apuesta a la descarbonización de la matriz energética. En relación a la industria de pulpa de celulosa, la existencia de dos plantas activas y una tercera en construcción, considerando que la materia prima compite directamente con la disponibilidad de leña para uso como energético, es esperable un aumento de la forestación y/o un aumento del precio de la leña, por lo que explorar

alternativas viables para sustituir el uso de la leña como combustible se presenta como un desafío para los próximos años. Dentro de las alternativas que requieren menor adaptación tecnológica, el uso de otras biomasas (y en particular biomasas residuales), es una de las opciones pertinentes a considerar. Sumado a esto, la agricultura es una de las principales actividades económicas del país (y por lo tanto se cuenta con gran disponibilidad de rastrojos). En este contexto, el aprovechamiento de rastrojos se presenta como una alternativa prometedora, la cual debe ser analizada en profundidad, tanto en sus características como combustible como los impactos ambientales que genera su cosecha en las condiciones locales, siendo este el foco de la presente tesis.

Objetivo

Determinar el potencial energético de los rastrojos de los principales cultivos del Uruguay, sus propiedades como combustible (y en particular las de sus cenizas) y determinar el impacto ambiental de la explotación de este recurso en comparación con las principales fuentes de energía utilizadas a nivel industrial en el país.

Objetivos específicos

El análisis del aprovechamiento de rastrojos fuente de energía presenta los siguientes objetivos específicos:

- Determinar el potencial energético (térmico) de los rastrojos de los principales cultivos de granos del Uruguay, evaluando su evolución temporal y distribución geográfica, determinando los rastrojos de mayor potencial absoluto a nivel nacional y relativo a la superficie cultivada, así como las regiones del país donde la disponibilidad de estas biomasas residuales es mayor.
- Caracterizar como combustible los rastrojos de mayor potencial energético, tanto de la biomasa como de las cenizas que genera su combustión, identificando las propiedades más críticas de estas biomasas en comparación con la biomasa más tradicional del Uruguay (Eucaliptus).
- Analizar el comportamiento de las cenizas generadas en la combustión de mezclas de rastrojos con la madera de Eucaliptus.

- Estudiar la viabilidad ambiental (realizando un análisis de ciclo de vida) de la explotación de rastrojos como combustible para el contexto nacional y compararlo con las principales fuentes de energía utilizadas actualmente como combustible en el sector industrial del Uruguay.

Organización del texto

El texto se organiza en 6 Capítulos y 3 Apéndices. El presente capítulo aborda la introducción a la temática, donde se realiza una contextualización del estudio. En el Capítulo 2 se determina el potencial energético de los residuos de los principales cultivos granos de Uruguay, su evolución temporal y distribución geográfica. En el Capítulo 3 se realiza la caracterización como combustible de los rastrojos de mayor potencial, donde se analiza tanto las propiedades de las biomásas como de las cenizas a partir de una serie de análisis físico-químicos. Una vez determinadas las características de las cenizas e identificadas sus principales características como combustible comparado con las biomásas tradicionales, en el Capítulo 4 se estudia el comportamiento de las cenizas generadas por mezclas de rastrojos y eucalipto con la finalidad de identificar mezclas que permitan minimizar los principales problemas generados en la combustión de rastrojos, o bien identificar cantidades aceptables de rastrojos a quemarse de forma conjunta con madera. Una vez analizados los aspectos técnicos del uso de rastrojos como combustible, en el Capítulo 5 se realiza el análisis de ciclo de vida de la recolección y uso de rastrojos como combustible en comparación con otros combustibles de uso tradicional (biomasa y fósiles). Por último, si bien en cada Capítulo se presentan las conclusiones específicas de lo abordado, en el Capítulo 6 se sintetizan las conclusiones del trabajo y se proponen líneas de interés para trabajos futuros. En la sección de Apéndices se complementan los resultados de la caracterización y del inventario de los ciclos de vida.

Capítulo 2

Disponibilidad de rastrojos

2.1. Introducción

Los principales cultivos del Uruguay, en términos de superficie cultivada y producción de grano, son la soja, arroz, trigo, maíz, cebada cervecera y sorgo [27]. Por lo tanto, son los cultivos que generan mayor cantidad de biomasa residual (en términos absolutos a nivel nacional), y cabe preguntarse qué potencial energético se dispone en ese residuo (o parte de él), esto motiva el interés de este estudio. Existe una gran diferencia entre las áreas sembradas de los diferentes cultivos. En la figura 2.1 se observa la evolución de la superficie sembrada de cada cultivo entre 2010 y 2020¹, donde se aprecia notoriamente que el cultivo de soja es el más extendido, superando las 1.3 millones de hectáreas en las zafas de 2013/14 y 2014/15 [27]. El resto de cultivos en estudio presentan superficies cultivadas notablemente menores, que pueden ordenarse en forma decreciente (en los últimos años) como: trigo, cebada, arroz, maíz y por último sorgo. No obstante, el rendimiento (o producción por unidad de superficie) de cada cultivo es diferentes. Por lo tanto, las producciones totales no mantienen las tendencias o diferencias observadas en la superficie cultivada. De este modo, respecto a la producción total de grano, se ordenan de forma decreciente como: soja, arroz, trigo, maíz, cebada y sorgo.

El principal residuo de los cultivos de grano es la biomasa aérea (excepcionalmente el grano en si), el cual se denomina rastrojo. Esta biomasa cumple un

¹Los años indicados en el gráfico corresponden al segundo año del año agrícola, por ejemplo 2010 corresponde a la zafra 2009/2010.

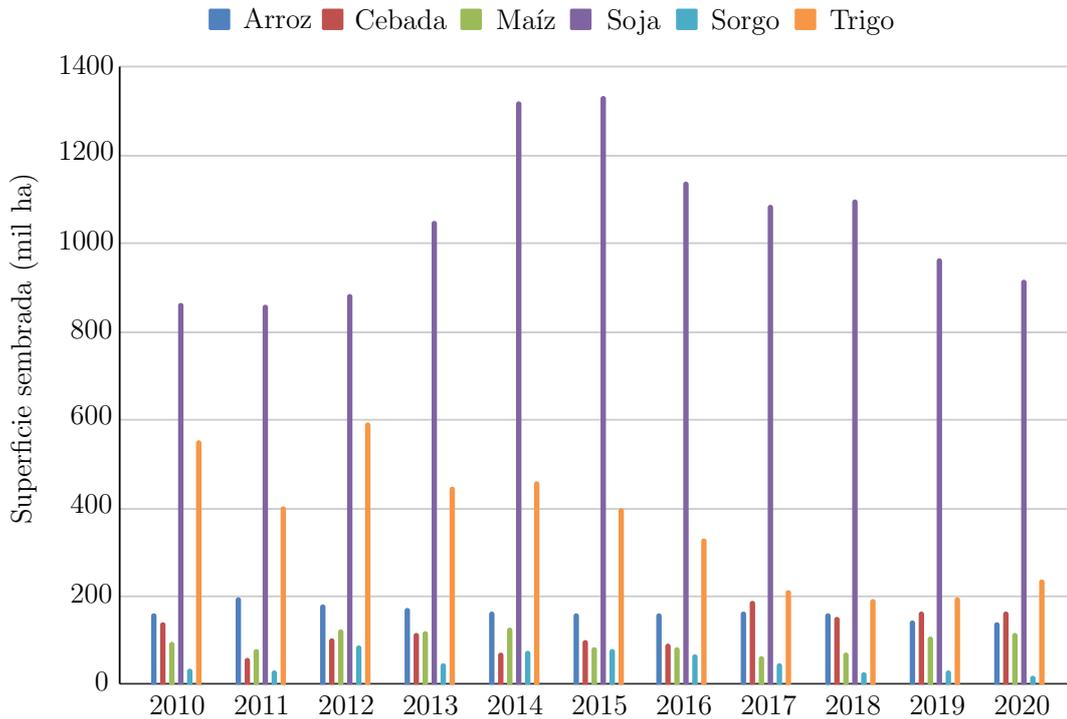


Figura 2.1: Evolución anual de la superficie sembrada.

rol vital en la sustentabilidad de la producción agrícola, protegiendo al suelo de la erosión, así como conservando sus propiedades y devolviendo nutrientes [18, 24]. Por lo tanto su retiro afecta directamente la calidad del suelo y la producción de los futuros cultivos, factores determinantes al momento de estimar la cantidad de rastrojo cosechable con fines energéticos.

Estimar la fracción cosechable, o los requerimientos mínimos de biomasa que debe quedar en el campo, no es simple dado que depende de las condiciones climáticas del lugar, tipo de suelo, topografía, las prácticas agrícolas, el cultivo en cuestión, entre otras, existiendo gran variedad de criterios en estudios ya realizados [18, 20, 24].

Si bien la disponibilidad y potencial de estas biomásas en Uruguay es elevado (según se verá a continuación) casi no hay estudios al respecto. Carlos Faroppa [28] realizó una evaluación de disponibilidad de biomasa residual en Uruguay, donde cuantifica el potencial del uso de rastrojos de trigo y cebada (entre otras biomásas residuales, principalmente residuos forestales). Iván López [29] estimó el potencial de generación de biogás a partir de los rastrojos de avena, cebada, girasol, maíz, soja, sorgo y trigo. Los mapas energéticos desarrollados por la Dirección Nacional de Energía (DNE) [30], si bien especifican el potencial energético a partir de algunas fuentes renovables (solar, eólica y mi-

crohidárica), respecto a la biomasa sólo detallan la cobertura forestal y zonas con emprendimientos agropecuarios sin una estimación del potencial energético. También se pueden ver detalles del uso de biomasa no tradicionales del Uruguay en la memoria del proyecto ANII FSE 102079-14 [31] (“Cuantificación y evaluación del potencial energético de residuos agrarios y agroindustriales no tradicionales”), siendo este trabajo el antecesor a lo desarrollado en la presente tesis.

El objetivo de este Capítulo es estimar el potencial energético disponible a partir del aprovechamiento de rastrojos de los principales cultivos del Uruguay, determinando su potencial a nivel nacional y por unidad de superficie cultivada, así como identificar las zonas geográficas de mayor concentración. Para ello, en primera instancia se debe cuantificar la cantidad de rastrojo generado y estimar la fracción cosechable a partir de restricciones técnicas y ambientales.

2.2. Metodología

2.2.1. Estimación de rastrojos cosechables

Disponibilidad de rastrojos totales

La residuo en estudio consiste en la biomasa aérea del cultivo exceptuando el grano. Al ser el grano la fracción de interés del cultivo, se tiene registro anual (global nacional) de la producción total de grano, superficie cultivada y rendimiento de cada cultivo a partir del Anuario Estadístico Agropecuario [32] y registro regional únicamente de la superficie sembrada a partir del último censo nacional [33], ambos elaborados por la Oficina de Estadísticas Agropecuarias del MGAP (DIEA-MGAP). No se cuenta con un relevamiento de la biomasa residual que genera cada uno. Por lo tanto, para su estimación se debe utilizar el Índice de Cosecha (IC) de cada cultivo. Este se define como el cociente entre la masa de grano cosechado (m_{Gr}) y la masa de aérea total del cultivo (m_{AT}), ambos en base seca [34]. Este índice permite cuantificar la producción por hectárea de biomasa residual (Rendimiento de rastrojo total [$\text{kg}_{RTot}\text{ha}^{-1}$] (η_{RTot})) de cada cultivo en función del Rendimiento de grano [$\text{kg}_{Gr}\text{ha}^{-1}$] (η_{Gr}). En las ecuaciones 2.1 y 2.2 se explicita el cálculo del índice de cosecha y su empleo para calcular el rendimiento de rastrojo. Para cada cultivo, los factores que influyen en el IC son el contenido energético y protei-

co de las semillas, las temperaturas extremas (ya sea frías o calientes) durante el desarrollo reproductivo del cultivo, las condiciones climáticas (ecosistema), la fecha de siembra, el grado de madurez en la cosecha (longitud del ciclo del cultivar), el cultivar, entre otras [34–38].

$$IC = \frac{m_{Gr}}{m_{AT}} \quad (2.1)$$

$$\eta_{RTot} = \frac{1 - IC}{IC} \eta_{Gr} = \frac{\text{Producción}}{\text{Superficie}} \quad (2.2)$$

A efectos del cálculo del rendimiento de rastrojo total de cada cultivo, los índices de cosecha se calcularon en base a funciones y datos de la bibliografía [34–40], así como valores estimados a nivel nacional. Es importante destacar que, si bien el IC es una relación entre masas secas, la información de producción y rendimiento de grano presentada en el Anuario Estadístico Agropecuario se encuentra en masa de grano con 13 % de humedad (b.h.). Por lo tanto, antes de calcular la los rendimientos de rastrojo se debe calcular el rendimiento de masa seca de grano.

Disponibilidad de rastrojo cosechable

A fin de estimar la cantidad de rastrojo cosechable (o fracción cosechable respecto al total generado), se debe contemplar el efecto que implica retirar el mismo del campo para garantizar la sustentabilidad de los sistemas agrícolas, manteniendo los niveles de producción y minimizando los impactos ambientales asociados a su retiro [21, 22, 24]. El impacto de retirar parte de los rastrojos (inclusive cosechando fracciones bajas) depende de varios factores como el tipo de cultivo, el rendimiento del mismo, la rotación de cultivos (incluyendo pasturas) o cultivos continuos, las prácticas agrícolas (con o sin laboreo de la tierra), clima y las condiciones físicas del suelo como la topografía, entre otros [21, 22, 24].

La gestión agrícola de los cultivos de cebada, maíz, soja, sorgo y trigo en Uruguay se realizan minimizando el laboreo de la tierra y con rotación de cultivos (incorporando pasturas) bajo un Plan de Uso y Manejo del Suelo [41], a fin de garantizar la conservación del mismo [42]. Estos dos aspectos mejoran las cualidades de suelo respecto a técnicas de laboreo convencional y/o monocultivo por períodos prolongados, reduciendo la erosión, así como la pérdida

de materia orgánica y agotamiento de nutrientes [24].

En los sistemas con cosecha de rastrojos, para mantener los niveles de producción se deben compensar los nutrientes extraídos al retirar los rastrojos. Por lo tanto es necesario un aumento en el uso de fertilizantes [19, 20, 24, 43]. El efecto en el uso de fertilizantes, así como otras variables que se ven afectadas por el retiro parcial de rastrojos, contemplando su impacto ambiental, se abordará en el Capítulo 5.

Según Batidzirai et al. [24], en los sistemas de cultivos de maíz y trigo sin laboreo (*no-tillage practice*) donde permanecen 2000 kg ha⁻¹ de rastrojos en el campo, se logra controlar la erosión aceptablemente. Además, a partir de la consulta con expertos en el área se estima aconsejable no retirar más del 60% del rastrojo generado para evitar (o minimizar) los problemas de erosión así como para contemplar las limitaciones tecnológicas en la cosecha del material.

Por lo tanto, en este trabajo, al tratarse de cultivos sin laboreo, se determinó la cantidad de rastrojo cosechable de forma tal que se cumplan los dos requisitos en simultaneo:

1. En el campo deben quedar al menos 2000 kg ha⁻¹ de rastrojo.
2. La fracción máxima rastrojos a cosechar es del 60% respecto al total generado.

No obstante, le velocidad de descomposición y por ende el tiempo que los rastrojos permanecen en el campo evitando o reduciendo la erosión dependen de la relación carbono:nitrógeno (además del clima y los organismos del suelo), donde biomásas con relación C:N alta se descomponen más lentamente, permaneciendo más tiempo en el campo [44]. A partir de las composiciones elementales de los rastrojos (según se detallará más adelante), se observa que la relación C:N de los rastrojos de arroz y soja son sensiblemente menores que los de maíz y trigo. Por lo tanto, en el caso de los rastrojos de soja (debido a que su disponibilidad es limitada), puede que los criterios establecidos no sean suficientes para evitar la erosión. De todos modos, para este estudio se considera la cosecha según los criterios antes mencionados, dejando por fuera la velocidad de descomposición y por lo tanto según las ecuaciones 2.3 y 2.4.

$$\text{Si } 0,4\eta_{RTot} > 2000 \text{ kg.ha}^{-1} \implies \eta_{RCos} = 0,6\eta_{RTot} \quad (2.3)$$

$$\text{Si } 0,4\eta_{RTot} \leq 2000 \text{ kg.ha}^{-1} \implies \eta_{RCos} = \eta_{RTot} - 2000 \text{ kg ha}^{-1} \quad (2.4)$$

2.2.2. Evolución temporal y distribución geográfica

Se dispone de dos fuentes de información para la estimación de rastrojos (disponibles y cosechables). Por un lado los Anuarios Estadísticos Agropecuarios [27], los cuales compilan información anual a nivel nacional, sin una discriminación geográfica detallada. Los anuarios detallan el área sembrada, producción total y rendimiento para cada cultivo. Por otro lado, se cuenta con los datos del último Censo Agropecuario (2011) [33], el cual discrimina la información por Área de Enumeración (AE), las cuales corresponden a determinadas regiones del territorio. La información del Censo detalla el área sembrada [ha] (AS) de cada cultivo en cada AE pero no su rendimiento. Por lo tanto, para estimar la disponibilidad de rastrojo cosechable en cada AE se utilizó el rendimiento nacional del 2011 para cada cultivo (a partir de los datos del Anuario Estadístico). De este modo, es posible determinar la evolución temporal de la disponibilidad de rastrojos cosechables a nivel nacional y la distribución geográfica (por AE) para el año 2011.

2.2.3. Determinación del Potencial Energético

Una vez estimada la cantidad de rastrojo cosechable por hectárea (Rendimiento de rastrojo cosechable [$\text{kg}_{RCos}\text{ha}^{-1}$] (η_{RCos})), el potencial energético (térmico) se calculó como el producto de la masa seca por el Poder calorífico neto [MJ.kg_{seco}^{-1}] (PCN)¹, a partir de los resultados obtenidos en la caracterización de los rastrojos como combustible (Capítulo 3). De este modo, la densidad energética (DE) y el potencial energético [MJ] (PE) total a nivel nacional para cada rastrojo se determinó con las ecuaciones 2.5 y 2.6. Nótese que con esta metodología se determina el potencial (o densidad) térmico máximo debido a que el cálculo no está afectado por el rendimiento de un eventual sistema.

$$DE = \eta_{RCos}PCN \quad (2.5)$$

¹Definido según la norma UNE-EN 14918 [45].

$$PE = DE \cdot AS \quad (2.6)$$

Donde AS corresponde al área sembrada de cada cultivo. El PCN se determinó a partir del Poder calorífico superior [$\text{MJ} \cdot \text{kg}_{seco}^{-1}$] (PCS), el contenido de hidrógeno (H) y la humedad de las biomásas (W) según la ecuación 2.7.

$$PCN = PCS - (W + 9H)h_{fg} \quad (2.7)$$

Dado que no es conveniente realizar fardos con biomásas que contengan más de 15 % de humedad (bh) [46], para el caso de los rastrojos de arroz, maíz y sorgo, que tienen una humedad inicial mayor a este valor (según lo determinado en el Capítulo 3), se los consideró con 15 % de humedad, estimando que primero se reduce su humedad de forma natural y luego son enfardados.

En base a la información del área sembrada en cada AE , para cada uno de los cultivos, se determinó además la densidad energética por AE [$\text{MJ} \cdot \text{ha}_{AE}^{-1}$] (DE'), contemplando las regiones donde no hay cultivo (ecuación 2.8) [47]. De este modo, se puede estimar, para cualquier superficie arbitraria, el potencial energético de la misma considerando uno o varios cultivos, los cuales no tienen porque estar cultivados en la misma tierra.

$$DE'_i = \frac{AS_i}{AE_i} DE \quad (2.8)$$

2.3. Resultados

2.3.1. Disponibilidad de rastrojos

A partir de los datos suministrados por el Anuario Estadístico Agropecuario [27], se observó elevadas superficies cultivadas con granos, principalmente de soja. No obstante, debido a que los rendimientos de producción de cada cultivo son diferentes y por tanto la producción vegetal es diferente, la cantidad de rastrojos que genera cada cultivo por unidad de superficie también es muy diferente. En la figura 2.2 se presenta la evolución entre 2010 y 2020 de la cantidad de rastrojo cosechable por hectárea de los seis cultivos: Rastrojo de Arroz (RA); Rastrojo de Cebada (RC); Rastrojo de Maíz (RM); Rastrojo de Soja (RSj); Rastrojo de Sorgo (RSr); Rastrojo de Trigo (RT), contemplando las dos restricciones antes mencionadas (dejar al menos 2000 kg ha^{-1} de

rastrajos en el campo y no retirar más del 60 % del rastrojo generado).

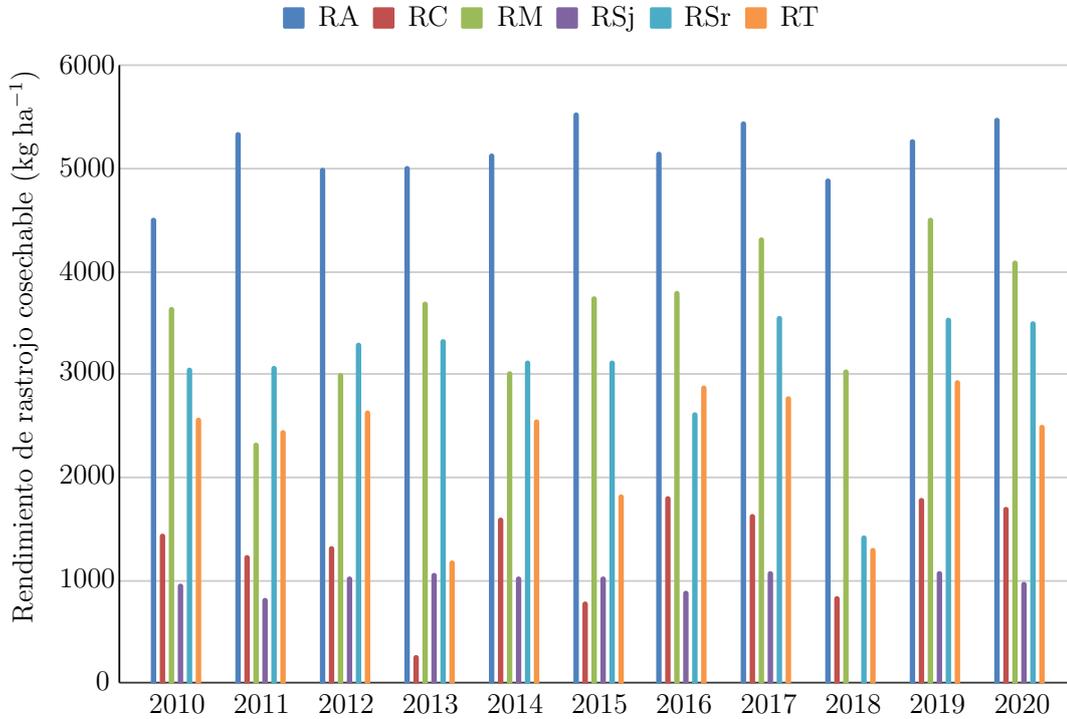


Figura 2.2: Evolución anual del rendimiento de rastrojo cosechable.

A partir de estos resultados se observa que los rastrojos de soja (principal cultivo en extensión) son los de menor rendimiento ($\text{kg}_{RCos}\text{ha}^{-1}$), donde la limitante se encuentra en la cantidad de rastrojo que se debe dejar en el campo como cobertura del (estimada en 2000 kg ha^{-1}). Para los cultivos de soja, difícilmente se puede cosechar más de 1000 kg ha^{-1} (oscila entre 840 y 1090 kg ha^{-1}) de rastrojos (lo cual representa un tercio del rastrojo generado), más aún considerando que su relación C:N es baja y por ende su velocidad de descomposición es alta [44]. En particular para la zafra 2017/18, el rendimiento de grano fue tan bajo que no era posible cosechar rastrojos de soja bajo estos supuestos.

En orden creciente de rendimientos de rastrojos cosechables a la soja le sigue el cultivo de cebada, con rendimientos entre 270 y $1800 \text{ kg}_{RCos}\text{ha}^{-1}$, lo cual representa una fracción cosechada entre el 12 y 47 % del rastrojo generado.

Con rendimientos de rastrojo cosechable superiores a la cebada se encuentran el sorgo y trigo, los cuales oscilaron entre 1450 a 3550 y 1200 a

2650 $\text{kg}_{RCos}\text{ha}^{-1}$ respectivamente. Para estos cultivos, la fracción cosechable superó el 40% y en muchas zafras alcanzó el límite de 60%. En las fotografías de la figura 2.3 se observan las diferencias cualitativas de la disponibilidad de rastrojo en el campo luego de cosechado el grano para los cultivos de soja (a), sorgo (b) y trigo (c).



Figura 2.3: Fotografías de los rastrojos inmediatamente después de cosechar el grano.

Luego se encuentran los rastrojos de maíz, quienes presentaron rendimientos de rastrojo cosechable entre 2300 y 4500 $\text{kg}_{RCos}\text{ha}^{-1}$, topeados en todas las zafras por el límite de cosechar como máximo el 60% de lo generado. Por último, el cultivo de arroz es el que genera mayor cantidad de rastrojos cosechables (entre 4500 y 5500 $\text{kg}_{RCos}\text{ha}^{-1}$) también limitando su cosecha al 60% de lo generado.

Contemplando los rendimientos de rastrojos cosechables de cada uno, así como el área sembrada por zafra para cada cultivo, a nivel nacional los rastrojos de arroz, soja y trigo han sido los generados en mayor cantidad, según se aprecia en la figura 2.4. Los rastrojos de arroz muestran una producción con pocas oscilaciones, superando los 800 Gg por año en la mayoría de las zafras. Los rastrojos de trigo, hasta la zafra del 2011/2012 fueron los de mayor disponibilidad alcanzando 1,6 millones de toneladas. A partir de la zafra del 2012/13 los rastrojos de soja fueron los principales (con excepción del 2017/18), superando las 700 Gg y alcanzando 1400 Gg en las zafras 2013/14 y 2014/15. De este modo se compensa el bajo rendimiento de rastrojo cosechable del cultivo de soja con su gran extensión superficial, siendo por lo tanto una de las biomásas residuales con mayor disponibilidad.

Los rastrojos de maíz son la cuarta biomasa en términos de masa disponible, los cuales han alcanzado casi el medio millón de toneladas en los últimos años

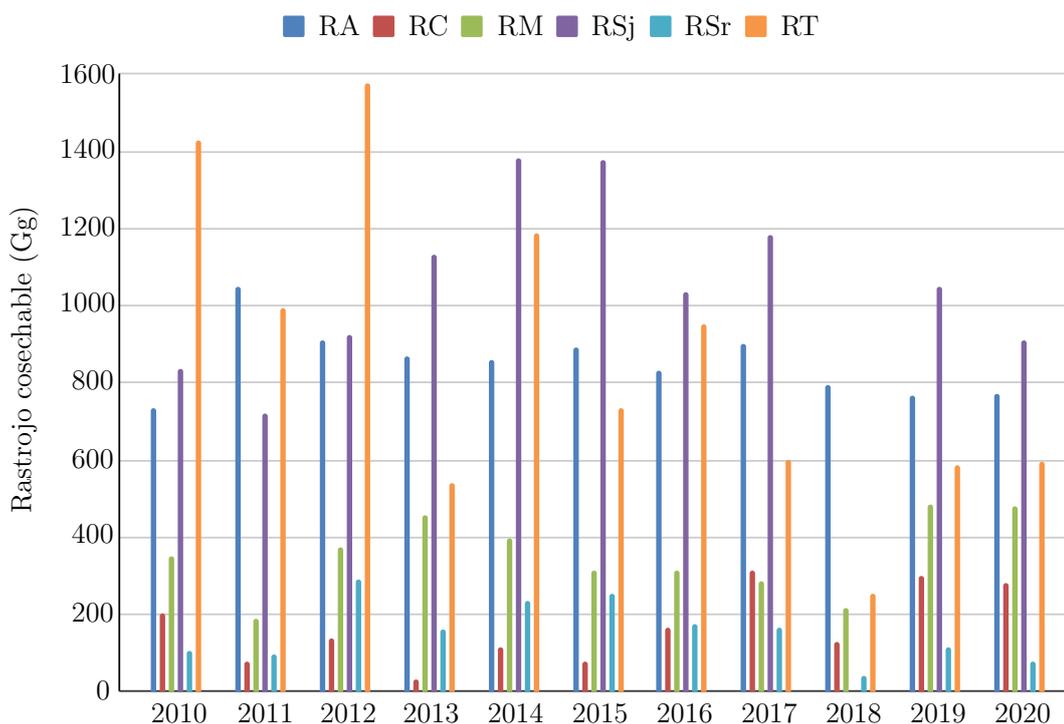


Figura 2.4: Evolución anual del rastrojo cosechable a nivel nacional.

(con registro). Por debajo del maíz, en términos de rastrojo cosechable total, se posiciona la cebada desde la zafra de 2015/16, a partir de donde se alcanzó una disponibilidad entre 200 y 300 Gg por año. En último lugar se encuentran los rastrojos de sorgo, quienes muestran una tendencia a la baja en los últimos años con cantidades que no superan las 200 Gg por año.

2.3.2. Potencial energético

Hasta ahora se ha evaluado la disponibilidad en masa seca de cada biomasa residual. Debido a que los poderes caloríficos de las biomásas son relativamente similares, las densidades energéticas y el potencial energético (térmico), determinados con las ecuaciones 2.5 y 2.6, presentan tendencias similares a las observadas para la disponibilidad en masa.

En la figura 2.5 se grafica la evolución temporal de la densidad energética, es decir, la capacidad de generación térmica a partir de la cosecha de una fracción de los rastrojos generados en una hectárea (GJ ha^{-1}). Se observa que los rastrojos de arroz fueron los de mayor densidad energética (70 GJ ha^{-1} aproximadamente) y los de soja los de menor densidad energética (17 GJ ha^{-1} aproximadamente). Esto se debe a que son los cultivos con mayor y menor

rendimiento de grano, o sea los de menor producción vegetal y por ende también menor rendimiento de rastrojo cosechable. En forma creciente respecto a la densidad energética se ordenan como soja, cebada, sorgo y trigo, maíz y por último arroz.

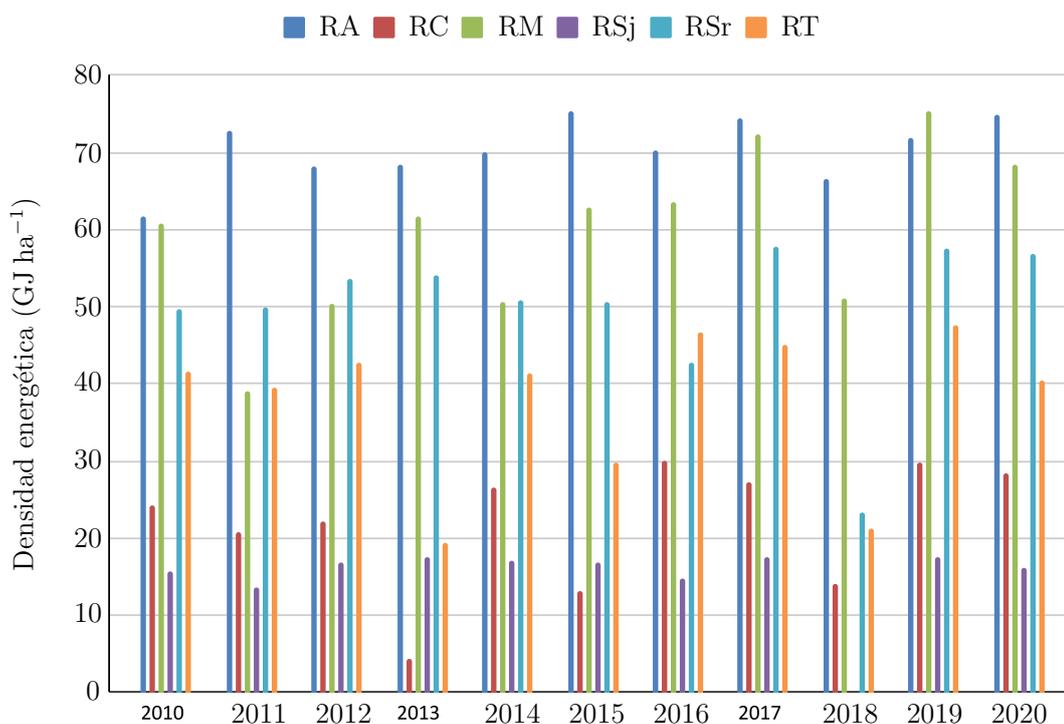


Figura 2.5: Evolución anual de densidad energética.

Considerando que el límite entre una industria “pequeña” y “mediana” en Uruguay es un consumo de 3000 toneladas de leña por año (con humedad próxima a 25 % en b.h.) [48], el equivalente en superficie necesaria para suplir la demanda energética de ese consumo de leña sería de 730 ha de arroz, 2350 ha de cebada, 870 ha de maíz, 3150 ha de soja, 1000 ha de sorgo o 1370 ha de trigo.

La densidad energética de cada rastrojo junto con la superficie cultivada, dan como resultado el potencial energético de generación térmica a nivel nacional para cada biomasa residual. Estos resultados, junto con los consumos de leña en el sector industrial, residencial y total (según el histórico de datos del Balance Nacional de Energía (BNE) [4]) se presentan en la figura 2.6.

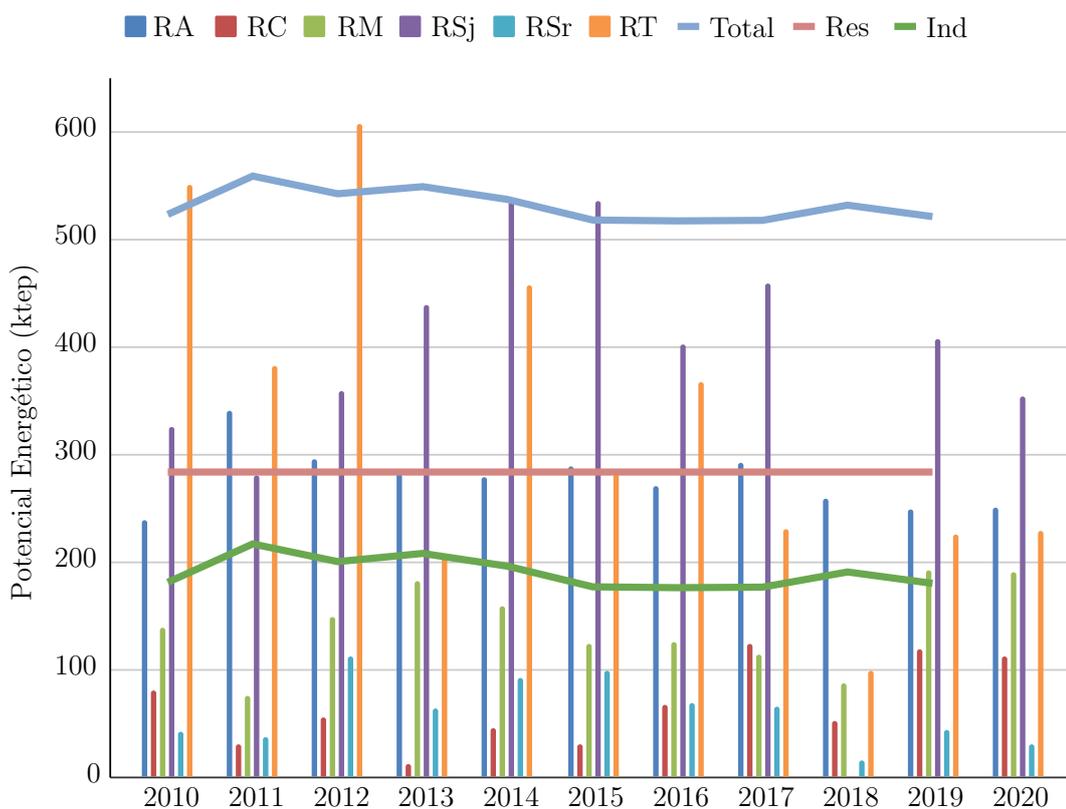


Figura 2.6: Evolución anual del potencial energético térmico disponible y consumos de leña total, industrial y residencial.

Como principales resultados se destaca que los rastrojos de soja son los de mayor potencial energético a nivel nacional en los últimos años debido a que la soja fue el cultivo con más extensión territorial (representando aproximadamente el 28 % del potencial total), seguido por los rastrojos de trigo y arroz (26 y 24 % respectivamente). El potencial energético de cada uno de estos rastrojos es suficiente (o al menos del orden) para satisfacer toda la demanda de leña del sector industrial o residencial del Uruguay, e inclusive para algunos años era posible satisfacer toda la demanda nacional con rastrojos de trigo o soja. Por lo tanto, si bien las cualidades como combustible de los rastrojos son inferiores a la de biomásas tradicionales (según se analizará en el Capítulo 3), aprovechando estas biomásas residuales podría prescindirse de cultivos energéticos (con fines en la combustión directa¹⁾²).

Los rastrojos de maíz son la cuarta biomasa residual estudiada en términos

¹No se incluye cultivos energéticos con fines en la producción de biocombustibles como etanol, biodiesel, etc.

²No obstante, una parte significativa de la leña del sector residencial y comercial es para cocción, la cual en principio no sería totalmente sustituible por rastrojos.

de potencial energético, la cual osciló entre 75 y 200 ktep¹. Por debajo del maíz se posicionan los rastrojos de cebada y sorgo, los cuales en ninguna zafra superaron las 120 ktep (10 % del potencial total aproximadamente).

Este potencial energético principalmente se encuentra disponible en otoño/invierno debido a que varios de estos cultivos son de verano (arroz, maíz, soja y sorgo) por lo que su cosecha se realiza comenzando el otoño. De los últimos 8 años representados en la figura 2.6, dos tercios corresponden a rastrojos de cultivos de verano, mientras que el tercio restante a cultivos de invierno (27 % trigo y 6 % cebada).

2.3.3. Distribución geográfica

La distribución geográfica de la densidad energética por unidad de superficie total (no solo sembrada) determinada a partir de los datos del Censo Agropecuario de 2011 se presenta en las figuras 2.7 y 2.8.

A partir de estos resultados (figura 2.7c) se aprecia claramente que el mayor potencial energético (calculado como la sumatoria de todos los rastrojos cosechables) para el año 2011 se encontró en el litoral Oeste del país (Departamentos de Colonia, Soriano y Río Negro), superando en algunas zonas los 35 GJ ha⁻¹. El mismo se dividió en partes similares entre rastrojos de cultivos de verano e invierno (figuras 2.7a y 2.7b), donde segregando por cultivo, el principal aporte lo realizó el trigo, seguido por la soja, sorgo y por último cebada y maíz (figura 2.8). Según se observó en la evolución temporal del potencial disponible (figura 2.6), el cultivo de trigo disminuyó a partir de la cosecha del 2013/2014 por lo que los mapas de disponibilidad total y estacional de los últimos años presentarían variaciones, inclinándose a mayor disponibilidad en el período frío debido a la cosecha de cultivos de verano.

Otro foco importante de disponibilidad se encontró en el litoral Este, principalmente en los Departamentos de Cerro Largo y Treinta Y Tres, donde superó los 15 GJ ha⁻¹. Este foco se debe a la disponibilidad de rastrojos de arroz en esta región del país.

¹ktep: kilo tonelada equivalente de petróleo, 1 ktep = 41868 GJ

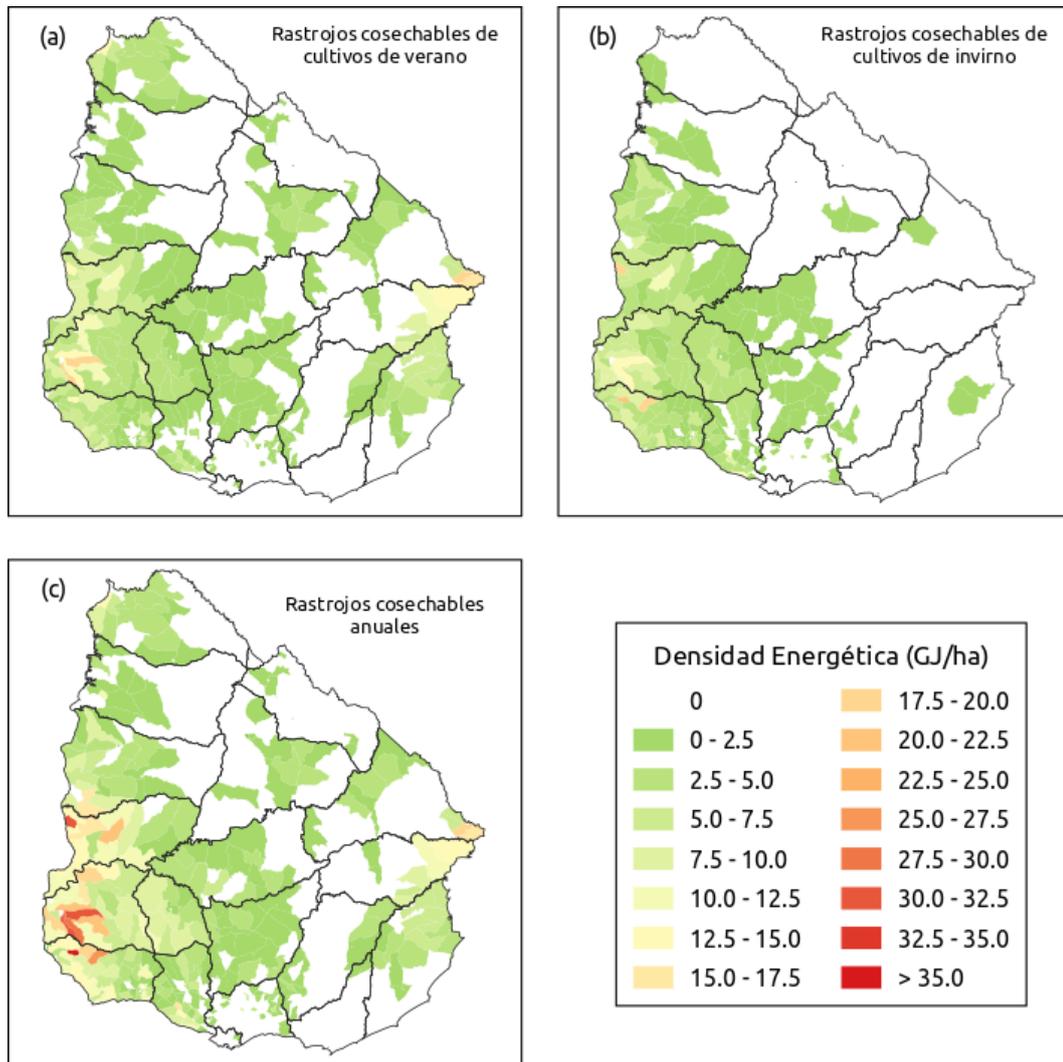


Figura 2.7: Distribución geográfica de la densidad energética de rastrojos cosechables por estación para el 2011. (a) Disponible en otoño/invierno (b) Disponible en Primavera/verano (c) Total anual.

La zona Centro y Norte del país presentó disponibilidad de densidades energéticas menores, generalmente por debajo de 10 GJ ha^{-1} , la cual también se divide a grandes rasgos en partes similares entre cultivos de verano e invierno.

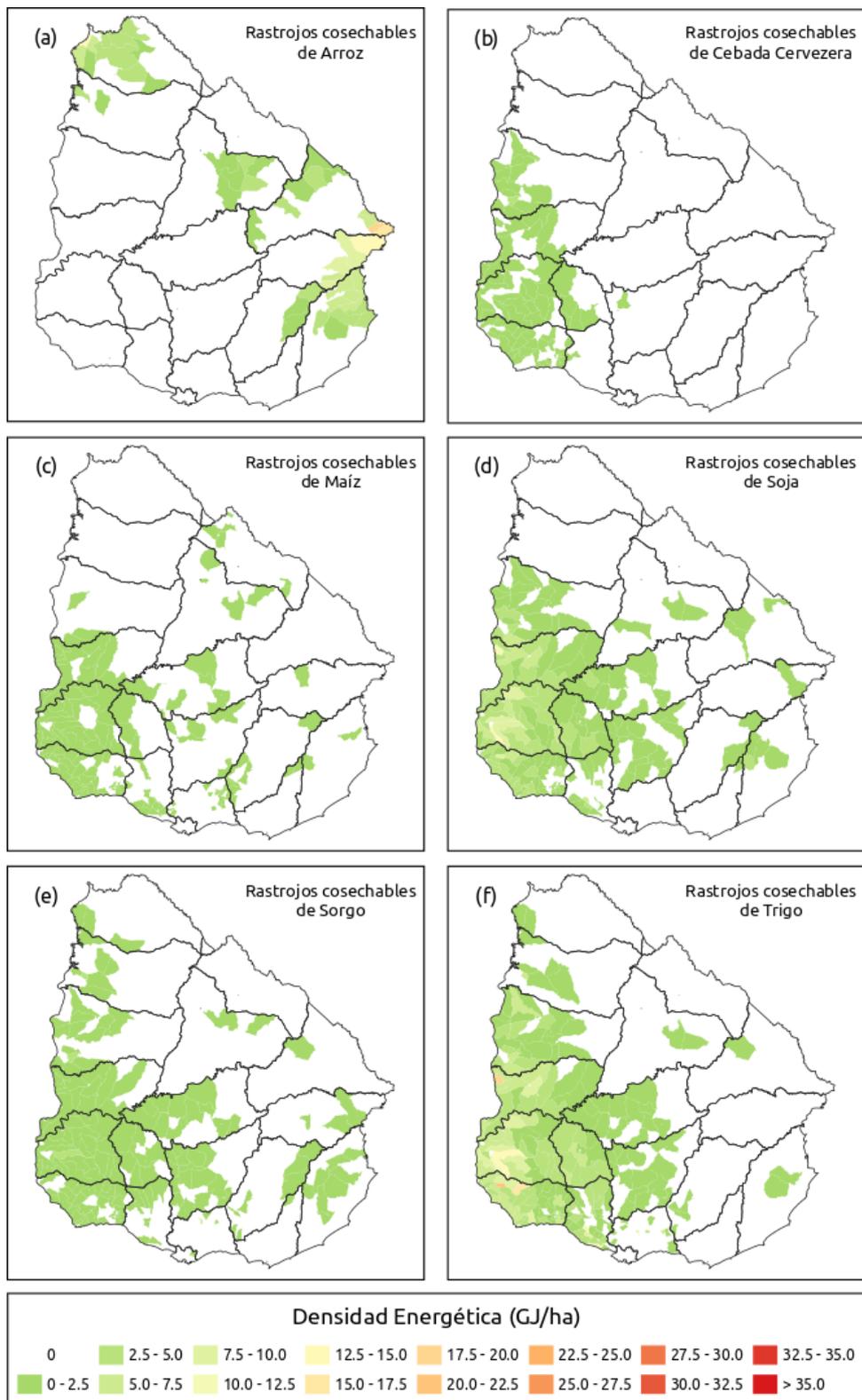


Figura 2.8: Distribución geográfica de la densidad energética de rastrojos cosechables por cultivo.

Analizando los cultivos de forma independiente, el cultivo de cebada se concentró en el litoral Oeste. Los cultivos de maíz y sorgo también se encontraron con mayor densidad en el litoral Oeste pero con presencia en el Centro y Este del país. Los cultivos de soja y trigo se extendieron por superficies muy similares, con mayores densidades en el litoral Oeste pero con presencia importante en el Centro del país y en menor medida en el Este. Por último, el cultivo de arroz se extendió por el litoral Este y Norte.

2.4. Conclusiones

A partir de la estimación de disponibilidad de biomasa residual y la cuantificación de su potencial energético se puede concluir que los rastrojos de cultivos presentan un potencial muy elevado, destacándose que la cosecha parcial de los rastrojos de soja, arroz o trigo fue suficiente para satisfacer la demanda de leña del Uruguay (industrial o residencial). En algunas zafras era posible satisfacer toda la demanda nacional con rastrojos de un solo cultivo.

Existe una gran diferencia en la disponibilidad de biomasa o potencial energético total (a nivel nacional) y por unidad de superficie sembrada (rendimiento de rastrojo cosechable o densidad energética). A nivel nacional, el potencial energético de los rastrojos en los últimos años se ordenó de forma decreciente como soja, trigo y arroz, maíz, cebada y sorgo. Mientras que por unidad de superficie cultivada, la densidad energética de los mismos se ordena de forma decreciente como arroz, maíz, trigo y sorgo, cebada y por último soja. Dos tercios de este potencial suele estar disponible en otoño/invierno debido a que son residuos de la cosecha de cultivos de verano.

La disponibilidad de estos rastrojos se encontró principalmente en el litoral Oeste debido a las concentraciones de los cultivos de soja, trigo, sorgo, cebada y maíz. Algunos de estos cultivos también se extendieron por la zona Centro y en menor medida en el Este. Otro foco importante de disponibilidad de rastrojos se encuentra en el litoral Este debido al cultivo de arroz. Los cultivos que presentaron mayores valores de densidad energética por unidad de superficie total (no solo la cultivada) fueron los de soja y trigo en los Departamentos de Soriano y Río Negro, así como el arroz en los Departamentos de Cerro Largo y Treinta y Tres.

Capítulo 3

Caracterización de biomasas como combustible

3.1. Introducción

Las características y calidad de la biomasa como combustible pueden variar en un amplio rango, especialmente los componentes de las cenizas. La variabilidad depende del tipo de biomasa (especie o parte de la planta), del proceso y condiciones de crecimiento (horas de luz solar, clima, época del año, tipo de suelo, pH, nutrientes, etc.), edad de la planta, fertilizantes y pesticidas utilizados (influyen fuertemente en algunos elementos como Cl , K , N , P y S), momento y técnica de cosecha, así como condiciones de transporte, almacenamiento y de la tecnología de pre-tratamiento que se le aplique [9, 17, 49]. Los pre-tratamientos pueden homogeneizar parcialmente la biomasa y mejorar las propiedades del combustible, pero estos tienen asociado un costo adicional. Las tecnologías de termoconversión, como la combustión, pirólisis y gasificación, están fuertemente ligadas con las características y calidad del combustible y sus cenizas, siendo más sofisticados cuanto menos homogéneo y de menor calidad sea el combustible [8, 49–51].

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

y sus cenizas, así como aplicar este conocimiento para su utilización innovadora y sostenible, son aspectos fundamentales relacionados con el uso de la biomasa como energético. La caracterización se basa en el conocimiento de las características químicas, físicas, geométricas, térmicas y minerales del combustible. Las principales características de interés para la caracterización son [2, 9, 11, 12, 49, 52–56]:

- Contenido de humedad;
- Composición elemental (C , H , O , N y S);
- Composición próxima o inmediata (contenido de materia volátil, carbono fijo y cenizas);
- Composición estructural (celulosa, hemicelulosa, lignina y extractivos);
- Poder calorífico;
- Degradación térmica (en atmósfera inerte y oxidante):
 - Termogravimetría (TG);
 - Calorimetría diferencial de barrido (DSC) o Análisis térmico diferencial (DTA);
- Características de las cenizas:
 - Composición elemental (MEB/EDS y XRF);
 - Composición en fases minerales (XRD);
 - Temperaturas de fusión de cenizas;
 - Análisis térmicos (TGA/DSC);
- Propiedades físicas:
 - Tamaño de partículas (distribución granulométrica);
 - Densidad (aparente y de lecho);
 - Molienda
 - Fluidez
- Propiedades térmicas:
 - Conductividad térmica;
 - Capacidad calorífica;

Existe una gran variedad de estudios enfocados en las propiedades de las biomásas, desde estudios de algunas propiedades específicas a un grupo seleccionado de biomásas, hasta revisiones bibliográficas que compilan y comparan dicha información [9–11, 17, 52, 56–60].

En el presente Capítulo se aborda la caracterización de las seis biomásas residuales (y sus cenizas) presentadas anteriormente y una biomasa de uso

tradicional como combustible (*Eucalyptus Dunnii*), realizando una descripción las propiedades a analizar, la metodología utilizada, así como la presentación y discusión de los resultados obtenidos comparando con datos de la bibliografía de referencia.

3.2. Principales propiedades como combustible

Algunas de las propiedades mencionadas anteriormente, principalmente las físicas, dependen de la preparación del combustible y pueden estar relacionadas directamente con una aplicación particular. Por lo tanto, para la caracterización se analizarán las propiedades más generales de las biomásas y sus cenizas. A continuación se describen las propiedades a analizar y su relevancia en los sistemas de termoconversión.

3.2.1. Humedad

Uno de los principales componentes no combustibles de las biomásas es la humedad, la cual puede representar entre 10 y 80 % en base húmeda (b.h.). Un elevado porcentaje de humedad en la biomasa con finalidad energética, tiene asociado una serie de problemas, de los cuales se puede destacar baja capacidad de ignición e inestabilidad de la combustión, reducción de la temperatura de los productos de combustión, aumento de flujo de humos y tiempos de residencia (con consecuente aumento las dimensiones de los equipos), reducción del poder calorífico neto, pérdidas de eficiencia de los equipos, aumento de emisiones de *CO* y compuestos volátiles orgánicos (CVO), requerimiento de etapas previas pretartamiento, como el secado [15, 49, 50, 61]. También afecta en la cosecha de la biomasa, la manipulación, el traslado y su almacenamiento [11, 15].

Por tales motivos, es deseable que el contenido de humedad sea el menor posible, teniendo un límite inferior al alcanzar en equilibrio con la humedad ambiente (EMC - *Equilibrium Moisture Content*) [11].

La humedad en las biomásas se puede clasificar como humedad libre (adherida a la superficie de las partículas de biomasa) y humedad unida a los poros internos de la misma. Estas diferencia influye en la velocidad y etapas del secado, evaporándose primero la humedad libre con gran velocidad y luego la humedad dentro de los poros internos, donde el fenómeno está dominado

por la difusión, reduciéndose la velocidad de pérdida de humedad [61]. La humedad es una solución acuosa mineralizada que contiene cationes ($Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ti$), aniones ($Br, Cl, CO_3, F, HCO_3, H_2PO_4, I, NO_3, OH, PO_4, SO_4$) o especies sin carga (H_4SiO_4). Al momento de la cosecha y en el secado de la biomasa, debido a la evaporación del agua, la solución acuosa se satura, precipitando minerales. De este modo se generan fosfatos, carbonatos, sulfatos, cloruros y nitratos, los cuales son solubles en agua. Esta es la razón por la cual las biomásas que permanecen un tiempo prolongado en el campo presentan un lixiviado de Ca, Cl, K, Mg, Na, P y S [9].

Existe también una diferencia entre las humedades determinadas en los análisis de laboratorio. Por un lado la humedad *in natura*, la cual corresponde al porcentaje de agua presente en la biomasa en su condición original. Por otro lado, la humedad analítica (o de análisis), la cual corresponde al porcentaje de agua en las muestras ya preparadas para realizar los ensayos de laboratorio (poder calorífico, análisis térmicos, análisis próximo, etc). La diferencia radica en que la primera es la humedad original de la biomasa, mientras que la segunda es la humedad en equilibrio con el ambiente, ya que la muestra fue previamente secada y molida [9].

3.2.2. Poder calorífico

El poder calorífico puede ser definido como la cantidad de energía liberada en forma de calor durante la combustión completa de una unidad de combustible, cuando el estado de los productos es igual al de los reactivos. Numéricamente es igual a la entalpía de reacción del combustible, pero con el signo opuesto. Para cada combustible se definen el poder calorífico superior e inferior. Siendo el superior (PCS), el calor liberado en la combustión completa cuando toda el agua de los productos condensa, por lo tanto se libera la energía de condensación. El poder calorífico inferior (PCI), corresponde al caso donde el agua de los productos de combustión no condensa, por lo tanto se encuentra en estado de vapor. La diferencia entre PCS y PCI es la energía liberada en la condensación del agua formada en la combustión a partir de la oxidación del hidrógeno del combustible [8, 62]. El conocimiento del poder calorífico de un combustible es esencial para realizar balances de energía y determinar la cantidad de combustible necesario para cada aplicación.

En algunas ocasiones, los poderes caloríficos superior e inferior también son

conocidos como bruto (*GCV* en inglés) y neto (*NCV* en inglés) respectivamente, en los cuales se incluye además el agua de constitución del combustible y por lo tanto se contabiliza la energía necesaria para evaporar la humedad [45]. El carbono y el hidrógeno aumentan el poder calorífico, mientras que el oxígeno lo disminuye. En las biomásas, dentro de los componentes estructurales de las mismas, la lignina es la fracción con mayor poder calorífico, comparado con el de la celulosa y hemicelulosa [50].

En la bibliografía existen varias relaciones empíricas, basadas en análisis estadísticos, que intentan predecir el poder calorífico a partir de la composición próxima y/o elemental del combustible [2, 11, 63–71].

3.2.3. Composición próxima (o inmediata)

La composición próxima (o inmediata), determinada mediante el análisis próximo, permite determinar las fracciones porcentuales en peso de los volátiles (*V*), carbono fijo (*CF*) y cenizas [11].

Los volátiles, son los gases generados en la pirólisis de la biomasa, los cuales pueden ser condensables o no (excluyendo el vapor de agua). Estos representan la fracción másica predominante en las biomásas, donde pueden llegar hasta 90 % en base seca (b.s.). La cantidad de volátiles influye en la degradación térmica del combustible y en el desempeño de la combustión. El tipo y cantidad de gases generados, así como las otras fracciones obtenidas en la pirólisis (gases condensables y carbono fijo), dependen de la temperatura y velocidad de calentamiento durante la pirólisis y del tamaño de partícula. Gracias al elevado contenido de volátiles presente en las biomásas, la ignición de estas resulta sencilla en comparación con otros combustibles sólidos de menor contenido de volátiles, como por ejemplo el carbón mineral. Los volátiles pueden ser subdivididos en gases como hidrocarburos livianos, monóxido de carbono, hidrógeno y alquitranes. La cantidad de materia volatilizada durante la pirólisis está relacionada con el contenido elemental de *C*, *H* y *O*. Cuanto mayor sea la razón entre *H* y *C*, mayor es el contenido de volátiles, y esté último disminuye cuanto menor sea la razón entre *O* y *C* [11, 49, 50].

El carbono fijo (o matriz carbonosa) es el residuo sólido que se obtiene luego de liberados los volátiles en la pirólisis. El carbono fijo es combustible sólido, el cual se oxida en una reacción heterogénea sólido-gas [11].

Las cenizas son el residuo sólido que permanece después de la combustión

completa del combustible. En las biomásas, las cenizas provienen de dos fuentes diferentes, una que es inherente a la biomasa y otra debido a la posibilidad de adherencia de tierra, polvo, piedras u otras impurezas a la biomasa, en las diferentes etapas de su manipulación [8, 50, 72]. Comparado con combustibles sólidos fósiles, como el carbón mineral, las biomásas generalmente presenten menor contenido de cenizas y siempre mayor contenido de volátiles [9]. Más adelante se detallan las propiedades y problemas que pueden ocasionar las cenizas en los sistemas de termoconversión.

3.2.4. Composición estructural

La biomasa lignocelulósica está compuesta por tres componentes principales (macromoleculares), celulosa, hemicelulosa y lignina, así como una fracción menor de extractivos y cenizas. Los tres componentes principales constituyen la pared celular, donde la celulosa es el esqueleto, la hemicelulosa el material de unión y la lignina quien da rigidez a la estructura [54, 73]. Los extractivos y las cenizas no son componentes estructurales. La celulosa y la hemicelulosa son macromoléculas constituidas con diferentes carbohidratos, mientras que la lignina es un polímero aromático irregular [8, 12, 50].

La celulosa generalmente es la fracción que se encuentra en mayor cantidad, alcanzando valores entre 40 y 60 % de fracción másica en base seca. Es un polisacárido macromolecular lineal, el cual consiste en una cadena larga de glucosa (β -D-glucosa) [11, 73, 74].

A diferencia de la celulosa, la hemicelulosa está compuesta por heteropolisacáridos de cadena corta, presentando una estructura amorfa y ramificada, la cual forma una matriz que envuelve a la celulosa. El contenido másico de hemicelulosa suele estar entre 15 y 30 % (b.s.). La hemicelulosa generalmente está compuesta por monosacáridos de 5 y 6 átomos de carbono (glucosa, manosa, galactosa, xilosa y arabinosa). Además pueden encontrarse ácidos urónicos [73, 74].

A diferencia de los carbohidratos, la lignina (tercer componente de la pared celular) es un compuesto amorfo y ramificado, el cual ocupa los espacios vacíos, dando resistencia al tejido vegetal, rigidez a la pared celular y actuando como una barrera a la degradación enzimática de la pared celular. El contenido de lignina en las biomásas puede encontrarse entre 10 y 25 % variando según la especie y entre las distintas partes de la planta [73, 74].

El análisis de la estructura de las biomásas es importante para el desarrollo de procesos de producción de otros combustibles y productos químicos en bio-refinería, así como en el estudio de los fenómenos de conversión termo-química como la combustión, pirólisis y gasificación [11, 12]. La importancia radica en que para un proceso determinado, el comportamiento de cada componente es distinto al del resto [8].

3.2.5. Composición elemental

Los elementos que componen las biomasa se pueden clasificar según la abundancia¹ como mayores (>1,0%), menores (0,1-1,0%) y trazas (<0,1%). Los elementos que se encuentran en mayor proporción (en masa), ordenados de forma decreciente, son *C*, *O* e *H* y en algunos casos *N*, *Ca*, *S* y *K*. Los elementos menores incluyen *Si*, *Mg*, *Al*, *S*, *Fe*, *P*, *Cl* y *Na*. Por último se pueden encontrar trazas de *Mn*, *Ti*, *Cd*, *Co*, *Ni*, *V*, *Zn*, *Cu*, *Cr* y *Pb*, entre otros. Los compuestos orgánicos están constituidos por *C*, *H*, *O*, *N* y *S*, mientras que el resto de los elementos mencionados forman los compuestos inorgánicos. No obstante, en algunos compuestos orgánicos se encuentran en la materia inorgánica, así como compuestos inorgánicos se encuentran en la materia orgánica [9].

Cd, Co, Ni, V, Zn

La composición elemental es una de las características técnicas más importantes del combustible, siendo la base para el análisis de los procesos de combustión, tales como el cálculo de los flujos de aire, gases, entalpía, estudio del impacto ambiental y desgaste de equipamientos [2, 51, 75].

A grandes rasgos, la composición de los diferentes tipos de biomásas, no difiere mucho de unas a otras. Generalmente el contenido de carbono se encuentra entre 30 y 60% (b.s.), el de hidrógeno de 5 a 7% y del oxígeno de 30 a 45%. Parte del *C* presente en la biomasa se encuentra en estructuras parcialmente oxidadas, lo que explica el bajo poder calorífico de las biomásas comparado con el del carbón mineral. El contenido de *N*, *S* y *Cl* generalmente es reducido, pero son importantes para determinar las emisiones contaminantes (NO_x y SO_x), así como la ocurrencia de corrosión en los sistemas de quema tradicionales. [8, 49, 50, 53].

La determinación de la composición elemental de los compuestos orgánicos

¹Fracciones másicas en base seca sin cenizas.

de las biomásas (contenido de C , H , N , S y O) se realiza por medio del análisis último, expresándose los resultados en porcentaje de masa en base seca o en base seca sin cenizas. A fin de comparar las composiciones elementales de diferentes combustibles sólidos, esta suele representarse gráficamente mediante el diagrama de Kreylen, que representa el cociente atómico $H:C$ en función del cociente atómico $O:C$ [11].

3.2.6. Degradación térmica

La degradación térmica de una sustancia (es decir, como se ve afectado el material por efecto de la temperatura) se estudia por medio de análisis térmicos (o termogravimétricos), siendo estos la termogravimetría (TG) y la calorimetría diferencial de barrido¹ (DSC por sus siglas en inglés). Los mismos se pueden realizar con una tasa (o rampa) de calentamiento constante o variable en el tiempo, así como en atmósfera oxidante y/o inerte, de los cuales se obtienen resultados diferentes y complementarios [76]. En las biomásas, los análisis térmicos en atmósfera oxidante simulan las condiciones de una combustión, mientras que en atmósfera inerte se produce la pirólisis de la misma.

A partir de estos análisis, que pueden realizarse de forma simultánea, se determina la ocurrencia de fenómenos como deshidratación (o secado), volatilización, combustión, rangos de temperatura y pérdida de masa asociada a estos, tasas de pérdida de masa, temperatura de ignición [65, 77–84], identificación y cuantificación de reacciones endotérmicas y exotérmicas [61, 76, 81], estimación de parámetros cinéticos [73, 77], deconvolución para determinar la composición estructural [65, 79], entre otras aplicaciones.

3.3. Propiedades de las cenizas de biomasa

Como primer punto sobre las cenizas, es relevante destacar que los términos cenizas, materia inorgánica y minerales de una biomasa no son sinónimos dado engloban componentes con diferente naturaleza y en diferentes cantidades [9]. La materia inorgánica comprende fases sólidas cristalinas, semicristalinas y amorfas en la biomasa. Los minerales, forman parte de la materia inorgánica, pero excluyen la materia inorgánica amorfa e incluye solamente minerales y

¹El DSC puede ser sustituido por Análisis Térmico Diferencia (DTA) aunque no son totalmente equivalentes.

mineraloides en la biomasa que pertenecen a clases, grupos y especies de minerales estrictamente divididos y definidos en el sentido mineralógico. Por el contrario, las cenizas son el residuo inorgánico que resulta de la combustión (u oxidación) completa de la biomasa y está compuesto por fases inorgánicas originales, generadas a partir de los componentes inorgánicos, orgánicos y fluidos de la biomasa [9]. Además existe una diferencia entre las cenizas generadas en laboratorio, como resultado de la combustión completa, y las cenizas resultantes de una combustión completa o incompleta en condiciones industriales, el cual puede tener parte de materia orgánica sin quemar [52, 56].

Las cenizas son una de las características más estudiadas de las biomasa, aunque a pesar de ello aun no se tiene un conocimiento íntegro de las mismas debido a su complejidad, dado que las cenizas dependen de la propia naturaleza de la biomasa, así como su acondicionamiento y de la tecnología de combustión [9]. Los principales desafíos técnicos para el empleo de las biomasa como energético están relacionadas con el contenido de cenizas y propiedades de las mismas [50].

La composición de las cenizas depende de muchos factores, dentro de los cuales se puede destacar [17, 52]:

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

En los casos en que el contenido de cenizas es muy elevado (o anormal), esto puede dar indicio de contaminaciones, como por ejemplo [52]:

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

3.3.1. Composición elemental de las cenizas

Los principales elementos que componen las cenizas de biomásas son *Si*, *Al*, *Ca*, *Mg*, *K*, *P*, *Na*, *S*, *Fe*, *Mn*, *Ti* y *Cl*, los cuales suelen considerarse que se encuentran en forma de óxidos [9]. La cantidad absoluta y relativa de cada uno de ellos contribuye a diferentes problemas tecnológicos y ambientales durante el uso de las biomásas como combustible [49, 50, 72, 85]. Por ejemplo, problemas de incrustaciones en las superficies de intercambio de calor (*fouling* y *slagging*), corrosión, abrasión, temperaturas de fusión bajas, formación de compuestos nocivos para la salud y el ambiente, emisión de material particulado, entre otros [56].

Algunos de los elementos que constituyen las cenizas son nutrientes esenciales para plantas y animales, los cuales pueden ser macronutrientes (*K*, *Ca*, *Mg*, *P* y *S*) y micronutrientes (*Fe*, *Mn* y *Cl*). Los elementos *Si*, *Al* y *Na* normalmente no son esenciales para el crecimiento de las plantas [56].

La determinación elemental de la cenizas suele realizarse a partir de técnicas espectroscópicas como por ejemplo espectroscopia de rayos X por energía dispersiva (EDS) o fluorescencia de rayos X (XRF). Como resultado se obtienen los porcentajes máxicos de cada elemento, a partir del cual se calculan los porcentajes máxicos normalizados de los principales óxidos [86].

Los seis óxidos más abundantes en las cenizas (óxidos de *Si*, *Al*, *Ca*, *Mg*, *K*, *P*) pueden ser agrupados en tres grupos (*Si-Al*, *Ca-Mg*, *K-P*) a partir de correlaciones positivas entre ellos y negativas con los de otros grupos determinadas por Vassilev et al. [9]. Los otros seis óxidos (óxidos de *Na*, *S*, *Fe*, *Mn*, *Ti* y *Cl*) son distribuidos en los tres grupos anteriores según el grado de dependencia. A partir de estas agrupaciones, la representación de la composición de las cenizas en un diagrama ternario, puede ser utilizada como una clasificación primaria, donde se identifican (o definen) cuatro tipos de cenizas. Además, dependiendo de la concentración de los diferentes óxidos ácidos y básicos presentes en las cenizas, estas pueden clasificarse en subtipos de acidez baja, media o alta. La representación gráfica e interpretación de cada tipo y subtipo se presenta en la discusión de resultados en la sección 3.5.7.

A pesar de que la metodología más ampliamente utilizada para analizar la composición de las cenizas es considerando su composición en la forma de óxidos, su estructura mineralógica está definida típicamente por silicatos, sulfatos, carbonatos, sales y óxidos, entre otros [10]. Para determinar las fases

minerales se utiliza la técnica de difracción de rayos X (XRD).

3.3.2. Temperatura de fusión de las cenizas

El comportamiento de las cenizas al fundirse es uno de los aspectos más importantes a estudiar a fin de determinar cuán propensas son a formar escoria fundida o parcialmente fundida, así como favorecer la formación de *fouling* y corrosión en los intercambiadores de calor o paredes del hogar en los generadores de vapor y otros equipos de termoconversión [49, 87].

Las cenizas de biomasa son un sistema multicomponente de material en polvo y no tiene un punto de fusión específico, por el contrario, su fusión ocurre en un amplio rango de temperaturas [52]. Por lo tanto, para su análisis se determinan cuatro temperaturas características. Una de las técnicas para determinar estas temperaturas, es por medio del llamado test del cono, en el cual se calienta un cono de cenizas (o pirámide) y se observa su comportamiento con el aumento de temperatura. En dicho análisis se determinan las temperaturas para cuatro estados característicos [72, 88, 89]:

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

La presencia de algunos elementos como *Ca* y *Mg* en las cenizas normalmente incrementan la temperatura de fusión de las mismas. Por otro lado, el *K*, *Na* y *Cl* la disminuyen [49]. La determinación de estas temperaturas es uno de los métodos más directos de estimar la tendencia a ocurrir problemáticas asociadas a las cenizas, quienes se reducen a medida que aumenta la temperatura de fusión [90].

3.3.3. Problemática asociada a las cenizas

Las cenizas generadas en la combustión afectan el desempeño de los equipos, así como su vida útil, donde los principales problemas son la formación de deposiciones, aglomerados, corrosión y erosión [17, 53, 56, 58, 59, 87, 90–92]. La ocurrencia de deposiciones reduce la transferencia de calor y por lo

tanto la eficiencia de los sistemas. La acumulación de deposiciones también puede afectar los flujos de gases e inclusive generar problemas mecánicos, al punto de ocasionar paradas para realizar mantenimiento [93]. Sumando a esto, las cenizas también generan problemas ambientales dado que una fracción de estas es arrastrada a la atmósfera junto con los gases emitiendo material particulado [17, 91].

En la figura 3.1 se presenta un esquema de los mecanismos de formación y transformación de las cenizas en la combustión de biomasa. Durante la combustión de partículas de biomasa, en la etapa de pirólisis, volatilizan compuestos organometálicos (que contienen *Cr*, *V*, etc.). Luego otros compuestos formados por metales alcalinos y alcalinotérreos (*K*, *Na*, *Ca*), así como trazas de otros elementos (*Hg*, *As*, *Se*) difunden a través de la matriz carbonosa y son liberados en forma gaseosa. Los metales alcalinos acaban siendo emitidos en forma de gases (*KOH*, *KCl*, *K₂SO₄*, *NaCl*, *Na₂SO₄*, etc.). A medida que la temperatura del flujo de gases disminuye, parte de estos gases forman partículas inferiores a $1\mu\text{m}$ (aerosoles) por medio de mecanismos de nucleación, condensación, adsorción y reacciones químicas. Una fracción de los compuestos que condensan pueden actuar de aglutinante entre partículas que son arrastradas por el flujo de gases (*fly ash*) generando aglomerados de mayor tamaño [91].

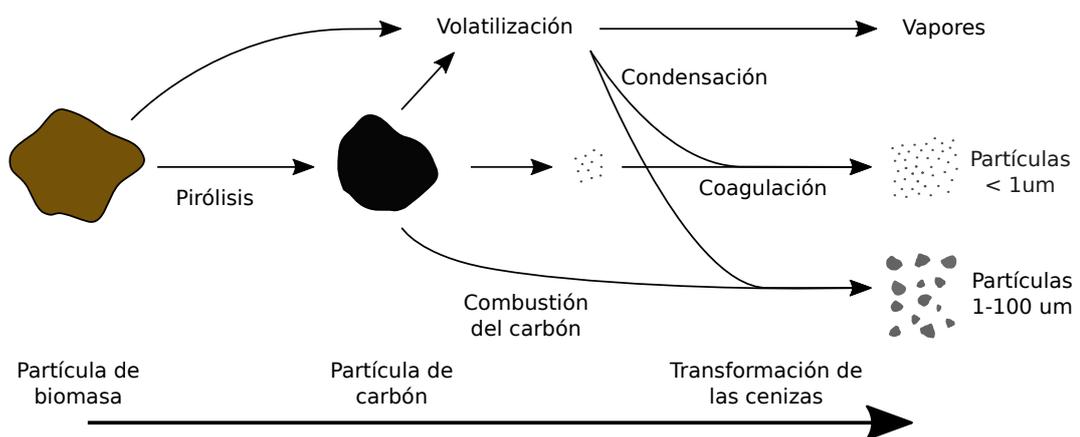


Figura 3.1: Esquema de formación y transformación de cenizas en la combustión de biomasa. Adaptado de [91, 94]

Además, la presencia de compuestos con cloro y azufre como *HCl* y *H₂S* en los gases contribuyen a la corrosión de los equipos. El azufre en la forma de *SO₂* y *SO₃* también puede reaccionar con cloruros alcalinos (*KCl* o *NaCl*)

formando sulfatos. La condensación de estos sulfatos alcalinos, así como los cloruros alcalinos, óxidos y carbonatos al reducirse la temperatura de los gases contribuyen a la formación de partículas inorgánicas [17].

Los metales alcalinos también pueden formar aglomerados al reaccionar con SiO_2 de las cenizas o del lecho (en sistemas de lecho fluidizado). En las biomásas leñosas, quienes tienen bajo contenido de Si pero presencia importante de K se forman silicatos de bajo punto de fusión en las paredes de las partículas del lecho. Para el caso de los residuos agrícolas, con alto contenido de K y Si , la formación de aglomerados en el lecho se debe a la adición de partículas debido a silicatos de potasio generados por las cenizas y que se encuentran parcialmente fundidos [91].

Las partículas que condensan al bajar la temperatura de los humos pueden ser emitidas a la atmósfera o bien adherirse a las superficies de intercambio, generando una película pegajosa a la cual se adhieren otras partículas, siendo el origen de las deposiciones o incrustaciones [91]. Estas deposiciones también pueden comenzar con la sinterización, evento en cual partículas de ceniza parcialmente fundidas y sueltas se adhieren entre sí, volviéndose más densas [95]. Las deposiciones que se forman se distinguen según dos tipos: escoria (*slagging*) y ensuciamiento (*fouling*). El *slagging* refiere a formación de grumos de cenizas fundidas (parcial o totalmente), las cuales ocurren en las secciones de alta temperatura en los sistemas de combustión (generadores de vapor y hornos), donde predomina la transferencia de calor por radiación. Algunos autores hacen la distinción entre escoria (*slagging*) y sinterizado (*sintering*), donde el segundo refieren a una formación porosa de cenizas fundidas con propiedades vítreas al enfriarse [17]. El *fouling* tiene lugar en las zonas de transferencia de calor por convección y se debe a la formación de depósitos de cenizas a medida que los gases se enfrían y condensan compuestos que previamente volatilizaron [93]. Una vez que la superficie se encuentra pegajosa, otros compuestos no volátiles (formados por Si , Al u óxidos), los cuales pueden estar parcialmente fundidos o no, se adhieren a la superficie [90]. La formación de estas deposiciones, además de actuar como una resistencia a la transferencia de calor, puede facilitar la corrosión [17].

El *slagging* depende de la composición del combustible, la temperatura de los gases y las superficies (generalmente los tubos del sobrecalentador de un generador de vapor), los gradientes de temperatura, la velocidad de gas, la orientación de los tubos, entre otros. La presencia de silicio, como parte de la

propia biomasa o adquirido del entrono, interviene en el *slagging* reaccionando con los metales alcalinos. De este modo, el *slagging* suele estar compuesto principalmente por K , Ca y Si , con presencia también de Na , Mg y Al [17]. La escoria generada por las cenizas de biomasa suele ser menos porosa, más viscosa y resistente que la formada por las cenizas de carbón mineral, generando mayor resistencia para ser retirada y por ende es más crítico su detección temprana a fin de evitar problemas graves [90].

Los problemas más severos tanto de *slagging* como de *fouling* ocurren con biomazas cuyas cenizas tienen temperaturas de fusión bajas [59]. La presencia de Si propicia la formación de silicatos alcalinos, como por ejemplo silicatos ricos en potasio cuando la relación $K:Ca$ es alta, los cuales junto con sales y fosfatos de potasio reducen la temperatura de fusión [17]. Además, la presencia de cloruros y sulfatos de potasio en las cenizas reducen también la temperatura de fusión de las mismas [90]. Las cenizas de rastrojos (u otros cultivos de corta duración) generalmente alcanzan la fusión a menores temperaturas que las cenizas de biomazas leñosas [59]. Esto se debe a que las primeras suelen tener contenidos elevados de metales alcalinos (K y Na) y Si , así como bajos contenidos de metales alcalinoterreos (Ca y Mg). Las biomazas leñosas por el contrario suelen tener contenidos elevados de Ca y Mg junto a bajos contenidos de Si [90].

Por lo tanto, los metales alcalinos (principalmente K) y alcalinoterreos, sumado a otros elementos como silicio, fósforo, azufre y cloro son los de mayor relevancia en sistemas de combustión de biomazas, dado que participan en reacciones que afectan directamente al *slagging*, *fouling*, aglomeraciones, emisiones, en consecuencia a la eficiencia y mantenimiento de los equipos [17].

3.3.4. Predicción de problemas a partir de índices empíricos

La predicción del comportamiento de la cenizas y la tendencia a generar problemas como *fouling*, *slagging*, corrosión, fusión y sinterización en los sistemas de combustión ha sido el foco de estudio de muchos trabajos, generando índices empíricos a partir de la composición elemental de las cenizas [17, 53, 72, 86, 87, 96, 97]. La gran mayoría de estos índices se basan en el conocimiento en la composición de la cenizas (o el propio combustible) y los efectos que tienen sobre los distintos fenómenos. A pesar de que estos índices

no tienen en cuenta las complejidades de los sistemas y hogares de combustión ni de los intercambiadores de calor, son ampliamente utilizados junto con pruebas piloto para la toma de decisiones [53, 97]. Algunos de estos índices son adaptados de trabajos anteriores sobre el comportamiento de las cenizas de carbón mineral, por lo tanto no siempre son aplicables o cenizas con índices similares pueden llevar a comportamientos diferentes [17]. Estas diferencias se deben a que la composición y las temperaturas de fusión de las cenizas de las biomásas son mucho más variables que las del carbón mineral [59]. Los índices más utilizados son el Índice Alcalino (AI : ecuación 3.1) y la relación base-ácido ($R_{B/A}$: ecuación 3.2) [53, 96, 97]. No obstante, existen una gran variedad de índices, algunos de los cuales se describen a continuación.

Índice alcalino

El índice alcalino (AI) expresa la cantidad de óxidos alcalinos en el combustible por unidad de energía (ecuación 3.1), el cual puede ser utilizado para predecir la tendencia a generar *fouling* y/o *slagging* [17, 96].

$$AI[kg GJ^{-1}] = \frac{K_2O + Na_2O}{PCS} \quad (3.1)$$

La probabilidad de ocurrencia de estos problemas aumenta a medida que AI crece, la probabilidad es baja para valores inferiores a 0,17 kg GJ⁻¹, moderada entre 0,17 y 0,34 kg GJ⁻¹, por último en caso de ser superior a 0,34 la probabilidad es elevada [96].

Relación base-ácido

Otro índice ampliamente utilizado es la relación base-ácido $R_{B/A}$ (ecuación 3.2) o su versión simplificada $R_{B/A,Simp}$. (ecuación 3.3). Este índice fue desarrollado para carbón mineral, cuyas cenizas son ricas en Si , asumiendo que los compuestos básicos reducen la temperatura de fusión y por lo tanto es esperable un aumento en la tendencia a generar *fouling* y *slagging* cuanto mayor sea $R_{B/A}$ dado que se reduce la temperatura de fusión [72, 96]. No obstante, para las biomásas esto no es estrictamente cierto debido a la variabilidad de composiciones de sus cenizas, dentro de las cuales es posible obtener valores de $R_{B/A}$ elevados (con contenidos de Si bajos) con temperaturas de fusión altas. Sumado a esto, la presencia de CaO o K_2O en las cenizas genera efectos opuestos en la fusión [17, 87, 93]. En ocasiones, dado que la presencia

de P_2O_5 favorece la formación de fases con bajo punto de fusión, este es sumado a los óxidos básicos obteniéndose un índice ($R_{B/A+P}$: ecuación 3.4), donde la tendencia es la misma, cuanto mayor es la relación base-ácido mayor es la tendencia a generar *fouling* [17, 72, 86, 87].

$$R_{B/A} = \frac{\%(Fe_2O_3 + CaO + MgO + K_2O + Na_2O)}{\%(SiO_2 + TiO_2 + Al_2O_3)} \quad (3.2)$$

$$R_{B/A,Simp.} = \frac{\%(Fe_2O_3 + CaO + MgO)}{\%(SiO_2 + Al_2O_3)} \quad (3.3)$$

$$R_{B/A+P} = \frac{\%(Fe_2O_3 + CaO + MgO + K_2O + Na_2O + P_2O_5)}{\%(SiO_2 + TiO_2 + Al_2O_3)} \quad (3.4)$$

Índice de *Fouling*

Otro índice utilizado para analizar las cenizas es el índice de *fouling* (Fu : ecuación 3.5), el cual se basa en $R_{B/A}$, y por lo tanto con las mismas limitantes, considerando también el contenido de alcalinos ($K_2O + NaO$). Cuanto mayor es este índice mayor es la tendencia al *fouling* [17, 72, 86, 87].

$$Fu = R_{B/A}(K_2O + Na_2O) \quad (3.5)$$

Según Teixeira et al. [93] este índice puede ser más adecuado para biomásas dado que le da más peso relativo a los metales alcalinos, los cuales agudizan los problemas de *fouling*. No obstante, manifiestan que este índice podría mejorarse contemplando la presencia de Cl y S dado que favorecen la volatilización de los elementos alcalinos.

Conductividad térmica

A partir de la composición se ha determinado una correlación empírica para determinar la conductividad térmica de las cenizas (ecuación 3.6) [86, 87]. La conductividad térmica es un parámetro fundamental que afecta el desempeño de los equipos, particularmente a la transferencia de calor. Esta correlación se basa en que al aumentar $R_{B/A+P}$ aumenta la posibilidad de sinterización de las cenizas [86].

$$\lambda(W\ m^{-1}K^{-1}) = 0,773\log(R_{B/A+P}) + 0,673 \quad (3.6)$$

Índices de viscosidad

Los índices DP (ecuación 3.7) y LF (ecuación 3.7) determinan una relación entre la composición de las cenizas y la viscosidad. Cuanto menor sea DP y LF menor es la viscosidad [86].

$$DP = \frac{\%(CaO + MgO)}{\%(Fe_2O_3 + CaO + MgO + K_2O + Na_2O)} \quad (3.7)$$

$$LF = \frac{\%(CaO + MgO)}{\%(Fe_2O_3)} \quad (3.8)$$

Predicción de temperaturas de fusión

Para predecir las temperaturas de fusión es posible utilizar cocientes molares de los principales elementos presentes en las cenizas. En cenizas donde predomina Ca , Si , K y Mg , es aplicable el cociente definido por 3.9, donde es esperable una temperatura de sinterización menor a 1100°C en caso de que el cociente sea mayor a 1. Para cenizas con alto contenido de P el cociente aplicable está dado por 3.10 [17].

$$\frac{Si}{Ca + Mg} \quad (3.9)$$

$$\frac{Si + P + K}{Ca + Mg} \quad (3.10)$$

La presencia de Si en las cenizas puede retener especies alcalinas formando silicatos alcalinos. Cuando la relación $K:Ca$ es alta, se forman silicatos ricos en K , quienes junto a sales y fosfatos ricos en K reducen el punto de fusión de las cenizas, contribuyendo a la sinterización y *slagging*. En los casos donde las relaciones molares de $Si:K$ y $(Si + P + K):(Ca + Mg)$ son altas aumenta la probabilidad de ocurrencia de sinterización y *slagging* [17].

Por el contrario, cuando la relación $K:Ca$ es baja (3.11), es posible alcanzar temperaturas de fusión superiores a 1100°C [17].

$$\frac{K}{Ca} \quad (3.11)$$

Fernández et al. [98] hacen referencia a que los problemas de sinterización más severos ocurren con cenizas en las cuales el cociente entre óxidos de metales alcalinoterreos y alcalinos es menor a 2.

Estimación de tendencias a la deposición a partir de las temperaturas de fusión

Considerando que los principales problemas de *fouling* y *slagging* están relacionados con las bajas temperaturas de fusión, varios estudios han determinado rangos de temperatura para los puntos característicos de la fusión de cenizas a fin de estimar la ocurrencia de estos fenómenos, los cuales son más severos cuanto menor sean estas temperaturas. Según la revisión bibliográfica de Chen et al. [90], se puede categorizar la tendencia al *slagging* como baja, media o alta según los valores de DT, ST y HT que se presentan en la tabla 3.1.

Sumando a esto, varios autores utilizan el índice de fusibilidad de las cenizas (*AFI*), calculado según la ecuación 3.12, a partir de las temperaturas de deformación y hemisférica [72, 93].

$$AFI = \frac{4DT + HT}{5} \quad (3.12)$$

Tabla 3.1: Índices empíricos de las cenizas.

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

3.3.5. Alternativas para mitigar problemas

Existe una serie de alternativas para evitar o mitigar los problemas generados por las cenizas, intentando minimizar los problemas relacionados con las bajas temperaturas de fusión así como la emisión de material particulado. En primer lugar se debe analizar las cenizas y sus respectivos índices para evaluar la mejor estrategia [15–17].

- Utilizar equipos diseñados para trabajar con biomásas cuyas cenizas funden a bajas temperaturas.
- Recircular humos para mantener la temperatura de los gases por debajo de niveles críticos.
- Realizar entradas fraccionadas del aire (aire primario, secundario, etc)
- Refrigerar la parrilla y/o el lecho.
- En los sistemas de lecho fluidizado cambiar el material del lecho.
- Mezclar biomásas problemáticas con biomásas de mejor calidad como por ejemplo biomásas leñosas o carbón mineral.
- Realizar pretatamiento a las biomásas antes de su combustión para eliminar algunos elementos o especies, como por ejemplo los solubles en agua.
- Realizar una cosecha de biomasa cuidadosa evitando la contaminación con suelo.
- Utilizar aditivos con la finalidad de generar cenizas con composiciones menos problemáticas.

Las estrategias que reducen la temperatura del lecho y/o de los gases y generan una atmósfera reductora (o con menos concentración de O_2), como la recirculación de humos, la refrigeración de la parrilla, la distribución del aire en etapas, reducen las emisiones de NO_X , material particulado y productos de combustión incompleta (CO e hidrocarburos no quemados), así como reducir los problemas de *slagging*, *fouling* y aglomerados [17].

El lavado o lixiviado de las biomásas puede reducir el contenido de especies alcalinas, azufre y cloro, quienes son determinantes en los problemas generados por las cenizas [91].

Los aditivos suele utilizarse para aumentar la temperatura de fusión de las cenizas así como reducir emisiones contaminantes. Los aditivos generalmente utilizados para evitar el *fouling* son: caolín, calcita, piedra caliza, silicatos de

aluminio, sulfato de amonio, lignosulfonato, fosfato de calcio, ácido fosfórico, bentonita, arcilla, tiza, entre otros. Para reducir los problemas de *slagging* suelen utilizarse aditivos a base de calcio: cal (CaO), talco, calcita/carbonato de calcio ($CaCO_3$), hidróxido de calcio ($Ca(OH)_2$), piedra caliza, a base de calcio y magnesio: dolomita ($CaMg(CO_3)_2$), así como aditivos a base de azufre y a base de aluminio [17].

3.4. Metodología

3.4.1. Recolección y acondicionamiento de muestras

Como fue mencionado anteriormente, el trabajo se centra en el estudio de los residuos generados en el campo por los principales cultivos del Uruguay (arroz, cebada, maíz, soja, sorgo y trigo), así como una biomasa tradicional (*Eucalyptus Dumnii*) a fin de evaluar las diferencias.

La recolección de muestras de los rastrojos está sujeta a la disponibilidad de los mismos, principalmente debido a los períodos zafrales de los diferentes cultivos. Por un lado se tienen cultivos de verano (arroz, sorgo, maíz y soja), los cuales su cosecha se realiza entre marzo y mayo, mientras que los cultivos de invierno (cebada y trigo) se cosechan entre octubre y noviembre. En el mes de mayo del 2016 se realizó el muestreo de los cultivos cerealeros de sorgo y maíz. Estas biomásas fueron recolectadas de la Estación Experimental EEMAC de la Facultad de Agronomía en el departamento de Paysandú. Del mismo origen son las muestras de los rastrojos de cebada y trigo, cosechados en noviembre de 2016. Los rastrojos de soja analizados provienen de un campo particular del departamento de Flores y los rastrojos de arroz del departamento de Treinta y Tres, ambos cosechados en 2019.

El muestreo se realizó tomando las precauciones para que la muestra sea representativa, tanto en las diferentes fracciones que pueda tener la muestra (hojas, tallos, chalas, etc.), así como en la disposición de la misma (ubicación dentro del lecho sobre el suelo o si se encontraba apilada). El transporte de las mismas se realizó en bolsas plásticas selladas, con la finalidad de mantener la humedad original. En la Tabla 3.2 se presenta el listado de las biomásas recolectadas, el cultivar de las mismas y la nomenclatura utilizada en la presentación de resultados.

Según se describe en la próxima sección 3.4.2, el primer análisis realizado

fue la determinación de la humedad total (*in natura*) de las biomásas, secando las muestras en estufa (figura 3.2a) [99]. Las muestras secas se redujeron en molino de cuchillas, con la finalidad de acondicionarlas adecuadamente para realizar el resto de los análisis. Para la molienda se utilizaron molinos *IKA MF 10* (figura 3.2b) y *Retsch Mühle*, del Departamento de Procesos Forestales del Instituto de Ingeniería Química (Fing-Udelar) y Laboratorio de la Cátedra de Edafología y Fertilidad (FAgro-Udelar) [100].



(a) Secado de Rastrojo de Soja.



(b) Molino IKA MF 10.

Figura 3.2: Fotografías del horno de secado y molino.

3.4.2. Análisis de laboratorio

La caracterización de las biomásas como combustible se basó en una serie de análisis según se detalla en la tabla 3.3, así como las normas, métodos y/o

Tabla 3.2: Listado de biomásas recolectadas

Biomasa	Cultivar o especie	Nomenclatura
Rastrojo de Arroz	INIA MERIN	RA
Rastrojo de Cebada	CLE 233	RC
Rastrojo de Maíz	SPS 2866	RM
Rastrojo de Soja	DM 6.2i	RSj
Rastrojo de Sorgo	Topper (TRC)	RSr
Rastrojo de Trigo	DM fuste	RT
Chip de Eucalyptus	Dunnii	ED

técnicas aplicadas y los laboratorios donde fueron realizados.

Tabla 3.3: Listado de análisis de laboratorio para la caracterización.

Análisis	Norma o Método	Laboratorio
Humedad Total	UNE-ISO 18134-1 y 2:2016 [99, 101]	[I]
<i>Análisis Próximo</i>		[I]
Humedad	UNE-ISO 18134-3:2016 [102]	
Cenizas	UNE-ISO 18122:2016 [103]	
Volátiles	UNE-ISO 18123:2016 [104]	
Carbono Fijo	Por diferencia	
Poder Calorífico	UNE-ISO 14918:2011 [45]	[I]
<i>Análisis Elemental</i>		[II] y [III]
C, H, N, S	Análisis de Elementos Livianos	
O	Por diferencia	
<i>Composición estructural</i>		[IV]
Extractivos	NREL/TP-510-42619	
Carbohidratos y lignina	NREL/TP-510-42618	
<i>Degradación térmica</i>	TGA/DSC	[V]
<i>Análisis elemental</i>	MEB-EDS	[VI]
	XRF	[VII]
<i>Composición en fases minerales</i>	XRD	[VIII]
<i>Temperatura de fusión de cenizas</i>	ASTM D1857:2004 [88]	[I]

[I] Lab. de Combustibles y Lubricantes - IIMPI - Facultad de Ingeniería - Udelar

[II] Departamento Estrella Campos - FQuim - Udelar

[III] INIA - Cede Tacuarembó

[IV] Laboratorio de Ingeniería de Procesos Forestales del IIQ - Fing - Udelar

[V] Laboratorio de Alto Impacto del CURE-Udelar

[VI] Unidad de Microscopía Electrónica de Barrido - FCiencias - Udelar

[VII] Departamento de Materiales y Minas - IIQ - Fing - Udelar.

[VIII] Cryssmat-Lab./DETEMA de FQuim - Udelar

Los análisis de humedad total, análisis próximo y poder calorífico fueron realizados en el Laboratorio de Combustibles y Lubricantes del Instituto de Ingeniería Mecánica y Producción Industrial (IIMPI) de la Facultad de Ingeniería (UdelaR). La determinación de la humedad total se realizó en una estufa a 60°C a fin de evitar la posibilidad de volatilización de extractivos livianos, hasta alcanzar masa constante [99]. El análisis próximo se realizó bajo las normas ISO 18122 [103], 18123 [104] y 18134-3 [102] utilizando una mufla Thermo Scientific F6010 y balanza Radwag AS 310 (apreciación 0,1 mg). Se utilizaron entre 6 y 8 crisoles con tapa y aproximadamente 1,1 g de muestra húmeda por crisol en la determinación de la humedad. Luego del secado, la mitad de las

muestras se utilizaron para la determinación del contenido de cenizas y la otra mitad para el de volátiles. El poder calorífico se determinó en un calorímetro Parr 6100 y bajo la norma UNE-EN 14918 [45]. Para algunas muestras se utilizó etilenglicol como combustible auxiliar para mejorar la combustión. Se realizaron entre 5 y 7 repeticiones por biomasa.

La composición estructural se determinó en el Laboratorio de Ingeniería de Procesos Forestales del IIQ - Fing - Udelar. En primera instancia se determinaron los extractivos solubles en acetona, etanol y agua, bajo los reportes técnicos de NREL/TP-510-42619 modificados. A partir de las muestras libres de extractivos se determinaron los contenidos de carbohidratos estructurales (celulosa y hemicelulosa) y lignina (soluble e insoluble) mediante hidrólisis ácida bajo los reportes técnicos NREL/TP-510-42618. Paralelamente se determinan los contenidos de ceniza total e insoluble en ácido a partir de las muestras libres de extractivos y de lignina insoluble respectivamente.

Los análisis térmicos simultáneos, termogravimetría (TG) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realizaron en el Laboratorio de Alto Impacto del CURE-Udelar. Para estos análisis se utilizó un equipo NETZSCH STA 449 Jupiter F5, realizando los mismos en atmósfera oxidante (aire sintético) e inerte (nitrógeno de alta pureza), con un flujo de 50 ml min^{-1} y utilizando crisol de alúmina con tapa perforada. Los análisis se realizaron con una rampa de temperatura de 10 K min^{-1} , desde temperatura ambiente hasta 950°C , partiendo de una masa inicial de aproximadamente 10 mg, de granulometría entre 250 y $425 \mu\text{m}$.

En cuanto a las cenizas, se determinaron los elementos presentes en las mismas por dos métodos. Por una lado, en microscopio electrónico de barrido (MEB) JEOL 5900LV equipado con sonda de rayos X EDS Thermo Scientific Noran System 7 en la Unidad de Microscopía Electrónica de Barrido de la Facultad de Ciencias - Udelar. En este análisis las muestras fueron observadas en vacío, y cada una fue analizada en ocho zonas. Por otro lado, la composición elemental también se determinó con fluorescencia de rayos X (XRF), en el Departamento de Materiales y Minas del Instituto de Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería, con un equipo Thermo Scientific Niton XL2, tubo de ánodo de Ag (45 kV , $80 \mu\text{A}$). Una vez determinados los elementos, se estudió la estructura cristalina por medio de la difracción de rayos X (XRD). La misma se realizó en el Laboratorio Cryssmat/DETEMA de Facultad de Química, utilizando un Difractómetro Rigaku ULTIMA IV con geometría Bragg-Brentano

$\beta - \theta$ de radio 285 mm, operando con fuente de tubo sellado de ánodo de Cu (40 kV - 30 mA), radiación $CuK\alpha$ ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) y monocromador curvo de Ge con detector scintilador de NaI . La colección de datos se llevó a cabo paso a paso entre $2\theta=10$ y 60° , paso de 0.04° , colectando 5 s en cada uno. La determinación de Temperatura de Fusión de Cenizas se realizó en el Laboratorio de Combustibles y Lubricantes del IIMPI, utilizando un equipo LECO AF 700 y bajo la norma ASTM D1857-04 [88]. Los análisis se llevaron a cabo en atmósfera oxidante (aire sintético de alta pureza), con velocidad de calentamiento de $8^\circ C \text{ min}^{-1}$ desde $700^\circ C$ hasta $1500^\circ C$, realizando 5 repeticiones por muestra. Las cenizas para los análisis fueron generadas en mufla permaneciendo en $550^\circ C$ durante 3 horas, enfriadas en desecador a temperatura ambiente y para el análisis de fusión además fueron tamizadas (Mesh 200). En la figura 3.3 se presentan fotografías de los porta muestra de los análisis MEB-EDS, XRF y fusión de cenizas.

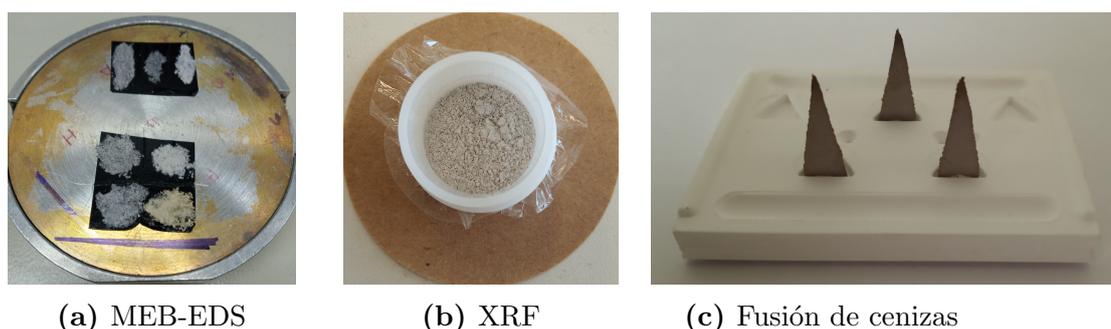


Figura 3.3: Fotografías de los porta muestras de los análisis MEB-EDS, XRF y test del cono.

3.5. Resultados de los análisis

3.5.1. Humedad total

Los resultados obtenidos de humedad total (*in natura*), en base húmeda, determinada a $60^\circ C$ se presentan en la tabla 3.4¹. Se aprecia una diferencia importante en las humedades de los rastrojos, los cuales se pueden dividir en dos grupos respecto a su contenido de humedad *in natura*. Por un lado, los residuos de soja, cebada y trigo que presentaron una humedad muy baja, entre 8 y 9%,

¹Nótese que algunos resultados corresponden a la cita [105], realizado por el autor de la tesis en trabajos anteriores.

mientras que los residuos de arroz, maíz y sorgo presentaron humedades entre 39, 27 y 29 %. Estas diferencias están asociadas a las condiciones intrínsecas de cada cultivo al momento de la cosecha, observándose que los de cebada, soja y trigo se encuentran secos, mientras que los de arroz, maíz y sorgo aún están activos. La humedad en equilibrio con el ambiente (EMC), determinada en el análisis próximo, también presentó valores entre 8 y 10 %. Por lo tanto, puede considerarse que los rastrojos de cebada, soja y trigo se encontraban secos (o en equilibrio con el ambiente) al momento de su recolección. Así mismo, según datos de la bibliografía de referencia, la humedad de los rastrojos suele ser baja respecto a otras biomásas [8], a excepción del rastrojo de arroz. La muestra de Eucalyptus analizada presentó una humedad menor a 10 %, la cual también se considera que estaba seca (o en equilibrio con el ambiente). Este valor de humedad es bajo en comparación con los usuales al momento de utilizar chip de madera (o leña) como combustible. Cabe mencionar que esta muestra había sido previamente chipeada y manipulada antes de su adquisición para la realización de análisis, lo cual justifica su baja humedad.

Tabla 3.4: Humedad total (% b.h.)

Biomasa	Humedad Total	Ref
Madera E. Dunnii	9,9	Este trabajo
Rastrojo de Arroz	39	Este trabajo
Rastrojo de Cebada	8,8	[105]
Rastrojo de Maíz	27	[105]
Rastrojo de Soja	9,2	Este trabajo
Rastrojo de Sorgo	29	[105]
Rastrojo de Trigo	8,1	[105]
Rastrojo de Arroz	50 – 80	[8]
Rastrojo de Maíz	15	[106]
Rastrojo de Trigo	8 – 20	[8, 107]
Madera de Eucalyptus	50 – 53	[108, 109]
Corteza de Eucalyptus	62 – 66	[108, 109]
Corteza de leña	30 – 60	[8]
Aserrín	25 – 55	[8]
Cáscara de Arroz	7 – 10	[8]
Residuos de alimentos	70	[8]
Bagazo de caña de azúcar	50	[110]

El secado natural de la biomasa depende de varios factores, entre los cuales se destaca las condiciones ambientales y climáticas como la temperatura,

humedad relativa y las precipitaciones, las condiciones en que se encuentra el material, o sea, si el mismo se encuentra disperso en el terreno o apilado, el tamaño y geometría, así como la compactación del mismo [111]. Ortíz et al. [111] mencionan que en España difícilmente se consiguen humedades por debajo de 20 % para madera en astilla con secado natural. En caso de ser necesario, tecnologías de secado forzado permiten obtener humedades menores.

Biomásas frecuentemente utilizadas como combustible, como madera de Eucalyptus y su corteza, así como el bagazo de caña de azúcar, presentan humedades iniciales superiores al 50 % [108, 109, 112]. En las usinas de caña de azúcar, el generador de vapor es alimentado con bagazo proveniente directamente de la molienda, por lo tanto su humedad es de aproximadamente 50 %. En el caso del Eucalyptus, u otras leñas, generalmente se espera que su humedad se reduzca antes de ser utilizados. En el caso de los rastrojos, los cuales se encuentran esparcidos en el campo, la pérdida de humedad es de esperar que sea rápida pero altamente dependiente de las precipitaciones. Por lo tanto, desde el punto de vista de la humedad, los rastrojos presentan una ventaja sensible respecto a la madera de Eucalyptus, lo cual repercute en reducciones de tiempos entre la cosecha del grano (o tala de árboles) y el eventual uso como combustible de los rastrojos (o de la madera). Esta ventaja es más notoria para los rastrojos de cebada, soja y trigo. Por otro lado, los rastrojos se deben enfardar con porcentajes de humedad menores a 15 % porque en caso de humedades mayores, la actividad microbológica descompone la biomasa rápidamente [46]. Por lo tanto, los rastrojos de cebada, soja y trigo deben enfardarse lo más próximo a la cosecha del grano posible, mientras que los rastrojos de arroz, maíz y sorgo deben permanecer un tiempo en el campo, donde además se debe rotar el material a fin de secar las capas inferiores [46].

3.5.2. Composición elemental

Como fue mencionado en la sección 3.2.5, las biomásas están compuestas principalmente por C , O y H . Debido a la gran variación de humedad y contenido de cenizas de las biomásas, los resultados de la composición elemental se suelen expresar en base seca sin cenizas. En la tabla 3.5 se presentan los resultados obtenidos para las biomásas en estudio, así como datos de la bibliografía de composición elemental de biomásas similares y/o utilizadas como combustible en Uruguay. Las muestras analizadas presentan porcentajes máxicos de

carbono entre 48,5 – 50,6 %, oxígeno entre 42,8 – 44,9 % e hidrógeno entre 5,5 – 7,0 %. Nótese que a nivel general, la única muestra que presentó contenido apreciable de azufre fue el rastrojo de trigo. A pesar de ello es de esperar un mayor contenido de azufre en los rastrojos que en la madera [9].

Tabla 3.5: Análisis elemental (% b.s.s.c.)

Biomasa	C	H	O	N	S	Ref
Madera <i>E. Dunnii</i>	48,5	6,7	44,6	0,2	-	Este trabajo
Rastrojo de Arroz	48,8	7,0	43,2	1,0	-	Este trabajo
Rastrojo de Cebada	48,8	6,1	44,8	0,3	< 0,1	[105]
Rastrojo de Maíz	48,9	5,5	44,9	0,7	-	[105]
Rastrojo de Soja	48,9	6,8	43,3	1,0	-	Este trabajo
Rastrojo de Sorgo	50,6	5,9	42,8	0,7	0,0	[105]
Rastrojo de Trigo	49,8	5,9	43,2	0,2	0,9	[105]
Rastrojo de Arroz	50,1	5,7	43,0	1,0	0,16	[9]
Rastrojo de Cebada	49,4	6,2	43,6	0,7	0,13	[9]
Rastrojo de Maíz	48,7	6,4	44,8	0,7	0,08	[9]
Rastrojo de Soja	47,8	6,9	44,3	1,0	0,1	[113]
Rastrojo de Sorgo	40,4	6,1	52,6	0,8	0,1	[114]
Rastrojo de Trigo	49,4	6,1	43,6	0,7	0,17	[9]
Rastrojo de Trigo	49,5	5,9	43,7	0,71	0,18	[107]
Madera <i>E. grandis</i>	49,8	6,0	43,8	0,1	< 0,1	[115]
Corteza <i>E. globulus</i>	49,9	6,6	42,6	0,6	0,2	[115]
Madera de Pino	49,4	6,0	44,5	0,06	0,03	[2]
Bagazo de Caña	49,7	6,0	43,9	0,4	0,01	[2]

Un comportamiento similar es esperable para el contenido de nitrógeno, siendo mayor en los rastrojos que en la madera [9], resultado que sí es observado a partir de los resultados de los análisis experimentales. En la combustión de combustibles sólidos existen tres mecanismos para la formación de NO_X , de los cuales uno es debido al nitrógeno presente en el combustible y los otros dos son favorecidos por las altas temperaturas. Considerando que la combustión de estas biomásas, como se verá más adelante, es recomendable realizarlas por debajo de los 1000°C, es esperable que la principal fuente de NO_X sea debido al nitrógeno que forma parte del propio combustible [15]. Por lo tanto, considerando el contenido de nitrógeno y el poder calorífico de las biomásas en estudio, las mismas se pueden ordenar de forma creciente en emisiones como ED, RT, RC, RM, RSr, RSj y RA. Desde el punto de vista agrícola, más específicamente relacionado con la velocidad de descomposición de los rastrojos

en el campo, es relevante la relación carbono:nitrógeno ($C:N$) [44]. Se aprecia que los rastrojos de arroz y soja son los que tienen menor relación $C:N$, por lo tanto los que se descomponen con mayor velocidad (o en menor tiempo).

A nivel general, los valores obtenidos experimentalmente concuerdan aceptablemente con los constatados en la bibliografía, apreciándose valores similares de carbono e hidrógeno tanto en los rastrojos como en las biomásas tradicionales pero con contenidos mayores de nitrógeno en las biomásas residuales que en la madera de Eucalyptus o pino. La variabilidad de los resultados y la dependencia con el laboratorio donde se realizó el ensayo, no permiten realizar un análisis más ajustado en la diferencia entre rastrojos y de los rastrojos con la madera de Eucalyptus.

Las biomásas pueden ser comparadas entre sí y con los carbones minerales en el diagrama de carbonificación de Krevelen a partir de los cocientes atómicos $H:C$ y $O:C$ [116]. En la figura 3.4 se representan las biomásas en estudio en dicho diagrama, donde se observa que las muestras coinciden con lo preestablecido por el diagrama.

Además de los elementos determinados experimentalmente, los rastrojos suelen tener alto contenido de cloro [9], el cual no pudo ser determinado en las biomásas pero sí en sus cenizas. Contenidos elevados de cloro pueden encontrarse en rastrojos de alfalfa, cebada, maíz, arroz, trigo, entre otros, así como en cultivos con uso intensivo de fertilizantes, cercanos a ciudades, carreteras o inclusive cercanos al mar [9].

Con la finalidad de describir el estado de oxidación del carbono en la materia orgánica, se ha propuesto el índice CHO [117]:

$$CHO_{Indice} = \frac{2[O] - [H]}{[C]} \quad (3.13)$$

Donde $[O]$, $[H]$ y $[C]$ corresponden a la fracción molar de oxígeno, hidrógeno y carbono respectivamente. Cuanto más elevado sea el índice CHO , el cual puede variar entre -4 y +4, mayor es la presencia de compuestos oxidados y viceversa. Generalmente las biomásas presentan valores de este índice entre -0,5 y 0 [11, 117]. Según se aprecia en la tabla 3.6, los resultados obtenidos para las muestras analizadas se encuentran en este rango a excepción del RC, para el cual se obtuvo un resultado levemente superior (0,03). En este aspecto no se aprecia una diferencia entre el ED y los rastrojos.

Si bien es de esperar que cuanto más compuestos oxidados tenga la biomasa,

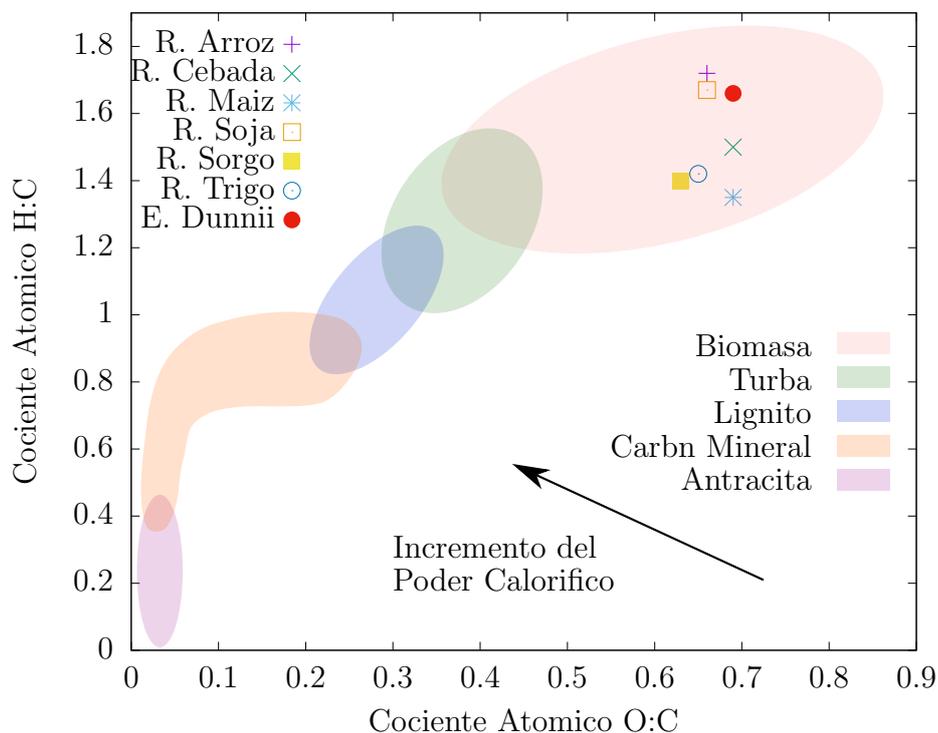


Figura 3.4: Diagrama de van Krevelen de Carbonificación, indica la relación entre diferentes combustibles sólidos en términos de su composición química. Las regiones representan límites cuantitativos para diferentes familias de combustibles sólidos [116]. Los puntos representan los combustibles específicos de este trabajo.

Tabla 3.6: Índice CHO [117]

	ED	RA	RC	RM	RSj	RSr	RT
CHO_{Indice}	-0,39	-0,12	0,03	-0,34	-0,13	-0,12	-0,28

menor sea su poder calorífico, debido a la proximidad entre los resultados de poder calorífico superior en base seca sin cenizas, así como los resultados del índice CHO , no es posible determinar una tendencia marcada entre ambos resultados.

3.5.3. Composición próxima

Las biomásas en su conjunto, se caracterizan por tener un alto contenido de volátiles, un contenido de carbono fijo de al menos 3,5 veces menor que el contenido de volátiles y una producción de cenizas altamente dependiente de la naturaleza de la biomasa [9]. El contenido de volátiles, carbono fijo y cenizas determinados en mufla se presentan en la tabla 3.7, así como un listado de

valores extraídos de la bibliografía.

Tabla 3.7: Análisis próximo (% b.s.)

Biomasa	CF	V	Cenizas	Ref
Madera de <i>Eucalyptus Durnii</i>	13,3	86,3	0,4	Este trabajo
Rastrojo de Arroz	17,4	64,1	18,5	Este trabajo
Rastrojo de Cebada	15,5	77,1	7,4	[105]
Rastrojo de Maíz	16,5	78,7	4,7	[105]
Rastrojo de Soja	14,3	78,7	7,0	Este trabajo
Rastrojo de Sorgo	15,0	78,0	7,0	[105]
Rastrojo de Trigo	15,7	75,1	9,2	[105]
Rastrojo de Arroz	15,6	64,3	20,1	[9]
Cáscara de Arroz	16,6	65,5	17,9	[8]
Rastrojo de Cebada	18,5	76,2	5,3	[9]
Rastrojo de Maíz	17,9	79,9	3,1	[118]
Rastrojo de Soja	19,8	75,5	4,7	[113]
Rastrojo de Sorgo	19,2	74,3	6,5	[114]
Rastrojo de Trigo	18,1	74,8	7,1	[9]
Madera <i>Eucalyptus Grandis</i>	11,5	88,4	0,1	[119]
Madera <i>Eucalyptus Hybrid</i>	20,2	79,4	0,4	[120]
Madera de Pino	17,7	82,5	0,3	[2]
Corteza <i>Eucalyptus Grandis</i>	34,5	60,0	5,5	[121]
Ramas de <i>Eucalyptus Urograndis</i>	10,6	88,3	1,2	[108]
Bagazo de Caña	6,9	90,0	3,1	[110]

De los resultados experimentales se observa que los rastrojos tienen una producción de cenizas de un orden mayor al de la madera de *Eucalyptus* (0,4%), donde notoriamente el rastrojo de arroz es el peor combustible en este aspecto (18,5%), seguido del rastrojo de trigo (9,2%), cebada (7,4%), sorgo (7,0%), soja (7,0%) y maíz (4,7%). Las biomásas agrícolas y herbáceas (rastrojos, pastos, cereales y frutos) suelen tener mayor contenido de cenizas que la madera debido a que tiene diferente estructura orgánica, metabolismo rápido, por lo que adquiere más nutrientes durante el período de crecimiento [9, 52, 56]. Las biomásas con alto contenido de cenizas son menos deseables como combustible porque causan mayores problemas tecnológicos en los sistemas de combustión, gasificación y limpieza de gases, mayores desafíos en diseño de sistemas de manipulación de cenizas, así como en su logística para almacenamiento y disposición o uso final [56]. Si bien el contenido o producción de cenizas de los rastrojos es notoriamente mayor al de la madera de *Eucalyptus* o pino, es similar o del mismo orden de magnitud que la producción de cenizas de otras

biomasas frecuentemente utilizadas como combustible, como por ejemplo el bagazo de caña de azúcar (3,1%), corteza de Eucalyptus (5,5%) y cascara de arroz (17,9%). El porcentaje determinado depende de la temperatura a la cual sean generadas las cenizas debido a transformaciones de fase y volatilización de compuestos a altas temperaturas [9], por lo tanto, la comparación con información de la bibliografía debe tener en cuenta la temperatura a la cual fueron generadas las cenizas.

Respecto a los volátiles, según se constata en la bibliografía [9, 110, 119], algunas biomasas como maderas y bagazo de caña de azúcar, entre otras, presentan contenidos de volátiles extremadamente elevados. Este resultado también se observa en los análisis, donde la madera de Eucalyptus alcanzó el mayor valor (86,3% en masa seca) y un contenido de carbono fijo 6,5 veces menor (13,3%). Los rastrojos de cebada, maíz, soja, sorgo y trigo presentan un contenido de volátiles entre 75,1 y 78,7%, así como un contenido de carbono fijo entre 14,3 y 16,5%, con una relación $V:CF$ de 4,8 (rastrojo de maíz) a 5,5 (rastrojo de soja). El elevado contenido de volátiles en el combustible se ve reflejado en una gran facilidad para la ignición y quema de la biomasa, por lo cual es esperable que la combustión sea rápida y difícil de controlar. Se debe tener cuidado en conseguir la combustión completa de los volátiles para alcanzar una combustión eficiente y bajas emisiones de CO e hidrocarburos no quemados [15].

Según lo descrito anteriormente, las biomasas estudiadas, pueden dividirse en tres grupos según su composición próxima. Por un lado la madera de Eucalyptus (bajo contenido de cenizas y elevado contenido de volátiles), en el extremo opuesto el rastrojo de arroz (muy elevado contenido de cenizas y bajo contenido de volátiles) y por último el resto de los rastrojos con composiciones relativamente similares entre si (elevado contenido de cenizas respecto al ED y menor contenido de volátiles). No obstante, la principal diferencia (o la más relevante) entre estos últimos rastrojos es respecto a la producción de cenizas, donde RT generó el doble de cenizas que RM. Excluyendo la diferencia en contenido de cenizas, calculando los porcentajes de carbono fijo y volátiles en base seca sin cenizas, cambian los valores, pero esta diferencia en los tres grupos se conserva. Por un lado se obtiene para la madera de Eucalyptus 13,3% de CF y 86,7% de V , para el RA 21,4 y 78,6% de CF y V respectivamente y para el resto de rastrojos un contenido de CF de 15,4 a 17,3% y de V de 82,7 a 84,6%.

Según los resultados obtenidos para el RA, así como valores de la bibliografía [8], este rastrojo puede generar mayor cantidad de cenizas que la propia cascara de arroz, la cual frecuentemente es utilizada como combustible, a pesar de los inconvenientes que generan su ceniza en los equipos de combustión. Desde este punto de vista, realizar la cosecha del rastrojo de arroz, transportarlo al punto de uso y lidiar con los inconvenientes de sus cenizas no resulta atractivo.

El contenido de volátiles, carbono fijo y cenizas también puede determinarse a partir del análisis termogravimétrico. La presentación de estos resultados, así como la comparación con los obtenidos por medio del análisis próximo se explicitan en el Apéndice 1.

3.5.4. Composición estructural

Mediante el análisis de composición estructural se determinaron los porcentajes en base seca de extractivos (solubles en acetona, etanol y agua), carbohidratos (glucanos, xilanos, mananos, galactosanos, acetilos y arabinanos), lignina (soluble e insoluble) y cenizas (“totales” e insolubles en ácido). Los resultados obtenidos, en base seca, se presentan en la tabla 3.8. En dicha tabla se cuantifica también el resto (o diferencia) de masa no identificada o cuantificada por duplicado (porcentaje positivo o negativo respectivamente). Asumiendo que los glucanos forman parte únicamente de la celulosa (puede encontrarse glucanos en la hemicelulosa [73]) y también que la hemicelulosa está constituida únicamente¹ por xilanos, mananos, galactosanos, acetilos y arabinanos, se determinan los porcentajes de celulosa y hemicelulosa [107, 122]. A fin de comparar los resultados con valores de la bibliografía, los porcentajes de los componentes estructurales (celulosa, hemicelulosa y lignina) se normalizaron a 100 %. En la tabla 3.9 se presentan estos resultados normalizados. Adicionalmente en dicha tabla se incluye una clasificación según el orden decreciente de los constituyentes estructurales (por ejemplo CHL = celulosa > hemicelulosa > lignina) [10].

De los resultados obtenidos, se observa que, en concordancia con la bibliografía, la cantidad de extractivos de los rastrojos es ampliamente superior a la de la madera de Eucalyptus (y otras biomásas leñosas), siendo 3,3 % de la masa seca para el ED y entre 7,5 % y 14,5 % para los rastro-

¹Ácidos urónicos, no determinados, también constituyen la hemicelulosa [73]

Tabla 3.8: Composición estructural (% b.s.)

Muestra	Ext.	Glucano	XMG	Acetilos	Arabinano	Lig.	Ceniza	Resto
ED	3,3	44,7	12,0	0	1,5	29,3	0,3	8,9
RA	11,6	33,7	16,4	0	0	28,5	14,7	-4,9
RC	12,9	34,8	10,7	6,6	0,1	21,9	4,0	9,0
RM	10,8	36,0	18,2	6,4	0	21,5	1,8	5,3
RSj	14,5	49,5	8,2	0	0	23,2	3,0	1,6
RSr	7,5	43,6	19,8	0	0	24,9	5,3	-1,1
RT	11,0	37,2	16,7	0	0	23,5	5,5	6,1

XMG: Xilanos, mananos y galactosanos

Tabla 3.9: Composición estructural normalizada a 100 % de componentes estructurales.

Biomasa	Ext.	Celulosa	Hemicelulosa	Lignina	Clas.	Ref.
ED	3,7	51,1	15,4	33,5	CLH	Este Trabajo
RA	14,7	42,9	20,8	36,3	CLH	Este Trabajo
RC	17,3	47,0	23,5	29,5	CLH	Este Trabajo
RM	13,2	43,9	29,9	26,2	CHL	Este Trabajo
RSj	18,0	61,2	10,1	28,7	CLH	Este Trabajo
RSr	8,4	49,4	22,4	28,2	CLH	Este Trabajo
RT	14,2	48,1	21,6	30,3	CLH	Este Trabajo
RA	9,3	52,3	32,8	14,9	CHL	[10]
RC	14,8	48,6	29,7	21,7	CHL	[10]
RM	11,2	51,2	27,8	21,0	CHL	[73]
RT	12,4	44,5	33,2	22,3	CHL	[10]
Euca	3,0	51,8	14,8	33,3	CLH	[108]

jos [10, 54, 73, 74, 107, 122]. Como se discutirá más adelante, el elevado contenido de extractivos conlleva a un inicio de volatilización a menores temperaturas, dado que estos son térmicamente menos estables que los componentes estructurales. Dentro de los componentes estructurales, la celulosa (Glucano) es el de mayor masa relativa, entre 42,9 y 61,2% de masa (normalizada a los componentes estructurales), donde el RSj es la muestra que presentó resultados de celulosa mayores. Una diferencia, respecto a resultados de la bibliografía en biomásas comparables, se aprecia en las cantidades relativas de hemicelulosa y lignina, o análogamente en la clasificación de estas biomásas. Los resultados experimentales obtenidos muestran un mayor porcentaje de lignina que de hemicelulosa en todas las muestras (con excepción del RM), clasificándose como CLH. Biomásas similares generalmente presentan clasificaciones CHL para los rastros y CLH para Eucalyptus u otras maderas [10, 54, 73, 74, 106, 122].

Estas diferencias pueden deberse a una subestimación de la hemicelulosa por no determinar los ácidos urónicos y/o por considerar que todos los glucanos forman parte de la celulosa. No obstante, esta discriminación de carbohidratos es la usual.

Otra observación relevante de los resultados de este análisis, comparados con los resultados del análisis próximo (tabla 3.7), es la reducción del contenido de cenizas. Esta diferencia puede deberse a dos factores. Por un lado, para la determinación estructural se eliminó la fracción más fina de la muestra, la cual suele tener mayor contenido de cenizas [56, 94]. Por otro lado, y con mayor relevancia, la incineración y determinación de cenizas para el análisis de composición estructural se realizó con las muestras libres de extractivos (solubles en acetona, etanol y agua). Considerando que el lixiviado de las biomásas reduce parte contenido de nutrientes, los cuales luego de la combustión forman parte de las cenizas [53, 58, 59, 123], es de esperar que la determinación de extractivos haya reducido el contenido de nutrientes y por ende la producción de cenizas. Mediante la diferencia de los valores determinados en ambos análisis, se puede estimar el porcentaje máximo de cenizas que sería factible eliminar mediante un lixiviado, por ejemplo dejando expuestas las biomásas a la intemperie durante determinado tiempo entre la cosecha del grano y la posterior recolección de rastrojos.

En cuanto a la lignina, los porcentajes en base seca se encontraron entre 21,5 y 29,3% (tabla 3.8), donde el ED fue la biomasa con mayor porcentaje. Si bien se aprecia una diferencia sensible entre los contenidos de lignina de las diferentes muestras, y considerando que la lignina es el componente más difícil de degradar, generando más aporte de masa al carbono fijo (o matriz carbonosa), estas diferencias no se conservan en los porcentajes de carbono fijo, los cuales se encontraron entre 13,3 y 17,3% en base seca. No obstante, se puede resaltar que la lignina del ED volatiliza con mayor facilidad que la lignina de los rastrojos dado que fue la muestra que presentó mayor porcentaje de lignina y menor porcentaje de carbono fijo.

3.5.5. Poder calorífico

El poder calorífico (PC) superior a volumen constante, en base seca, fue determinado en una bomba calorimétrica, a partir del cual se calcularon los poderes caloríficos a presión constante (superior - PCS e inferior - PCI) utilizan-

do la composición elemental de cada muestra. Los resultados son presentados en la tabla 3.10.

Tabla 3.10: Poder calorífico a presión constante (MJ kg^{-1}) (b.s.)

Biomasa	<i>PCS</i>	<i>PCI</i>	<i>PCS*</i>	Ref
ED	19,51	18,05	19,59	Este trabajo
RA	15,20	13,95	18,64	Este trabajo
RC	18,16	16,91	19,62	Este trabajo
RM	18,24	17,09	19,15	Este trabajo
RSj	17,86	16,47	19,21	Este trabajo
RSr	17,92	16,71	19,27	Este trabajo
RT	17,66	16,49	19,45	Este trabajo
RA	15,2	-	-	[8]
RA	16,1	-	-	[2]
RC	-	17,76	-	[118]
RM	-	18,31	-	[118]
RM	17,68	-	-	[66]
RSj	-	15,75	-	[124]
RSr	17,92	-	-	[114]
RT	17,0	-	-	[66]
RT	-	17,6	-	[107]
<i>Eucalyptus Grandis</i> (madera)	20,0	-	-	[121]
<i>Eucalyptus Grandis</i> (corteza)	16,9	-	-	[121]
Pino (madera)	20,0	-	-	[2]
Bagazo de Caña	17,3	-	-	[2]

*PCS** (MJ kg^{-1}) en base seca sin cenizas.

Los rastrojos presentaron un *PCS* menor al de la madera de *Eucalyptus*, con valores entre 15,20 y 18,24 MJ kg^{-1} mientras que el ED alcanzó un valor de 19,51 MJ kg^{-1} de combustible seco. Esta diferencia apreciable, la cual representa entre 6,5 y 22 % menos para los rastrojos comparado con ED, se debe principalmente al contenido de cenizas de los rastrojos. Calculando el poder calorífico superior por unidad de combustible seco sin cenizas (*PCS** de la tabla 3.10), el mismo se encuentra 19,15 y 19,62 MJ kg^{-1} para los rastrojos, con excepción del rastrojo de arroz (18,64 MJ kg^{-1}) y 19,59 MJ kg^{-1} para el ED. De este modo se enfatiza que la diferencia (en lo que al poder calorífico se refiere) entre las distintas biomásas estudiadas, en base seca sin cenizas, es casi marginal, similar a lo observado para los elementos mayoritarios (*C*, *H*, *O*).

Dentro de los rastrojos, según se aprecia en la tabla 3.10, los residuos del

cultivo de maíz fueron la biomasa con mayor poder calorífico en base seca (dado que presentaron menor producción de cenizas), seguido por el rastrojo de cebada, sorgo, soja, trigo y por último el residuo del cultivo de arroz (con valores muy elevados de cenizas y bajos de *PCS*).

Los valores obtenidos en los análisis, son comparables a los obtenidos de la bibliografía [2, 8, 66, 107, 114, 118, 121, 124], donde se puede apreciar que biomásas tradicionales como el Eucalyptus y el pino pueden alcanzar valores de poder calorífico superior a 20 MJ kg^{-1} , siendo siempre superiores a los rastrojos y otras biomásas residuales como la corteza de Eucalyptus o el bagazo de caña de azúcar.

3.5.6. Análisis térmicos simultáneos

Para estudiar los resultados de los análisis térmicos, en primer lugar, se realizó un filtrado de las series de datos de masa porcentual en función de la temperatura (TG) y de la calorimetría espectral diferencial (DSC) con el filtro de *Savitsky-Golay* utilizando el software *Octave* [125]. Luego se realizó la derivada primera (DTG) y segunda (DDTG) de la pérdida de masa en función del tiempo y la temperatura, así como la derivada primera de DSC (DDSC), con la finalidad de identificar, discriminar y analizar la ocurrencia de los diferentes fenómenos.

La degradación térmica de las biomásas analizadas, la cual depende del tipo de atmósfera (inerte y oxidante), presentó el comportamiento habitual de las biomásas a nivel general, obteniéndose también algunas particularidades dependiendo de cada muestra. A nivel general, la degradación térmica de las biomásas se puede dividir en tres etapas (o zonas)¹, tanto en oxidante como en inerte [65, 77, 78, 80, 92, 126–128]. A modo de ejemplo, en las figuras 3.5 y 3.6, se presentan las curvas de TG, DTG y DSC obtenidas para la muestra de los rastrojos de soja, en atmósfera de nitrógeno y aire respectivamente, con la identificación de los puntos característicos de cada etapa de la degradación.

¹Algunos autores definen cuatro etapas (o zonas) donde la última corresponde a rangos de temperatura donde no se aprecian pérdidas de masa o son sensiblemente menores a las anteriores.

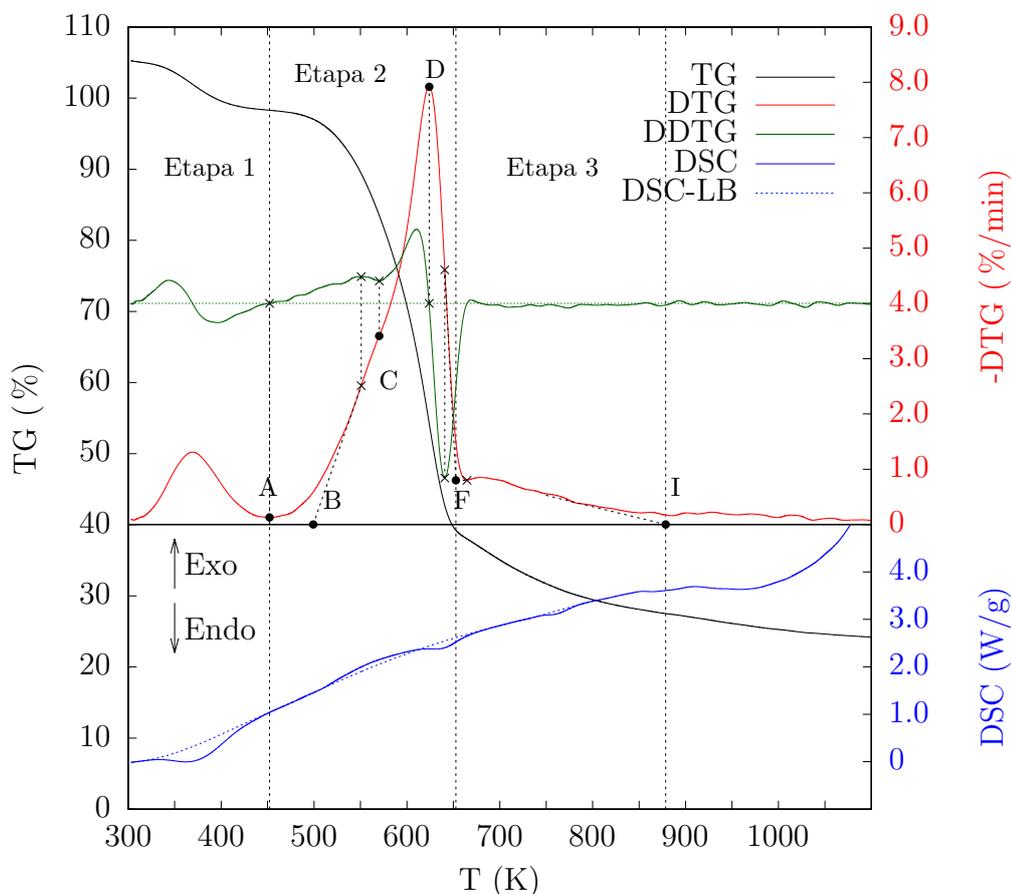


Figura 3.5: Análisis térmicos de Rastrojo de Soja en atmósfera inerte.

La primer etapa, la cual ocurre desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 393-423 K (120-150°C), se debe a la pérdida de masa por la evaporación del agua y volátiles livianos, por lo tanto corresponde al secado de la biomasa. Esta etapa es independiente de la atmósfera y se identifica como un primer pico en las curvas DTG y un pico endotérmico en las curvas DSC. Con la finalidad de obtener resultados en base seca fácilmente comparables entre ellos, se normalizaron las curvas de TG a la masa correspondiente a los 393 K (120°C)¹[94, 129]. Luego del secado, comienza la etapa de pirólisis (etapa 2), donde ocurre la mayor pérdida de masa debido a la volatilización parcial de gran parte de los componentes principales de las biomásas lignocelulosicas (extractivos, hemicelulosa, celulosa y una fracción de la lignina) [78, 80]. Para el caso de la atmósfera oxidante, además de ocurrir la pirólisis (oxidativa en

¹Nótese que este criterio puede estar contabilizando algunos volátiles livianos como agua.

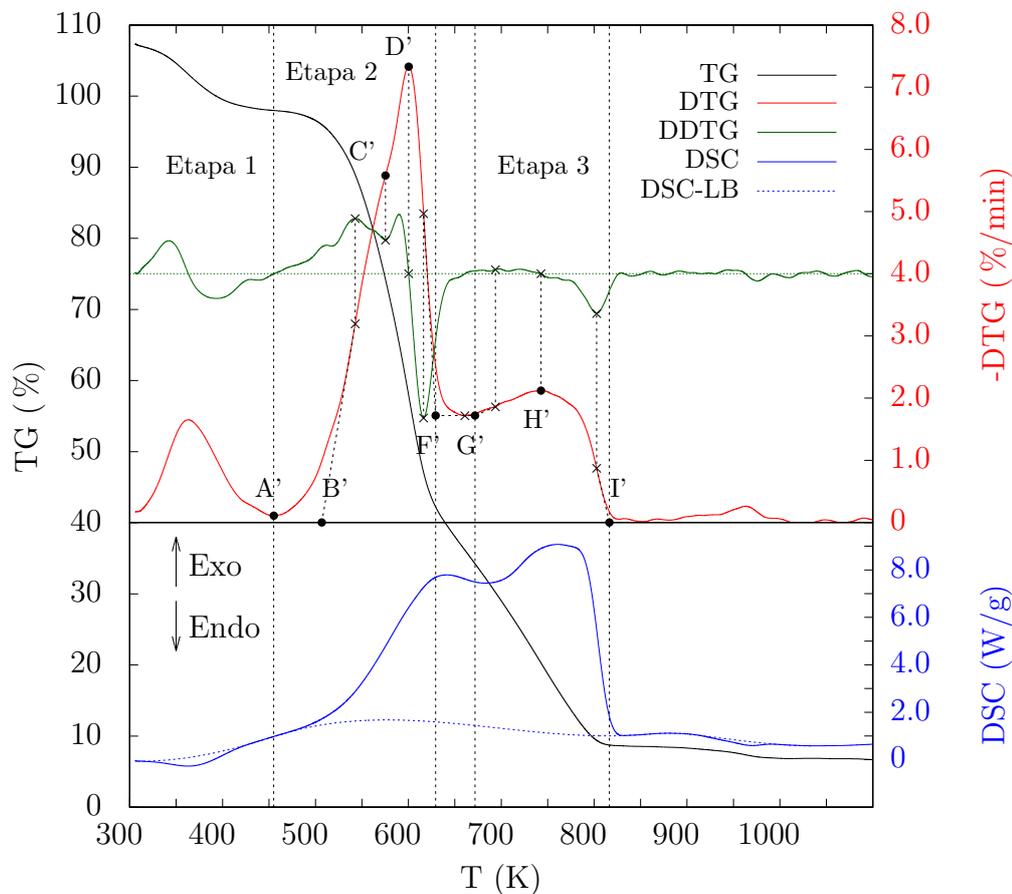


Figura 3.6: Análisis térmicos de Rastrojo de Soja en atmósfera oxidante.

este caso), ocurre la combustión de los volátiles generados en esta etapa [65]. En las curvas DTG la pirólisis se vincula al pico principal. La finalización de esta etapa depende de la atmósfera, pero a grandes rasgos puede considerarse que finalizó a temperaturas entre 590 y 650 K para todas las biomásas analizadas. La tercer etapa presenta dos comportamientos bien diferenciados según la atmósfera. Por un lado, en atmósfera inerte, continua la pirólisis pero con tasas menores de pérdida de masa (principalmente por la volatilización de la lignina) denominada como pirólisis pasiva, observándose como una cola en las curvas DTG y finalizando a una temperatura próxima a 800-850K [77, 80]. Por otro lado, en atmósfera oxidante ocurre la combustión de la matriz carbonosa (residuo sólido de la pirólisis), la cual se aprecia como un nuevo pico en la curva DTG y DSC, finalizando a una temperatura entre los 800 y 820 K aproximadamente [118, 127]. Por último, finalizada la tercer etapa, en atmósfera inerte

se observa una pérdida de masa muy lenta, la cual se atribuye a la degradación lenta de la matriz carbonosa [78], mientras que en atmósfera oxidante restan únicamente las cenizas [58, 127].

Parámetros clave para el análisis de las curvas

Las características de la pirólisis y combustión de las biomásas pueden ser cuantificadas por medio de algunos parámetros, los cuales están relacionados con rangos de temperaturas y pérdida de masa de cada etapa (o zona), las velocidades de pérdida de masa, puntos particulares en esta evolución, así como la identificación de reacciones exotérmicas y/o endotérmicas. Para esto se utilizan las curvas de la pérdida de masa (TG), su derivada primera (DTG) y segunda (DDTG)¹, así como las curvas de DSC [77, 78, 82, 82, 130]. Según se aprecia en las figuras 3.5 y 3.6, utilizando la derivada segunda de TG (DDTG - línea verde), la temperatura correspondiente a los picos de DTG (rojo), los cuales corresponden a temperaturas donde la velocidad de pérdida de masa fue máxima, se identifican como la raíz de DDTG. De forma similar, mínimos y máximos local o absolutos (o eventualmente otras raíces) en las curvas DDTG pueden ser utilizados para identificar hombros en las curvas DTG, así como identificar puntos de inflexión, que se utilizan como referencia para estimar los puntos de inicio (*onset*) y fin (*offset*) de cada pico trazando las tangentes en dichos puntos de inflexión e interceptándola con la extrapolación de la tendencia antes (o después) del evento [76]. Para el análisis de las curvas DSC, el cuál proporciona información sobre la ocurrencia de reacciones exotérmicas y endotérmicas, interacción entre los componentes de la biomasa y la modificación de su estructura química [61], se debe trazar una línea base, la cual corresponde a una corrección por diferencias de los crisoles utilizados entre la referencia y la muestra, teniendo en cuenta la resistencia térmica de los materiales del equipo [76]. Para el trazado de la línea base, dado que se conocen los intervalos de temperatura donde ocurren pérdidas de masa (analizando las curvas DTG), se consideró que la línea base coincide a la curva DSC en intervalos (o instantes) donde la velocidad de pérdida de masa se minimiza (inicio y fin de cada fenómeno) y se diferencian en los momentos cuando aumenta la tasa de pérdida de masa [131]. Una vez identificado los puntos de coincidencia entre DSC y la línea base, esta última se trazó utilizando la función *spline* del

¹DDTG se utiliza para identificar con mayor facilidad puntos característicos en DTG.

software *Octave*. En las figuras 3.5 y 3.6 se observa el trazado de las mismas como la línea punteada azul.

De este modo, a partir de las curvas TG, DTG, DDTG y DSC se determinaron la temperatura, masa, velocidad de pérdida de masa y la existencia de reacciones exotérmicas o endotérmicas de los siguientes puntos en atmósfera inerte (ver figura 3.5):

- A*: Inicio de la volatilización (Etapa 2) definido como el mínimo de la curva DTG luego del secado¹ [77].
- B*: Inicio de la volatilización de la hemicelulosa (*onset*), definido como la raíz de la tangente de -DTG en el máximo local de -DDTG [82].
- C*: Hombro de DTG (a temperaturas menores que el pico máximo), definido como la raíz de DDTG (o el mínimo local), el cual puede asociarse al punto de máxima volatilización de la hemicelulosa [82].
- D*: Pico máximo de la velocidad de pérdida de masa, el cual puede asociarse al punto de máxima volatilización de la celulosa [82].
- F*: Fin de la volatilización de la celulosa (*offset*) y transición entre las etapas 2 y 3. Definido como la intersección entre la tangentes de -DTG antes y después del pico (utilizando como referencia los mínimos y máximos locales de -DDTG) [82].
- I*: Fin de la volatilización de la lignina, definida como la raíz de la tangente de -DTG en el mínimo local de -DDTG.

En atmósfera oxidante, dado que presenta un segundo pico de pérdida de masa debido a la combustión de la matriz carbonosa, se determinaron además (o en sustitución) de los seis anteriores (*A'* - *I'*), los siguientes puntos (ver figura 3.6):

- E'*: Hombro de DTG (a temperaturas mayores que el pico máximo), definido como la raíz de DDTG (o el mínimo local), el cual puede asociarse al punto de máxima volatilización de la celulosa cuando esta no coincide con el pico máximo.
- G'*: Inicio de la combustión de la matriz carbonosa (Etapa 3), definido como la intersección entre la tangente de -DTG en el máximo local de -DDTG y la tangente horizontal por el mínimo local de -DTG [83].

¹Para algunas muestras, como ED, que presentan un período sin pérdida de masa entre el secado y el inicio de la pirólisis, se considera el punto *A* donde DTG es mayor que cero (luego de la pérdida de humedad)

H' : Pico máximo de la velocidad de pérdida de masa en la combustión de la matriz carbonosa [83].

I' : Fin de la combustión (Etapa 3), definido como la raíz de la tangente de -DTG en el mínimo local de -DDTG.

Complementariamente se determinaron otros índices que facilitan la comparación entre biomásas en la combustión:

T_{Ign} : Temperatura de ignición, definida como la temperatura donde la pérdida de masa en atmósfera oxidante se acelera respecto a lo ocurrido en atmósfera inerte, observándose como el inicio de la separación entre las curvas TG en las dos atmósferas [84]¹.

V : Volátiles (b.s.) determinados como la masa volatilizada en atmósfera inerte hasta los 973 K (700°C) [65].

Cenizas: Residuo en atmósfera oxidante una vez finalizada la combustión de la matriz carbonosa, determinado a 823 K (550°C) [11].

CF : Carbono fijo, por diferencia ($CF = 100 - V - Ash$).

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

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

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

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

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

Estas características son importes para el diseño y operación de los sistemas de combustión de biomásas, especialmente el diseño del sistema de alimentación de combustible, la configuración del hogar y la distribución del aire de

¹La temperatura de ignición también se puede determinar como la temperatura de inicio de las reacciones exotérmicas en las curvas DSC en atmósfera oxidante, así como la intersección de las tangentes antes y después del inicio de la pirólisis en las curvas TG (o DTG) también en atmósfera oxidante [83, 132–134].

²En la bibliografía es usual expresarlo en estas unidades, con las temperaturas tanto en °C como en K [131, 135–137].

combustión [15]. Debido a las bajas temperaturas de ignición de las biomásas y al elevado contenido de volátiles, el proceso de pirólisis oxidativa y combustión de volátiles es la etapa dominante en la combustión de las biomásas [15].

Pirólisis (atmósfera inerte)

El comportamiento de las muestras de biomasa analizadas en atmósfera inerte se presentó en la figura 3.7, así como los resultados obtenidos para los puntos de principal interés en la tabla 3.11

La velocidad de pérdida de masa, y por lo tanto la forma del gráfico DTG, depende de la cantidad relativa de cada componente y de las características de degradación de cada uno de ellos, pudiéndose entender las curvas DTG como la superposición de la volatilización individual de cada pseudocomponente (extractivos, hemicelulosa, celulosa y lignina) [79, 138]. No obstante, la forma del gráfico también depende de otros factores como la tasa de calentamiento [126, 139]. Luego del secado, según se aprecia en la figura 3.7 (o con más detalle en las figuras del Apéndice 1) y en la tabla 3.11, los rastrojos comenzaron a volatilizar (punto A) a menores temperaturas que el ED, entre 430 y 450 K para los rastrojos y 477 el ED. Esto se debe al mayor contenido de extractivos presentes en los rastrojos (ver tabla 3.8 de la composición estructural), los cuales son térmicamente inestables y por lo tanto son los primeros componentes en volatilizar [10]. Estudiados de forma aislada, según Wang et al. [73], los extractivos presentan un pico a bajas temperaturas, con máximos entorno a los 470K. De forma creciente en temperatura, el inicio de la volatilización se ordenó de la siguiente manera: RT < RC, RM < RSr < RA < RSj < ED.

Tabla 3.11: Degradación térmica en atmósfera inerte

		ED	RA	RC	RM	RSj	R.Sr	RT
A	T(K)/m(%)	477/99,2	445/98,6	433/99,2	433/99,3	452/98,0	440/99,0	431/99,3
B	T(K)/m(%)	520/98,1	521/95,4	517/95,5	516/95,1	499/96,6	518/96,0	518/95,1
C	T(K)/m(%)	567/86,9	-	-	-	570/83,3	-	-
D	T(K)/m(%)	631/49,1	590/69,1	592/65,8	592/64,4	624/54,3	610/58,9	596/63,8
	DTG(% min ⁻¹)	11,9	6,18	6,97	6,99	7,92	7,14	7,43
F	T(K)/m(%)	655/30,4	636/50,1	635/46,1	637/43,2	653/39,0	646/41,6	630/46,3
I	T(K)/m(%)	760/24,1	809/39,0	832/34,6	837/31,5	879/27,4	835/30,5	827/34,8

Luego de los extractivos, comienza a volatilizar la hemicelulosa, siendo el componente de la pared celular que volatiliza a menores temperaturas [79, 140].

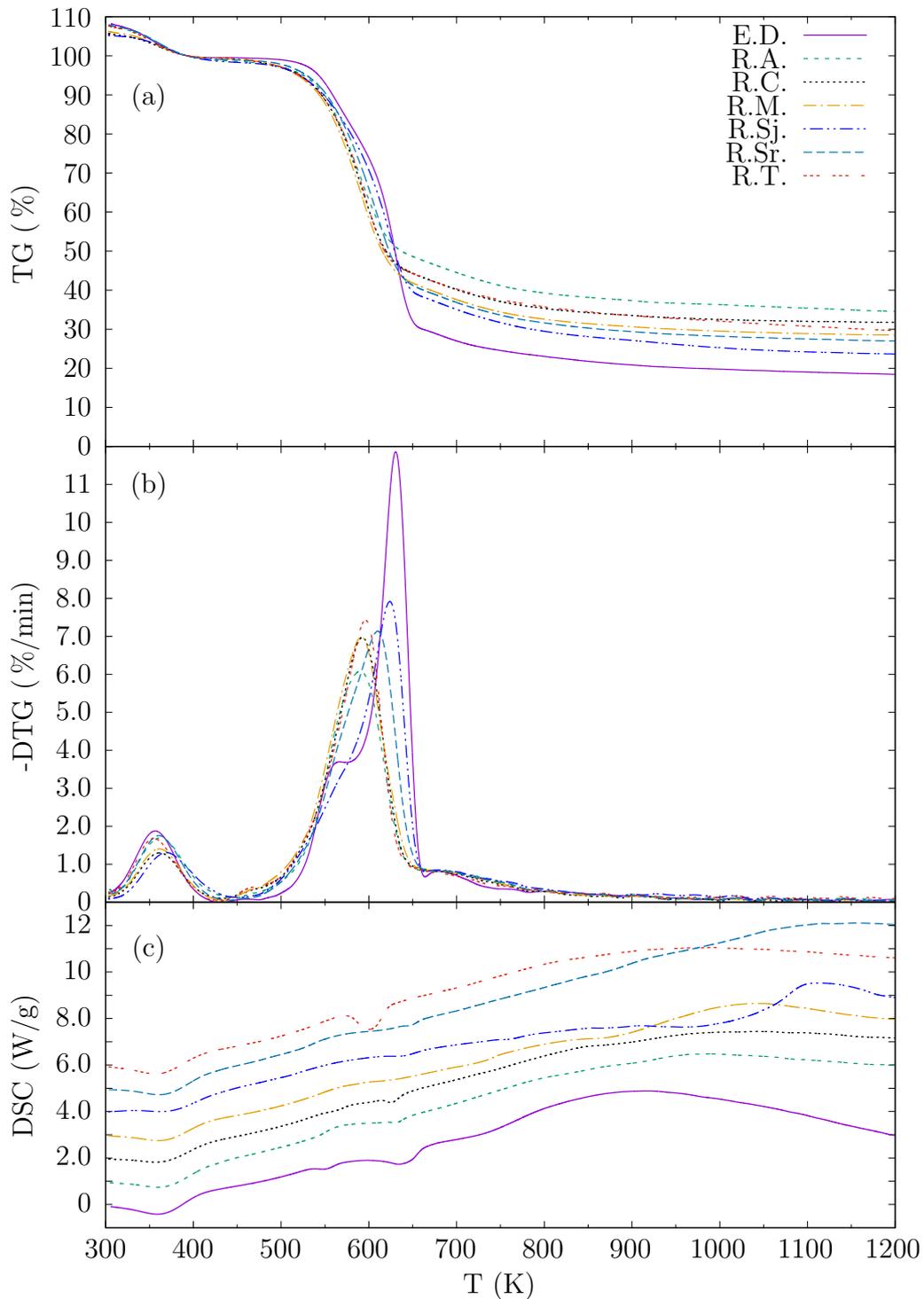


Figura 3.7: Análisis térmicos simultáneos de todas las biomásas en atmósfera inerte. (a) TG; (b) DTG; (c) DSC.

El inicio de la volatilización de la hemicelulosa (punto B) también presenta un adelantamiento relativo entre los rastrojos respecto al ED. La masa volatilizada

hasta el punto B, muestra que los rastrojos han perdido más masa seca, entre 4 y 5 % comparado con 2 % volatilizado en el ED, lo cual también se asocia al mayor contenido de extractivos en los rastrojos. Sumado a esto, se observa que RSr es el rastrojo con menor contenido de extractivos (tabla 3.9) y menor masa volatilizada hasta el punto B. Dado que la cantidad de hemicelulosa es menor que la de celulosa (ver tabla 3.9) [10], sumado a las características individuales de la volatilización de cada uno de estos componentes de forma aislada¹, el pico principal de la etapa 2 (punto D) coincide con el pico de la volatilización de la celulosa y el máximo de la volatilización de la hemicelulosa se identifica como un hombro a temperaturas menores que el pico máximo (punto C) [142]. Este comportamiento se observa claramente en el gráfico de ED y parcialmente en el de RSj (ver figuras del Apéndice 1). Por lo tanto, para estas dos biomásas es posible discriminar entre el pico máximo de celulosa y de hemicelulosa (u hombro), los cuales se encontraron próximos a 625 K y 570 K respectivamente. El resto de las muestras presentó un pico casi simétrico, no siendo posible identificar hombro, inclusive analizando las curvas DDTG. En consecuencia, no es posible discriminar entre los picos de celulosa y hemicelulosa para las muestras de RA, RC, RM, RSr y RT. Por otro lado, el ED fue la biomasa que alcanzó mayor tasa de degradación en el pico, casi 12 % min⁻¹, mientras que los máximos de los rastrojos se encontraron entre 6,1 y 7,9 % min⁻¹, ordenándose de forma decreciente como: RSj > RT > RSr > RC > RM > RA. Si bien las temperaturas obtenidas de finalización de la pirólisis activa (punto F) se encontraron en un rango acotado, entre 630 y 655K, observando la figura 3.7b se puede diferenciar el comportamiento de RA, RC, RM y RT respecto a RSr, RSj y ED, donde estas tres últimas biomásas presentaron su transición de la etapa 2 a la etapa 3 a mayores temperaturas. La masa volatilizada en la etapa 2 fue de 70 % para el ED, mientras que en los rastrojos volatilizó entre 50 y 61 % de la masa seca. Estas fracciones de masa volatilizadas, respecto al total volatilizado hasta 973 K (700°C), representaron el 80±2 % para los rastrojos y el 87 % para el ED, resaltándose la facilidad para volatilizar del ED a pesar de iniciar la volatilización a temperaturas más elevadas.

Una vez finalizada la volatilización de la celulosa, y por tanto la pirólisis activa (etapa 2), comienza la pirólisis pasiva (etapa 3) la cual se manifiesta

¹La degradación de la celulosa suele presentar un pico acentuado entre 575 y 700K, alcanzando su máximo a temperaturas cercanas los 625 K (dependiendo de la tasa de calentamiento [113], entre otros factores), mientras que el hemicelulosa usualmente volatiliza entre 490 y 590K, con un máximo en 545K [141].

como una cola en las curvas DTG (figura 3.7b) [80]. En esta etapa aún persiste la degradación de la lignina, la cual si bien comienza entorno a los 470K, superponiéndose con la hemicelulosa y celulosa, su degradación es lenta y en un amplio rango de temperaturas, finalizando próximo a los 850K [73, 140, 141]. Para las biomásas analizadas, las temperaturas de finalización de esta etapa (punto I) estuvieron entre 760 y 880K, siendo su determinación poco precisa. En esta etapa volatilizó en los rastros el 17 % de la masa seca respecto al total volatilizado hasta los 973K, mientras que el ED alcanzó el 8 %.

Culminada la etapa de pirólisis pasiva, resta la matriz carbonosa, la cual es de esperar que esté constituida principalmente por el residuo carbonoso de la lignina (entre 45 y 50 % de la fracción inicial de lignina), en menor medida de la hemicelulosa (20 % aproximadamente de la fracción inicial) y en una fracción sensiblemente menor por el residuo de la celulosa, debido a que la celulosa suele volatilizar casi completamente, restando únicamente entre 5 y 10 % del porcentaje original [65, 73, 79, 140, 141]. Este residuo sólido o matriz carbonosa, el cual incluye las cenizas, fue de 24,1 % para el ED, 27,4 % RSj, 30,5 % RSr, 31,5 % RM, 34,6 % RC, 34,8 % RT y por último 39,0 % para el RA. La matriz carbonosa continuó degradándose lentamente hasta la temperatura final del ensayo (1223K/950°C).

El análisis de resultados de las curvas DSC, identificando reacciones exotérmicas y endotérmicas, es altamente dependiente del trazado de la línea base, la cual es difícilmente identificable (o ambigua) en algunos casos, pudiéndose identificar picos exotérmicos o endotérmicos dependiendo de la elección de la misma. Sumado a esta dificultad, los resultados presentados en la bibliografía para biomásas no son concluyentes, al punto de ser contradictorios. Por ejemplo, Bryns et al. [61] identificaron tres reacciones exotérmicas las cuales asocian a la volatilización de la hemicelulosa, celulosa y lignina respectivamente, Manic et al. [80] y Yang et al. [140] presentan resultados con picos exotérmicos y endotérmicos en la pirólisis, mientras que Zhao et al. [142] obtuvieron resultados con reacciones puramente endotérmicas. La superposición de las reacciones que ocurren para cada pseudocomponente, así como las cantidades relativas de cada uno de ellos, dificulta aun más la interpretación de estas curvas.

Por lo tanto, considerando que la línea base coincide con la DSC en momentos donde la pérdida de masa es nula o mínima, así como periodos donde la curva DSC presenta pendiente constante, observando los gráficos en del

Apéndice 1 (o figura 3.7c) se pueden destacar los siguientes resultados. En primer lugar, en todas las muestras, luego del finalizado el secado (el cual se identifica claramente con una reacción endotérmica de evaporación) se observa un período sin reacciones aproximadamente hasta 500-530 K a partir del cual se aprecia el inicio de un pico (o desvío) exotérmico. En primera instancia, dado que la temperatura de inicio de este pico es compatible con el inicio de la volatilización de la hemicelulosa y superior a la de inicio de los extractivos, puede atribuirse este pico (o desvío) a la degradación térmica de la hemicelulosa [61, 140]. No obstante, para la muestra de ED (y en menor medida para RC) se observa un pico endotérmico (aproximadamente a 555 K) el cual puede atribuírse con mayor certeza a la volatilización de la hemicelulosa debido a la facilidad de distinguir el hombro en la curva DTG, la coincidencia de temperaturas de ocurrencia entre el hombro en DTG y este pico en DSC y la baja cantidad de extractivos de ED. Por lo tanto, es posible que el primer pico (o desvío) exotérmico en los rastrojos se deba a la volatilización de los extractivos (dado que presentan fracciones elevadas de los mismos), reduciéndose el efecto por la pirólisis de la hemicelulosa con reacciones endotérmicas.

Con el aumento de temperatura (entre 600 y 650 K) se aprecia un pico endotérmico acentuado en todas las biomásas analizadas (excepto RM). Para las muestras donde es más fácil discriminar la volatilización de la celulosa (ED y RSj), este pico endotérmico coincide con el pico de volatilización de celulosa. Estas dos muestras además fueron las de mayor contenido de celulosa (ver tabla 3.8). Por lo tanto, puede concluirse que la volatilización de la celulosa se da en una reacción endotérmica [80, 140]. No obstante, para algunas muestras existe un desvío de temperatura entre este pico endotérmico y el pico máximo de DTG, como por ejemplo para RA, RC y RSr.

En la etapa de pirólisis pasiva no se observa con claridad un patrón de comportamiento. Para el RM se observa un pico exotérmico, el cual coincide con lo observado por Manic et al [80] quienes atribuyen reacciones exotérmicas en la pirólisis pasiva debido a la polimerización de la matriz carbonosa. Por otro lado, el RSj presentó un pico endotérmico en esta etapa (760 K) mientras que para el resto de las muestras no es posible identificar ningún pico.

Finalizada la pirólisis pasiva, el comportamiento térmico de los residuos de carbón es muy dispar, lo cual complejiza su análisis, sumado a la poca información disponible en la bibliografía, donde generalmente finalizan el estudio aproximadamente a los 800 K. De todos modos, se observa un pico exotérmico,

extendido en temperatura, por encima de los 900 K (e inclusive a 1100 K) el cual se puede atribuir a la despolimerización de la lignina (o matriz carbonosa), la cual no presenta una pérdida de masa apreciable [143].

A modo de resumen, según se desprende de los análisis térmicos en atmósfera inerte, la madera de Eucalyptus piroliza en un rango de temperaturas menor que los rastrojos, con mayor tasa de volatilización y mayor porcentaje de masa volatilizada. Los rastrojos comienzan la volatilización a menores temperaturas (debido a su mayor contenido de extractivos) pero en un rango de temperaturas mayores, con picos a menor temperatura y menor fracción volatilizada. Dentro de los rastrojos, el que presentó un comportamiento más similar al ED (en términos de temperatura de ocurrencia de fenómenos y porcentajes máxicos volatilizados) fue el RSj, mientras que en el otro extremo se encontró el RA. En cuanto al tipo de reacciones, la volatilización de la celulosa se dio en una reacción endotérmica, mientras que los resultados no son concluyentes para el resto de los componentes principales de las biomásas.

Pirólisis oxidativa - Etapa 2

Las curvas de TG, DTG y DSC obtenidas para los análisis en atmósfera oxidante se presentan en la figura 3.8. La segunda etapa del proceso de combustión, la pirólisis oxidativa, ocurrió entre temperaturas de 440 K y 625 K aproximadamente, donde volatilizó entre 50 y 58 % de la masa seca, según se detalla en la tabla 3.12. Esta pérdida de masa se debe, al igual que en atmósfera inerte, a la degradación térmica de extractivos, la hemicelulosa, celulosa y parte de la lignina. Análogamente a lo ocurrido en la atmósfera inerte, los rastrojos comenzaron a volatilizar a menor temperatura (A') comparado con el ED, manteniéndose la misma tendencia dentro de los rastrojo, los cuales se pueden ordenar de forma creciente en temperatura como $RT < RM < RC < RA < RSr < RSj$. Tanto la temperatura de inicio de la volatilización (A') como la de inicio de la degradación de la hemicelulosa (B') no presentan grandes variaciones respecto a lo ocurrido en atmósfera inerte, por lo tanto puede concluirse que el inicio de la volatilización no se ve afectado por la presencia de oxígeno [79, 131]. La masa volatilizada hasta el punto B' fue entre 2,4 % (ED) y 4,0 % (RSj), como mínimo y máximo respectivamente. Considerando que antes de la hemicelulosa volatilizan los extractivos más livianos, el hecho de perder menos masa hasta el punto B' sumado a que la temperatura de ini-

cio de volatilización fue mayor, coincide con el hecho que el ED tiene menor cantidad de extractivos que los rastrojos.

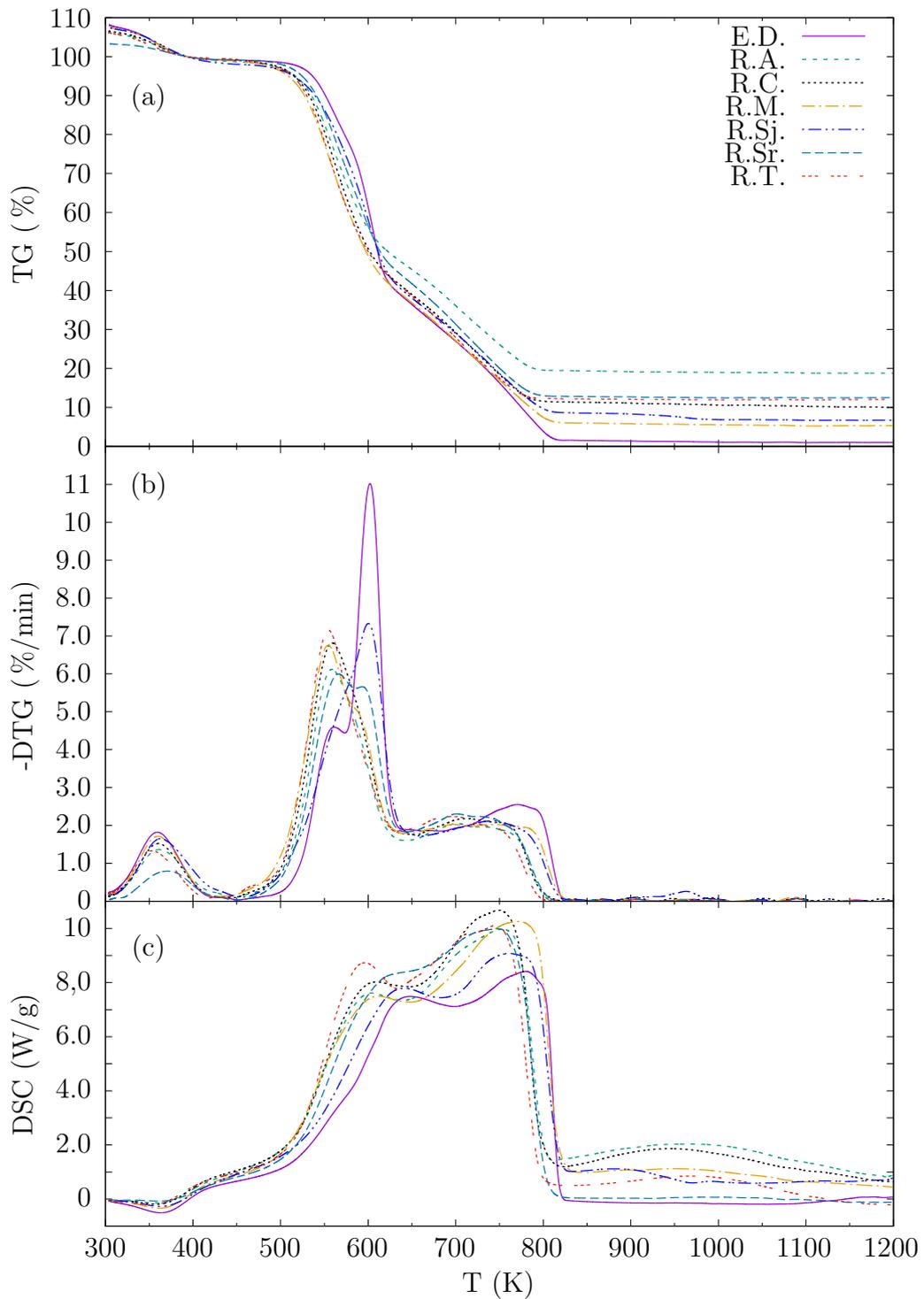


Figura 3.8: Análisis térmicos simultáneos de todas las biomosas en atmósfera oxidante. (a) TG; (b) DTG; (c) DSC.

Tabla 3.12: Pirólisis oxidativa

		ED	RA	RC	RM	RSj	R.Sr	RT
A'	T(K)/m(%)	473/99,0	447/98,5	445/99,0	441/99,0	455/98,0	450/99,1	433/99,5
B'	T(K)/m(%)	519/97,6	510/96,0	507/96,5	502/96,1	507/95,6	510/97,3	504/96,5
C'	T(K)/m(%)	561/85,4	-	559/74,6	555/74,7	575/74,1	566/76,6	-
D'	T(K)/m(%)	602/59,3	559/77,3	559/74,6	555/74,7	600/57,9	566/76,6	555/75,1
	DTG(% min ⁻¹)	11,02	6,12	6,82	6,76	7,33	6,00	7,16
E'	T(K)/m(%)	602/59,3	-	578/62,0	584/56,5	600/57,9	593/60,6	-
F'	T(K)/m(%)	623/42,1	620/50,5	621/44,3	621/42,2	629/42,1	625/46,7	621/44,1

Por otro lado, las temperaturas del pico máximo (punto D') y de finalización de la etapa 2 (punto F') se reducen en atmósfera oxidante respecto a lo ocurrido en inerte, apreciándose un adelantamiento entre 24 y 44 K para el pico y entre 9 y 32 K para el fin de la etapa 2. Este fenómeno se aprecia claramente en las figuras del Apéndice 1 en todas las biomásas, mostrando que la presencia de oxígeno, y las consecuentes reacciones exotérmicas de oxidación de los volátiles, repercuten en la aceleración del proceso de pirólisis [94, 127].

En general, la altura del pico máximo (o tasa máxima de volatilización) en atmósfera oxidante se puede considerar directamente proporcional a la reactividad de la biomasa, mientras que la temperatura correspondiente dicho pico y la temperatura de inicio de la volatilización (y/o de ignición) son inversamente proporcional a ella [83, 119, 131]. Por lo tanto, considerando la altura del pico máximo, el ED es la biomasa estudiada que presentó mayor reactividad dado que alcanzó una tasa de 11,0 % min⁻¹, siendo notoriamente superior a la de los rastrojos, que alcanzaron valores entre 6,0 y 7,3 % min⁻¹. No obstante, considerando la temperatura de ocurrencia de estos puntos característicos, los rastrojos serían más reactivos que el ED. El pico máximo de pérdida de masa en la pirólisis oxidativa, al igual que en inerte, coincidió con la volatilización de la celulosa para el ED y el RSj (600 K aproximadamente), siendo este el desarrollo más usual de la pirólisis de las biomásas [119]. Por otro lado, en atmósfera oxidante, para las muestras de RA, RC, RM, RSr y RT, se observa un hombro a temperaturas superiores al pico máximo. Considerando el alto contenido de extractivos de estas biomásas (tabla 3.9) y teniendo presente que los extractivos y la hemicelulosa siempre volatilizan a menores temperaturas que la celulosa, puede considerarse el pico máximo como la superposición de la volatilización de extractivos y hemicelulosa (con aportes de la celulosa). Por lo tanto, en estos casos, el hombro a temperaturas superiores al pico se puede

asociar a la volatilización de la celulosa. Este comportamiento donde el pico máximo no coincide con la volatilización de la celulosa, si bien no es el esperado, fue observado en otras biomásas como la mazorca de maíz y cascara de almendra [144, 145].

La etapa de pirólisis oxidativa y combustión de volátiles representó una pérdida de masa seca entre 50 y 58 %, donde el ED, RSj y RM fueron las biomásas que perdieron una fracción mayor. Comparado con lo ocurrido en la atmósfera inerte, los porcentajes de masa volatilizada en la pirólisis no presentan grandes diferencias (con excepción del ED) al variar la atmósfera. Es decir, la cantidad de masa volatilizada en los rastrojos fue similar en ambas atmósferas hasta el punto F (o F'), lo cual no ocurrió para el ED.

En las curvas DSC (figura 3.8c) se aprecia que las reacciones son puramente exotérmicas (exceptuando el secado), donde se observa un gran pico con dos subpicos. El primero de estos dos subpicos está asociados a la pirólisis oxidativa y combustión de volátiles, mientras que el segundo a combustión de la matriz carbonosa [127]. Dadas las tasas de volatilización de cada pseudocomponente y temperaturas donde ocurren sus picos máximos, este primer pico exotérmico se relaciona con la pirólisis de la celulosa, hemicelulosa y extractivos [146]. El pico correspondiente a la combustión de volátiles en DSC presentó un retraso respecto al pico máximo de DTG (volatilización) del orden de 40 a 70 K.

Combustión de matriz carbonosa - Etapa 3

La etapa de combustión de la matriz carbonosa (Etapa 3) también presentó diferencias entre lo ocurrido con la muestra de ED y los rastrojos, según se observa en la tabla 3.13 y en la figura 3.8. El ED mostró un segundo pico en la curva DTG más acentuado que los rastrojos, por lo tanto su combustión se dio en un rango de temperaturas menores pero con tasas de consumo mayores. La Etapa 3 inició próxima a los 650 K para los rastrojos (a excepción del de RSj en 672 K), mientras que el ED comenzó a los 708 K. Además, los rastrojos presentaron su tasa máxima a temperaturas próximas a los 700 K, mientras que la del ED ocurrió a temperatura mayor (770 K). Nuevamente, en este aspecto, el RSj es la biomasa residual estudiada que se asemejó más al comportamiento del Eucalyptus. Considerando que la forma de estos picos se debe a la superposición de las pérdidas de masa en la combustión de la matriz carbonosa generada por cada pseudocomponente, es de esperar que el residuo

sólido de los rastrojos sea más diverso en composición, o con mayores aportes de hemicelulosa y celulosa (respecto al Eucalyptus).

Tabla 3.13: Combustión de matriz carbonosa.

		ED	RA	RC	RM	RSj	R.Sr	RT
G'	T(K)/m(%)	708/25,4	653/44,8	657/37,7	642/38,3	672/34,2	658/40,2	648/38,9
H'	T(K)/m(%)	770/11,2	702/35,7	712/26,6	698/48,9	743/20,3	702/31,0	697/28,5
	DTG(% min ⁻¹)	2,55	2,05	2,18	2,01	2,12	2,30	2,24
I'	T(K)/m(%)	820/1,6	800/19,6	798/11,6	818/6,1	816/8,7	802/12,9	793/12,4

En cuanto a la temperatura final de la combustión (I'), se aprecia que RT, RC, RA y RSr finalizaron esta etapa próximo a los 800K, mientras que RSj y RM, así como ED finalizaron 20 K más alto. La temperatura final de la combustión es de vital importancia para el diseño de la cámara de combustión y evitar la presencia de sólidos sin quemar a la salida del reactor [83].

La etapa de combustión de la matriz carbonosa también se manifestó como un pico exotérmico en las curvas DSC, con mayor altura que el pico relacionado con la combustión de volátiles y también con un desplazamiento de temperaturas entre los picos de flujo de calor y velocidad de pérdida de masa.

Temperatura de ignición

La temperatura de ignición, determinada como el punto donde se separan las curvas TG de atmósfera inerte y oxidante, se presenta en la tabla 3.14. Como es usual en las biomásas, la ignición ocurrió a bajas temperaturas (entre 492 y 523 K) comparado con otros combustibles como carbón, quienes superan los 700 K [8, 15, 83, 131, 134]. A diferencia de lo observado para otros puntos característicos, como el inicio de la volatilización, la temperatura de ignición, determinada con este método, no presenta una discriminación entre ED y los rastrojos. De forma creciente en temperatura de ignición, las biomásas se ordenan como: RM < RSj < RT < RA < ED < RC < RSr = 523 K. Por lo tanto, alcanzar una temperatura de 523 K (250°C) es suficiente para dar ignición a cualquiera de las biomásas estudiadas.

Tabla 3.14: Temperatura de ignición.

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

Índices de combustibilidad

El índice S , dado que relaciona las velocidades de pérdida de masa (máxima y promedio) con las temperaturas de inicio y fin de la combustión, es considerado un parámetro de combustión integral. Cuanto más alto es el valor de S , la combustión se dará con mayor dinamismo (será más impetuosa) [131, 147]. Según se aprecia en la tabla 3.15, el ED fue la biomasa que alcanzó valores más elevados del índice S ($10,0 \times 10^{-7} \% \text{ min}^{-2^\circ\text{C}^{-3}}$), siendo entre 1,6 y 2,2 veces superior a los alcanzados por los rastrojos, los cuales se ordenan de forma decreciente cómo: $\text{RM} > \text{RSj} > \text{RT} > \text{RC} > \text{RA} > \text{RSr}$. Se aprecia una relación directa entre el contenido de volátiles y el índice S , cuanto mayor es el contenido de volátiles mayor es el índice S esperable. Sumado a esto, en las muestras con alto contenido de celulosa, la cual volatiliza en un rango de temperaturas más acotado que el resto de los pseudocomponentes, generando un pico más acentuado, los índices S son más elevados. Este fenómeno explica la diferencia obtenida para el ED, el cual presentó mayor producción de volátiles y los mismos están relacionados al contenido de celulosa. Los resultados obtenidos son comparables a los constatados en la bibliografía para biomazas similares a la misma tasa de calentamiento¹ [131, 135]. Además, valores superiores a $2 \times 10^{-7} \% \text{ min}^{-2^\circ\text{C}^{-3}}$ suelen indicar desempeños de la combustión aceptables [137, 147], por lo tanto, si bien los resultados obtenidos para los rastrojos son inferiores a los del Eucalyptus, igualmente pueden considerarse como aceptables ($4,47$ a $6,37 \times 10^{-7} \% \text{ min}^{-2^\circ\text{C}^{-3}}$). El hecho de que las muestras de RM y RSj hayan obtenidos mejores resultados del índice S dentro de los rastrojos, se deben a dos razones diferentes. Por un lado, la temperatura de ignición de RM fue la más baja ($492\text{K}/219^\circ\text{C}$), mientras que para el RSj la tasa de degradación en el pico fue la más alta ($7,33 \% \text{ min}^{-1}$).

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

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

Como se mencionó anteriormente, los dos picos exotérmicos que se observan en las curvas DSC en atmósfera oxidante están relacionados con la pirólisis

¹El índice S varía con la tasa de calentamiento

oxidativa (y combustión de los volátiles) y la combustión de la matriz carbonosa respectivamente. Teniendo en cuenta esto, se define el índice R como el cociente entre los flujos de calor de ambos picos y se relaciona con la reactividad de cada biomasa [57]. Cuanto mayor sea el cociente (volátiles/matriz carbonosa) más reactivo es el combustible. Los resultados obtenidos, según se aprecia en la tabla 3.15, indican que el ED fue la biomasa más reactiva. Con valores próximos al Eucalyptus pero inferiores se encuentran en forma decreciente $RT > RSj > RSr$. En un escalón inferior, las biombrasas con menos reactividad con este criterio fueron el RA, RC y por último el RM. Por otro lado, se observa que todas las biombrasas presentaron un flujo de calor mayor en la combustión de su matriz carbonosa que en la combustión de los volátiles. Otra forma de caracterizar la reactividad de las biombrasas es a través de la entalpía de reacción, Q , determinada como integral de la curva DSC menos la línea base, dio como resultado valores entre 10,1 y 11,6 MJ/kg (entre un 52 y 66 % del PCS de cada biombrasa).

3.5.7. Composición elemental de las cenizas

La composición elemental de las cenizas (generadas a 550°C), determinada de forma semi-cuantitativa por dos técnicas diferentes, MEB-EDS y XRF, presentó algunas diferencias en los elementos identificados, según se aprecia en las tablas 3.16 y 3.17. Mediante el uso de MEB-EDS se determinó la presencia de $C, O, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn$ y Fe . Por otro lado, el equipo XRF utilizado identifica elementos cuyos pesos atómicos sean mayores que el Mg ¹. Por lo tanto, con el XRF no se identificó la presencia de Na, O y C , pero sí fue capaz de captar la presencia de trazas de otros elementos más pesados, los cuales no fue posible determinar con la técnica de MEB-EDS. De este modo se identificó además la presencia de $V, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr, Nb, Mo, Ba$. Elementos que también han sido identificados en las cenizas de otras biombrasas [52, 58, 97, 148]. A nivel general, comparando los resultados obtenidos con ambos análisis, se aprecia una tendencia promedio a de sobrevaloración de elementos livianos y subvaloración de elementos pesados de MEB-EDS respecto a XRF. En el Apéndice 2 se presenta una comparación de los resultados de ambos análisis.

¹Los elementos livianos liberan menos energía al ser excitados, la cual no logra salir de la muestra o es absorbida por el aire entre la muestra y el sensor.

Observando los elementos mayoritarios (*Si*, *Ca*, *Mg*, *K*, *P*), es posible discriminar, en primera instancia, entre la composición elemental de las cenizas de ED y RSj con las cenizas del resto de rastrojos. Las cenizas de ED y RSj presentaron elevados contenidos de *Ca*, *K* y *Mg*, mientras que las cenizas de RA, RC, RM, RSr y RT estuvieron constituidas principalmente por *Si* y *K*. Generalmente los cultivos de crecimiento rápido, como la biomasa agrícola, presentan elevados contenidos de *Si*, *K*, *P*, *Na*, *S* y *Cl*, comparado con las biombras leñosas las cuales suelen tener altos contenidos de *Ca*, *Mg*, *Mn* y *S* [56].

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

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

La metodología usual de analizar la composición de las cenizas es expresarla en la forma de óxidos de los principales elementos presentes en las cenizas (Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , SO_3 , K_2O , CaO , TiO_2 , Fe_2O_3). En la bibliografía de referencia no se adopta un criterio claro respecto a como considerar el *Mn* y *Cl*, observándose que los mismos son expresados en forma de óxidos y agrupados al resto, o en su forma elemental y discriminados de los óxidos [9, 10, 52, 53, 56–59, 96]. De todos modos, considerar la formación de óxidos es una aproximación para el análisis, ya que el estudio de la estructura mineralógica de las cenizas se debe realizar a partir del análisis de Difracción de Rayos X, como se discutirá más adelante. En la tabla 3.18 se presentan los resultados de la composición elemental de las cenizas en forma de óxidos

Tabla 3.17: Composición elemental de las cenizas (en masa). XRF

	ED	RA	RC	RM	RSj	RSr	RT
<i>Mg</i> (%)	14,51	1,88	2,25	2,20	5,75	3,52	2,66
<i>Si</i> (%)	0,50	45,09	28,85	14,22	3,67	38,03	37,68
<i>P</i> (%)	4,76	0,92	1,94	3,74	1,92	1,55	0,92
<i>S</i> (%)	2,31	0,55	3,00	2,43	4,75	2,93	5,61
<i>Cl</i> (%)	0,05	1,44	0,83	0,63	0,63	0,75	0,32
<i>K</i> (%)	26,78	17,03	29,22	38,58	8,18	17,75	25,41
<i>Ca</i> (%)	42,46	4,41	13,99	6,08	42,97	12,84	4,22
<i>Ti</i> (ppm)	-	-	6120	-	-	-	-
<i>V</i> (ppm)	-	2310	2060	1870		1820	1940
<i>Mn</i> (ppm)	36390	11400	660	1360	2000	4910	1370
<i>Fe</i> (ppm)	1210	1110	4080	5980	3210	11040	2190
<i>Ni</i> (ppm)	670	-	-	-	-	-	-
<i>Cu</i> (ppm)	400	140	520	220	270	600	270
<i>Zn</i> (ppm)	160	170	160	220	170	150	160
<i>Rb</i> (ppm)	790	1440	210	670	80	430	260
<i>Sr</i> (ppm)	4110	260	570	430	2080	730	400
<i>Zr</i> (ppm)	280	300	430	370	280	430	340
<i>Nb</i> (ppm)	1920	1350	1940	1580	1090	1540	1500
<i>Mo</i> (ppm)	2010	1050	1570	1410	1210	1360	1330
<i>Ba</i> (ppm)	1460	-	-	-	1470	-	-
Suma (%)	96,30	73,27	81,91	69,29	69,05	79,68	77,79

normalizados (en masa), calculados a partir de los resultados obtenidos en el análisis MEB-EDS. Para este trabajo se consideraron el *Mn* y *Cl* también en forma de óxidos (*MnO* y *Cl₂O*).

Según se aprecia en la tabla 3.18, las cenizas de ED están constituidas principalmente por los óxidos de *Ca*, *K* y *Mg* en partes casi iguales próximas al 25%. Por debajo de estos óxidos se determinó *P₂O₅* con 13,4%, mientras que el resto de los óxidos alcanzaron porcentajes inferiores al 4% destacándose la ausencia (al menos no identificada) de cloro. Nótese que a partir del análisis XRF (tabla 3.17) se detectó presencia de cloro en las cenizas de ED aunque la cantidad del mismo es sensiblemente inferior a la determinada en las cenizas de los rastrojos. Comparados con datos relevados en la bibliografía [9, 56, 92, 108, 149, 150], las cenizas de ED presentaron menor porcentaje de *Ca* (el cual generalmente es el predominante) y mayor porcentaje de *Mg* que lo esperable.

Las cenizas de RA, RSr y RT presentaron composiciones similares, las cuales están constituidas principalmente por *SiO₂* (superior a 66%), acorde a

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

	ED	RA	RC	RM	RSj	RSr	RT
Na_2O	3,31	1,22	1,47	0,86	0,30	0,37	0,74
MgO	24,11	2,26	2,93	8,04	16,84	5,45	2,09
Al_2O_3	0	0	0	0,10	0,03	0,14	0
SiO_2	0,30	72,70	51,96	28,67	10,00	67,07	66,42
P_2O_5	13,37	2,19	3,32	9,49	5,33	2,36	1,47
SO_3	2,95	1,63	3,62	3,60	5,98	3,03	6,50
Cl_2O	0	1,83	0,72	0,83	0,85	0,53	0,22
K_2O	25,71	13,87	22,70	40,53	9,09	12,21	19,26
CaO	27,26	3,30	13,09	7,30	51,32	7,99	3,21
TiO_2	0,37	0	0,00	0	0,15	0,02	0,02
MnO	2,62	1,00	0,05	0,02	0	0,30	0,05
Fe_2O_3	0	0	0,14	0,56	0,11	0,53	0,02

lo reportado en la bibliografía [9, 56, 92, 149, 151] y seguido de K_2O (entre 9 y 20 %). En las cenizas de RA se destaca un elevado contenido de cloro, siendo las cenizas que presentaron mayor contenido de cloro en ambos análisis (EDS y XRF). A su vez, las cenizas de RT presentaron los mayores porcentajes de SO_3 (6,5 %) dentro de las muestras analizadas. Las cenizas de RC también están constituidas principalmente por SiO_2 pero en menor porcentaje que las anteriores (52 %), seguido de K_2O (22,7 %) y CaO (13,1 %). Las cenizas de RM fueron las que presentaron mayores diferencias respecto a lo observado en la bibliografía. Esta muestra estuvo constituida principalmente por los óxidos de K y Si (40,5 y 28,7 % respectivamente) seguido de los óxidos de P , Mg y Ca con porcentajes entre 7,3 y 9,5. Por último, en las cenizas de RSj se determinó el CaO como principal constituyente (51 %), seguido de MgO (16,8 %) y los óxidos de K , S y P con porcentajes entre 5 y 9 %. Para los rastros era esperable que el óxido de silicio fuese el predominante (principalmente para RA), lo cual ocurrió para las cenizas de RA, RT, RSr y RC pero hay diferencias en RM y más notorias en RSj [9, 56, 149]. El equipo MEB-EDS utilizado no determinó Al en las mismas proporciones que los resultados presentados en la bibliografía, donde las cenizas de RSj alcanzan 11,4 % de Al_2O_3 [149]. Otros resultados que se diferencian respecto a la bibliografía son el elevado contenido de K_2O identificado en las cenizas de RM y bajos contenidos de Fe_2O_3 a nivel general para todas las muestras.

Como fue mencionado anteriormente, los principales problemas de las cenizas están asociados con los altos contenidos de metales alcalinos (Na y especialmente K) junto con el cloro, azufre y silicio, además de las fusión a bajas temperaturas, las mezclas con baja viscosidad y mecanismos como condensación o reacciones químicas, generando problemas de deposiciones (*fouling* y *slagging*), sinterización, aglomeración, fusión a bajas temperaturas y corrosión, así como emisión de polvo, entre otros problemas [17, 53, 56, 58, 59, 87, 90–93]. Particularmente las sales de potasio (KCl y K_2SO_4), las cuales volatilizan a bajas temperaturas (750 y 1000°C respectivamente), una vez que la temperatura de los gases desciende a lo largo del circuito de humos, pueden actuar como aglutinante de las cenizas voladoras [152]. Sumado a esto, las biomásas con elevado contenido de Si y K son propicias a formar silicatos de potasio los cuales generan *slagging* y aglomerados [91]. Por el contrario, cenizas con contenidos menores de metales alcalinos, cloro, silicio, así como mayores porcentajes de calcio, presentan menos problemas de *slagging*, *fouling* y corrosión [56]. Por lo tanto, contemplando los porcentajes máxicos de los óxidos de estos elementos, el RM sería la biomasa más problemática debido a su elevado contenido de K_2O y SiO_2 , junto con presencia de Cl_2O y SO_3 . El RC también presentaría problemas, por una presencia importante de K_2O y SiO_2 aunque con contenidos menores de cloro y silicio que RM. El RA también puede generar problemas por ser la biomasa cuyas cenizas presentan el mayor porcentaje de Cl_2O y SiO_2 (aunque los contenidos de K_2O y SO_3 son menos importantes que en otras biomásas). A su vez, las cenizas de RSr y RT presentaron menores porcentajes de metales alcalinos que RC y RM pero también con presencia de Cl_2O y SO_3 , además de elevados porcentajes de SiO_2 , siendo este último el principal constituyente, por lo cual es esperable la ocurrencia de problemas aunque en un grado menor de severidad a las anteriores. Las cenizas de estos cinco rastros además prestaron relaciones $K:Ca$ elevadas, lo cual facilita la generación de silicatos ricos en potasio, quienes junto a las sales y fosfatos de potasio reducen la temperatura de fusión [17]. Las cenizas de RSj fueron la muestra con mayor porcentaje de CaO y SO_3 , así como un alto contenido de MgO y el menor contenido de K_2O . Para las cenizas de RSj es esperable temperaturas de fusión más elevadas y la ocurrencia de problemas como *fouling* y *slagging* menos importantes (comparado con el resto de los rastros). Como contraparte se determinó un contenido de cloro relativamente alto. En las cenizas de ED se determinaron elevados contenidos de K_2O , CaO y MgO ,

fracciones no menores de SO_3 y Na_2O (siendo la muestra analizada con mayor porcentaje de Na_2O) pero sin presencia de Cl_2O . No obstante, biomásas con bajo contenido de silicio pero con presencia importante de potasio pueden formar silicatos de bajo punto de fusión en las paredes de las partículas de los lechos (combustión en lecho fluidizado) [91].

El cloro es probablemente el elemento más nocivo en las cenizas [56], el cual actúa como facilitador en la volatilización de metales alcalinos [96], así como en las reacciones entre el potasio y sílice, generando deposiciones vidriosas fundidas a temperaturas habituales en los hogares de combustión de calderas (800 a 900°C) [72]. Por lo tanto, contemplando el peso relativo de únicamente el Cl_2O en las mismas, las cenizas de RA serían las más perjudiciales en los sistemas de termoconversión. En orden decrecientes de cantidad de cloro fue: RSj > RM > RC > RSr > RT > ED.

A pesar de que el SiO_2 puro funde a 1700°C, al combinarse con K y Na generan puntos eutecticos a baja temperatura, provocando la formación de silicatos pegajosos. García-Maraver et al. [72] hacen referencia a que el contenido de SiO_2 sirve de indicador para estimar la tendencia al *slagging*, donde para biomásas con porcentajes menores a 20% la tendencia es baja, entre 20 y 25% es media y superando el 25% la tendencia es elevada. Considerando este aspecto, las cenizas de RA junto a las de RSr y RT son las más críticas, seguidas en orden decreciente por RC y RM también con porcentajes superiores a 25%, luego las cenizas de RSj y por último las de ED con contenido de SiO_2 prácticamente despreciable. No obstante, según se discutirá más adelante, no hay una relación directamente proporcional entre la cantidad de SiO_2 en las cenizas y la temperatura de fusión, por lo que no es esperable que la tendencia al *salgging* sea directa con el contenido de SiO_2 . Además, algunas fases minerales del óxido de silicio pueden causar problemas importantes de erosión y abrasión dado que su dureza es superior a la del acero y los materiales refractarios [58].

En cuanto a los elementos presentes en porcentajes menores, o trazas, según se aprecia en la tabla 3.17, se identificaron contenidos similares en todas las cenizas de algunos elementos como Mo (entre 1000 y 2000 ppm), Nb (1100 a 2000ppm), Zr (280 a 430ppm), Zn (150 a 220ppm), Cu (140 a 600ppm). La presencia y/o cantidad identificada de otros elementos varía según la ceniza. Se observa que Ni solamente se identificó en las cenizas de ED, así como Ba el cual se encontró en las muestras de ED y RSj. Además, en estas dos muestras, las

concentraciones identificadas de *Sr* es ampliamente superior al del resto de los rastros. Por otra parte, la presencia de *V* fue determinada unicamente en las cenizas de rastros cerealeros. Según resultados de la literatura [58, 97, 148], era esperable identificar la presencia de *Cu* y *Cr* principalmente, así como otros elementos (*As*, *Cd*, *Hg*, *Pb*, *Sb*, *Se*, etc), dentro de los cuales algunos pueden volatilizar durante la combustión [52]. Las concentraciones de metales pesados en las cenizas de la biomasa pueden presentar diferencias apreciables, debido a las variedades en genética, suelo o clima [97]. Los metales pesados identificados, así como otros que posiblemente estén presentes, son tóxicos o peligrosos para el ambiente y la salud, los cuales pueden contaminar el aire, suelo, agua y plantas [58, 97]. Por lo tanto, el uso de cenizas como aditivo en fertilizantes está limitado [148]. Según Vassilev et al. [58], las emisiones de estos elementos generadas en la combustión conllevan a una redistribución y dispersión global de los mismos desde la litosfera y biosfera hacia la superficie terrestre. Esas emisiones podrían ser el próximo desafío ambiental por detrás de los desafíos históricos relacionados con las emisiones de SO_2 , NO_X y CO_2 . No obstante, se requiere mayor investigación sobre las concentraciones de trazas y fases minerales peligrosas presentes en las biomásas y sus cenizas, así como del comportamiento e impacto de las mismas [58].

Una forma de visualizar las diferencias entre las composición de las cenizas es a partir de la representación gráfica en el diagrama ternario presentado por Vassilev et al. [9], el cual se representa en la figura 3.9. En el diagrama se agrupan los óxidos como $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 + Na_2O + TiO_2$, $CaO + MgO + MnO$ y $K_2O + P_2O_5 + SO_3 + Cl_2O$, lo cual permite clasificar las cenizas según su composición. A su vez, se puede diferenciar entre la acidez de las cenizas considerando los óxidos que forman un ácido o base al reaccionar con agua. De este modo los óxidos básicos son Na_2O , K_2O , MgO , CaO y MnO , y los ácidos SiO_2 , P_2O_5 y TiO_2 . De acuerdo con la clasificación en el diagrama ternario, las muestras de RA, RSr y RT son del tipo S (según zona del diagrama ternario, ver figura 3.9), donde RA es de acidez alta mientras que RSr y RT de acidez media. Las cenizas de RC se encuentran en el límite entre los tipos S y K (con acidez media). Por otro lado, las muestras de ED, RSj Y RM presentaron acidez baja pero perteneciendo a diferentes tipos, CK, C y K respectivamente. Según Vassilev et al. [56], las cenizas pertenecientes a este último grupo (tipo K) con acidez media o baja, son las que probablemente provoquen mayores problemas tecnológicos y ambientales en los procesos de termoconversión. Por lo tanto,

desde este punto de vista las cenizas de RM serían las más problemáticas. Por otro lado, las cenizas pertenecientes a los tipos C, ricas en calcio (con acidez media o baja) así como las del tipo S ricas en silicio, son las que probablemente generen menos problemas y requieran menos aditivos [56, 58]. A pesar de esto, se han observado comportamientos similares entre cenizas de biomásas pertenecientes a diferentes tipos, o viceversa, comportamientos dispares de cenizas previamente clasificadas como del mismo tipo [52]. Respecto a la fusión de las cenizas, puede esperarse que las del tipo K con acidez baja o media (RM), así como las tipo S con acidez media (RC) su fusión ocurra a baja temperatura, con viscosidad baja propiciando la disolución de materiales refractarios. Cenizas del tipo S con acidez alta (RA, RSr y RT) así como las del tipo C con baja acidez (RSj) presentarían otro comportamiento en la fusión, la cual es de esperar que ocurra a mayor temperatura, generando fases más viscosas y por tanto que fluyen más lentamente [58].

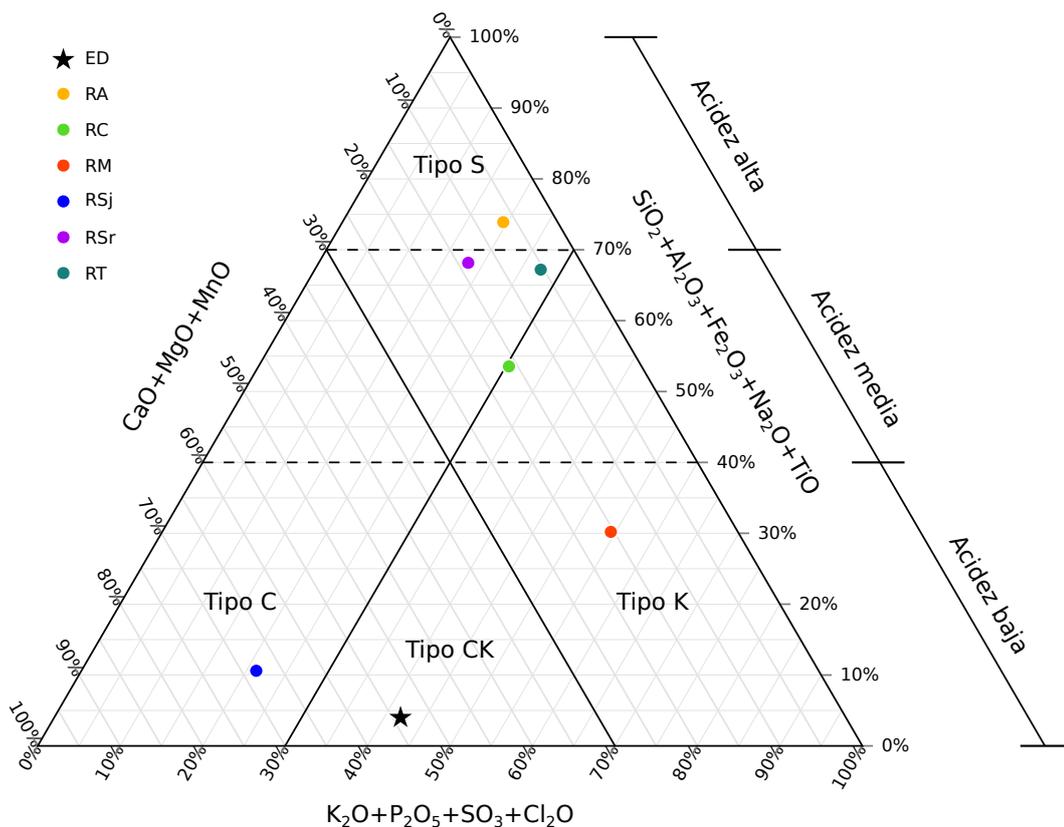


Figura 3.9: Composición de las cenizas en los óxidos principales (% en masa) [9].

La temperatura a la cual se generan las cenizas afecta tanto a la cantidad generada como a la composición de la misma, ocurriendo una caída del porcen-

taje producido al aumentar la temperatura. Las cenizas que presentan menos variación con la temperatura son las ricas en silicio y silicatos, con acidez alta o media. Por el contrario, las biomásas ricas en Ca , Cl , Fe , K , Mg , Na , P y S son las que presentan mayores variaciones en la cantidad de ceniza generada al aumentar la temperatura [56]. En este trabajo todas las cenizas fueron generadas a la misma temperatura (550°C). La discusión de los resultados obtenidos podría ser diferente si se variase la temperatura.

Índices

La tendencia a la formación de algunas problemáticas asociadas a las cenizas se puede estimar a partir de índices empíricos según se describió en la sección 3.3.4. Los resultados obtenidos para cada ceniza se presentan en la tabla 3.19, los cuales muestran tendencias dispares (o contradictorias).

En primer lugar, a partir del índice alcalino (AI), el cual contempla el porcentaje de óxidos de potasio y sodio en el total de la biomasa, es de esperar que el ED sea la biomasa estudiada que genere menos problemas de *fouling* y/o *slagging* dado que es la que genera menor cantidad de cenizas, a pesar de que estas cenizas presentan elevados contenidos de los metales alcalinos. Luego el RSj sería la biomasa residual con menos problemas, aunque superó el umbral de 0,17 kg GJ⁻¹, donde la tendencia a ocurrir es media. Para el resto de los rastrojos, la ocurrencia de algún (o ambos) problema de deposición es muy elevada según este índice, donde el RA es la biomasa más problemática ($AI=1,64$ kg GJ⁻¹) debido a la elevada generación de cenizas, seguida de RT, RM y RC con valores muy próximos entre sí (entre 0,82 y 0,87 kg GJ⁻¹), donde para el caso de RM se complementa el elevado porcentaje de K_2O de las cenizas con una reducción en el porcentaje de cenizas generadas (tabla 3.7). Por último se encuentra el RSr (0,43 kg GJ⁻¹) debido al bajo porcentaje de K_2O en comparación con las cenizas de RC y RT.

Respecto a las relaciones base-ácido ($R_{B/A}$ y $R_{B/A+P}$), la cual se centra en la “calidad” de la ceniza sin contemplar la cantidad de ceniza generadas (por unidad de masa o energía), las cenizas de ED son las que presentaron mayor tendencia a formar *fouling* debido a su elevado contenido de Ca y K en relación al bajo contenido de Si , Ti y Al . Con este criterio, las cenizas de RSj son las de mayor probabilidad de formar *fouling* dentro de los rastrojos, donde las cenizas de RA serían las de menor probabilidad debido al alto contenido

de Si . Según estos índices, la probabilidad de ocurrencia de *fouling* se ordena en forma decreciente como: ED > RSj > RM > RC > RSr > RT > RA. No obstante, este índice fue inicialmente desarrollado para cenizas de carbón mineral (generalmente con contenidos elevados de Si) y con la premisa de que una reducción en la acidez disminuye las temperaturas de fusión. Como se verá más adelante, las temperaturas de fusión de ED y RSj fueron elevadas (superiores a las del resto), por lo que su tendencia a generar *slagging* es baja (menor que el resto de las biomásas analizadas). De forma análoga, el índice $R_{B/A+P}$ muestra la misma tendencia que $R_{B/A}$. Al multiplicar $R_{B/A}$ por la cantidad de óxidos de K y Na (índice de *fouling*: Fu) se invierte únicamente la relación entre RT y RSr, donde RT muestra una tendencia mayor a generar *fouling*. De este modo, excluyendo a ED y RSj, la tendencia al *fouling* se ordena decrecientemente como: RM > RC > RT > RSr > RA.

Tabla 3.19: Índices empíricos de las cenizas.

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

Respecto al índice de viscosidad (DP) calculada con la ecuación 3.7¹, las cenizas de RT son las menos viscosas por su bajo contenido de Ca y Mg respecto al porcentaje de K . En el otro extremo se encuentran las cenizas de RSj, con elevados contenidos de Ca y Mg respecto al K y por lo tanto con viscosidades mayores. De forma creciente en viscosidad (o índice de viscosidad) las cenizas se ordenan: RT < RA y RM < RC < RSr < ED < RSj. Viscosidades bajas son más perjudiciales en los sistemas de combustión, por lo tanto es deseable cenizas con viscosidades altas[86]. Por lo tanto, según este índice, las cenizas de RT son las más perjudiciales y las de RSj las menos.

La contradicción en los resultados de estos índices, así como de otros indicadores (particularmente para el Eucalyptus) también fue observada por otros autores como Garcia-Maravel et al. [17, 72]. De todos modos, la combustión

¹El índice LF (ecuación 3.8 no fue posible calcularlo debido a que no se identificó Fe en las cenizas)

de cualquier biomasa es factible de generar *fouling*, *slagging* u algún otro problema y ningún índice por sí sólo es capaz de describir el comportamiento de las cenizas [53]. Las diferencias radican en la severidad de estos problemas.

En relación a la conductividad térmica (λ), se observa que las cenizas de ED son las más conductoras y por lo tanto las que generan menos problemas en la transferencia de calor. De todos modos, la conductividad de las mismas es del orden de 20 veces inferior a la del acero ($50 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ aproximadamente), por lo que espesores 20 veces inferiores a la pared de los tubos de un intercambiador de calor generan la misma resistencia térmica¹. La generación de deposiciones en las superficies de intercambio de calor afecta negativamente la transferencia de calor entre los fluidos, más aún cuando la conductividad térmica de la misma es baja, generando una resistencia térmica elevada. Los problemas de transferencia de calor se acentúan con las cenizas de los rastrojos, para las cuales la conductividad térmica llega a ser del orden de 200 veces inferior (respecto al acero) en el caso del rastrojo de arroz (comparado con el acero). En sentido decreciente de conductividad se ordenan: $ED > RSj > RM > RC > RSr > RT > RA$. Por lo tanto, respecto a la conductividad térmicas, las cenizas de RA son las que generan mayores problemas por tener menor conductividad térmica. Seguido a estas se encuentran las cenizas de RT, RSr, RC, RM, RSj y por último ED.

3.5.8. Temperatura de fusión de las cenizas

Se determinaron las temperaturas características de la fusión de las cenizas para cada una de las muestras a partir del test del cono en atmósfera oxidante. Estas temperaturas son (de la más baja a la más alta): la inicial de deformación (DT), esférica o de ablandamiento (ST), hemisférica (HT) y de fluidización (FT). En la tabla 3.20 y figura 3.10 se presentan los resultados obtenidos en dicho análisis, así como algunos valores comparativos de la bibliografía. Es ampliamente aceptado en la bibliografía [15, 52, 72] que las biomazas de crecimiento rápido, como por ejemplo los rastrojos de cultivos, se caracterizan por tener temperaturas de fusión bajas. Por otro lado, la madera y corteza de los árboles, así como las cáscaras de los granos se caracterizan por temperaturas más elevadas. Los resultados experimentales obtenidos para las biomazas en estudio concuerdan con este comportamiento a excepción del RSj,

¹Despreciando la porosidad de las cenizas.

el cual se puede justificar por su composición elemental con cierta similitud a la de ED, en particular al bajo contenido de silicio (y su ubicación en el diagrama ternario). La fusión de las cenizas puede presentar diferencias entre el comportamiento determinado en condiciones de laboratorio y su comportamiento en equipos industriales [15]. De todos modos, el estudio en laboratorio, bajo condiciones controladas permite clasificar las cenizas.

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

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

Los resultados experimentales obtenidos muestran una diferencia muy importante entre el comportamiento de las cenizas de ED y RSj con el resto, el cual coincide con las diferencias determinadas en las composiciones. Por un lado, las cenizas de ED fueron las que iniciaron la deformación (DT) a mayor temperatura (1371°C) seguidas por las cenizas de RSj 110°C antes (1261°C). Para ambas muestras no fue posible determinar ST (ni las siguientes HT y FT) a temperaturas inferiores a 1500°C (temperatura máxima del análisis). Los problemas más severos de *fouling* y *slagging* en los sistemas de combustión están directamente relacionado con las bajas temperaturas de fusión. Por el contrario, biomasas con temperaturas de fusión elevadas suelen ser menos

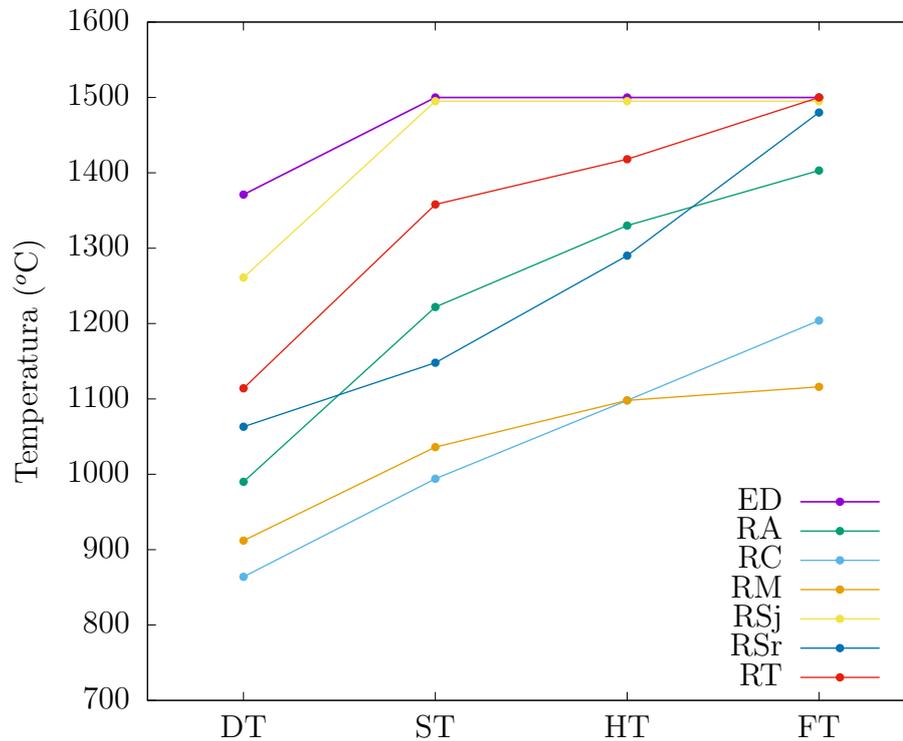


Figura 3.10: Temperaturas de fusión de cenizas

propensas a la formación de escoria [58]. Por lo tanto, considerando las temperaturas de fusión obtenidas, las cenizas de ED y RSj son las que ocasionarían menos problemas en los equipos de termoconversión.

Por debajo de estas, en términos de ser menos propensas a generar problemas, se encuentran las cenizas de RT, para las cuales se determinó una temperatura de deformación inicial a 1114°C, luego el ablandamiento a 1358°C, HT a 1418°C y FT superior a 1500°C. Un escalón por debajo se encuentran las cenizas de RSr y RA. Estas iniciaron la deformación entre 990 y 1063°C, se ablandaron entre 1148 y 1222°C, su temperatura hemisférica fue estimada muy próxima a 1300°C y FT superó los 1400°C. Por último, las cenizas de RC y RM fueron las que fundieron a menores temperaturas, alcanzando valores de DT entre 864 y 912°C, ST entre 994 y 10036°C, HT 1100°C aproximadamente y por último FT próximo (o inferior) a 1200°C. Estas diferencias se visualizan claramente en la figura 3.10. De todos modos, considerando que iniciada la deformación (DT) de las cenizas comienza el período plástico donde ya son pegajosas [153], los problemas de *fouling* y *slagging* comenzarían a bajas temperaturas (respecto a temperaturas usuales en hogares de combustión) para

varias de estas biomasas.

Según los criterios mencionados por Chen et al. [90] respecto a la tendencia de generar *slagging* en función de las temperaturas alcanzadas en DT, ST y HT, así como el índice *AFI* (resaltados en la tabla 3.20 como **baja**, **media**, **alta** y **extrema**) las cenizas de ED son las de mejor calidad (o que generan menos problemas), seguidas por las de RSj. Un nivel por debajo se encuentran las de RT seguidas por las de RSr y RA. Por último las cenizas de RC y RM son las más problemáticas.

En las figuras 3.11, 3.12, 3.13 y 3.14 se puede observar la evolución del cono con la temperatura para las cenizas de RA, RC, RSr y RT respectivamente. Para algunas muestras se observó una reducción del tamaño del cono pero conservando la forma piramidal antes de alcanzar el inicio de la deformación (punta redondeada). Esta reducción en tamaño se explica en parte por la volatilización de algunos compuestos como KCl y K_2SO_4 a temperaturas entre 700 y 1000°C [152, 154], así como de $CaCO_3$ el cual se degrada y volatiliza a temperaturas por debajo de 900°C [57]. Un estudio más riguroso de estos fenómenos se puede realizar a partir de análisis térmicos simultáneos (TG/DSC) de las cenizas, identificando (y cuantificando) la ocurrencia de volatilización y fusión [94, 150].

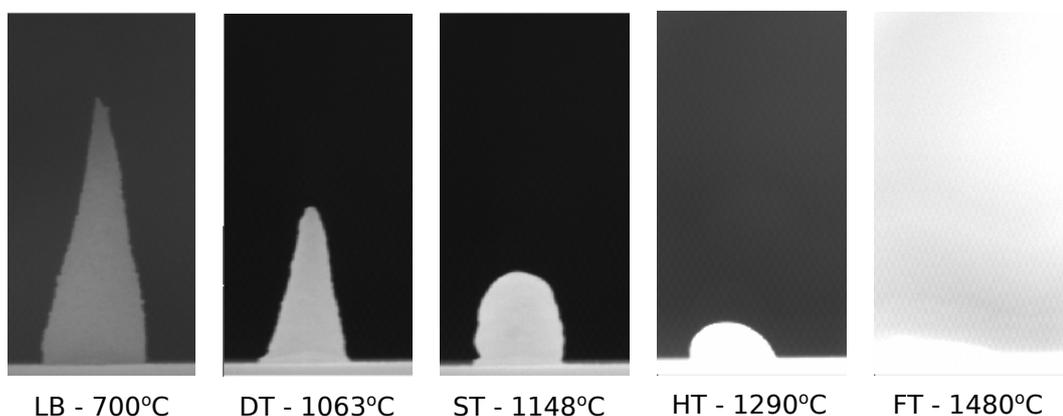


Figura 3.11: Evolución de una muestra de cenizas de rastrojo de arroz.

Los óxidos y sales alcalinas (Na y K) pueden reaccionar con compuestos de Si , formando mezclas eutécticas con puntos de fusión bajos, entre 764 y 874°C [15, 86, 87], a pesar del elevado punto de fusión del SiO_2 (1600-1700°C). Además, según Niu et al [154], DT disminuye a medida que aumenta el contenido de SiO_2 y K_2O . Esto explica las bajas DT obtenidas por las cenizas de rastrojos de los cultivos cerealeros (RA, RC, RM, RSr y RT), los cuales

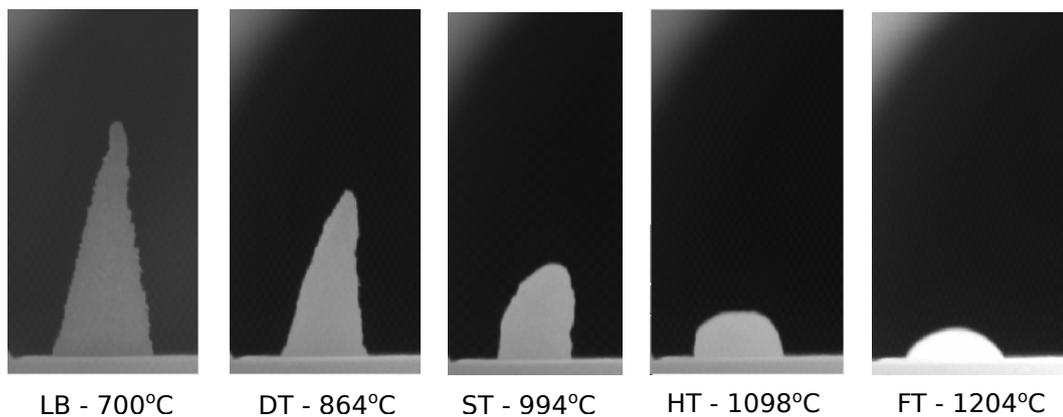


Figura 3.12: Evolución de una muestra de cenizas de rastrojo de cebada.

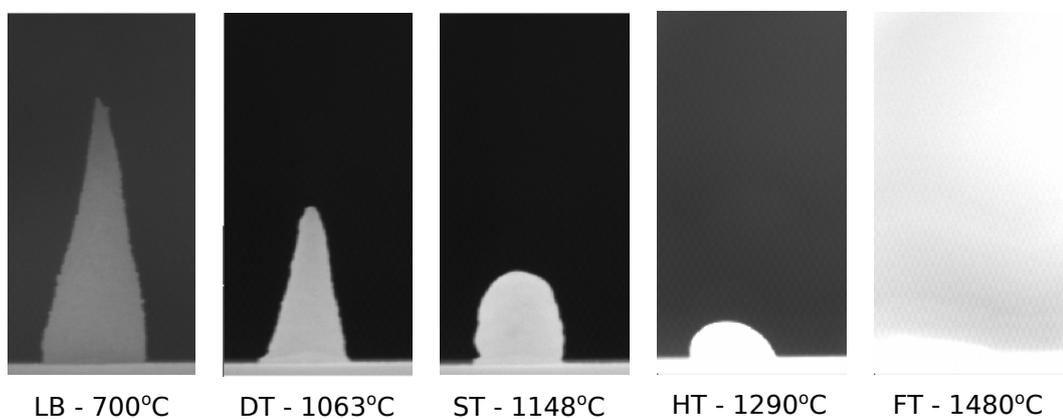


Figura 3.13: Evolución de una muestra de cenizas de rastrojo de sorgo.

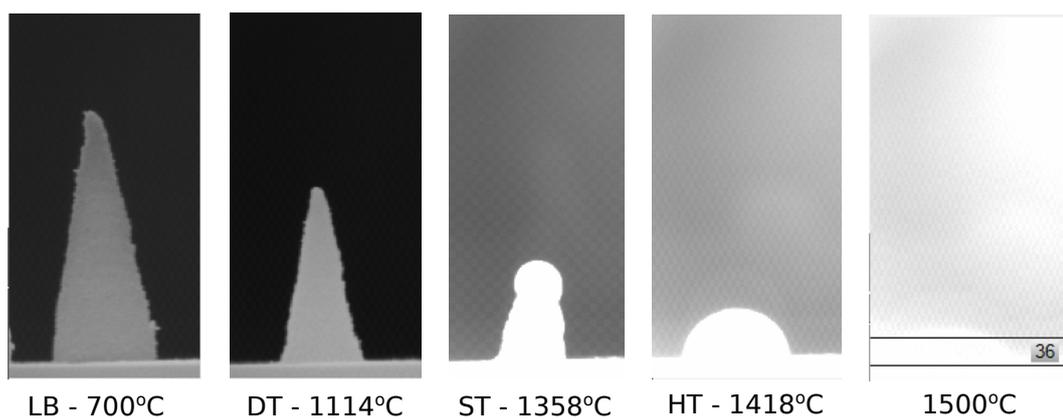


Figura 3.14: Evolución de una muestra de cenizas de rastrojo de trigo.

presentaron contenidos elevados de Si , así como de K . Sumado a esto, estas cenizas también presentaron elevado contenido de cloro, el cual reduce la temperatura de fusión debido a una mayor volatilidad de las cenizas [86]. Las cenizas de ED también presentaron elevados contenidos de K_2O , pero como

contraparte tienen muy bajo contenido de Si y elevado contenido de CaO , el cual tiene propiedades refractarias, elevando la temperatura de fusión de las cenizas [87, 91]. En cuanto a las cenizas de RSj, si bien fue determinada la presencia de SiO_2 y K_2O , estos se encuentran en menor proporción que para los rastrojos de cereales. Además el principal constituyente de estas cenizas fue el CaO , con una relación $K:Ca$ baja, por lo tanto se obtuvo una DT superior, diferenciándose del comportamiento presentado por las cenizas de los otros rastrojos.

La relación base-ácido de las cenizas también se puede vincular con las temperaturas de fusión [53], donde cenizas muy ácidas ($R_{B/A} < 0,15$) o muy básicas ($R_{B/A} > 2,0$) presentan HT y FT muy altos, inclusive mayores a $1600^\circ C$. Los valores mínimos para estas temperaturas suelen encontrarse para $R_{B/A}$ próximos a 0,75. Los resultados experimentales de composición y de temperaturas de fusión presentaron este comportamiento. Las cenizas de ED y RSj fueron las más básicas, con valores de $R_{B/A}$ de 120 y 7,6 respectivamente, para las cuales HT y FT superó los $1500^\circ C$. En el otro extremo, las cenizas de RA, RSr y RT fueron las más ácidas ($R_{B/A}$ entre 0,28 y 0,39) y sus FT y HT estuvieron próximas entre sí y alcanzando valores superiores a los de las cenizas de RC y RM. Estas últimas presentaron $R_{B/A}$ moderadas (0,78 y 2,0) y efectivamente su fusión se alcanzó a menores temperaturas. Estas diferencias también pueden apreciarse en el diagrama ternario de la figura 3.9, donde se agrupan por un lado las cenizas de ED y RSj con baja acidez (tipos CK y C respectivamente), en el otro extremo las cenizas de RA, RSr y RT de tipo S con acidez alta. Por último con acidez media (o próxima a media) se encuentran en los tipos K las cenizas de RM y en tipo S las de RC, siendo estas últimas dos, las de menores temperaturas de fusión. Por lo tanto, se confirma que cenizas de acidez media tienden a fundir a menores temperaturas. Este resultado se aprecia más claramente en el análisis del comportamiento de las mezclas de biomásas que se aborda en el Capítulo 4.

3.5.9. Composición en fases minerales (XRD) de las cenizas

Las fases minerales en las cenizas de las biomásas se pueden clasificar según su origen en tres grupos [52]. En primer lugar las fases originales (o preexistentes) formadas durante el crecimiento de la planta y que no se ven afectadas por

el proceso de combustión. En segundo lugar las fases nuevas que se forman en la combustión. Por último las fases adquiridas o formadas durante el transporte y acopio de las cenizas. Estas fases minerales están compuestas principalmente por materia inorgánica (amorfa, cristalina y semicristalina), en menor medida materia orgánica como carbón vegetal y por último fluidos como humedad y gases asociados a materia orgánica e inorgánica [52].

Según la revisión bibliográfica de Vassilev et al. [52], se han identificado al menos 230 fases minerales en las cenizas de biomásas, las cuales son principalmente silicatos, óxidos e hidróxidos, sulfatos (junto a sulfuros, sulfosales, sulfitos y tiosulfatos), fosfatos, carbonatos, cloruros (más cloritos y cloratos) y nitratos.

1. Las que se encuentran con mayor frecuencia son: cuarzo (SiO_2), calcita ($CaCO_3$), silvita (KCl), arcanita (K_2SO_4), anhídrita ($CaSO_4$), carbón, vidrio, cal (CaO), periclusa (MgO) y hematita ($\alpha - Fe_2O_3$)
2. En segundo lugar se encuentran: portlandita ($Ca(OH)_2$), cristobalita (SiO_2), hidroxiapatita ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$), larnita (Ca_2SiO_4), albita ($NaAlSi_3O_8$), fosfatos de calcio, fairchildita ($K_2Ca(CO_3)_2$), carbonato de potasio (K_2CO_3), feldespatos de potasio ($KAlSi_3O_8$), halita ($NaCl$) y silicatos de $K-Ca$.
3. En menor medida: akermanita, plagioclasas, wollastonita, dolomita, apatita, langbeinita Ca , dioxinas, furanos, gelenita, silicatos de potasio y rutilo.
4. Por último y ocasionalmente: glaserita, kalsilita, fosfatos de potasio, oldhamita, materia inorgánica amorfa, anortita, aftitalita, óxidos de $Ca-Al$, diópsido, etringita, yeso, melilita, merwinita, moscovita, natrita, tridimita, entre otras.

A partir del análisis de difracción de rayos X (XRD) realizado a las cenizas en estudio, se determinó la presencia de algunas fases minerales en las cenizas¹. En la figura 3.15 se presentan los diagramas de difracción con intensidad normalizada² para cada muestra, identificando las fases correspondientes a los picos principales. La identificación de fases mayoritarias se realizó utilizando el software *Crystallographica Search-Match 3.0* con la base de datos ICDD-PDF2 (2013), restringiendo la búsqueda a fases formadas exclusivamente por

¹Se realizó un análisis exploratorio a fin de identificar las fases minerales mayoritarias.

²La intensidad absoluta depende, entre otros factores, del empaquetamiento y la densidad de la muestra, por lo tanto no es comparable entre muestras.

elementos identificados en los análisis MEB-EDS y XRF: *C, N, O, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, V, Mn, Fe* y agregando el *H*. Las principales fases identificadas, para cada ceniza se presentan en la tabla 3.21¹. Algunos picos se han identificado como la superposición de dos fases minerales diferentes. Las fases cristalinas de las cenizas dependen de la temperatura a la cual se generan las mismas [59]. Estas cenizas fueron generadas a 550°C y por lo tanto las fases identificadas pueden diferir con cenizas de biomazas similares generadas a otras temperaturas.

Tabla 3.21: Fases minerales identificadas en las cenizas.

Muestra	Fases minerales mayoritarias
ED	$CaCO_3, K_2SO_4, Ca(OH)_2, K_2Ca(CO_3)_2$, [hydroxylapatita sódica]
RA	$KCl, K_2SO_4, Ca(MgFe)(CO_3)_2$
RC	$SiO_2, CaCO_3, K_2SO_4, [CaSO_4], [K_{0.4}Na_{0.6}Cl], [CaMg(CO_3)_2], [MnS], [Na_6Fe_2(SO_4)(CO_3)_4]$
RM	$SiO_2, CaCO_3, K_2SO_4, KHCO_3$, [zoisita]
RSj	$SiO_2, CaCO_3, K_2SO_4, Ca_5(PO_4)_3(OH)$
RSr	$SiO_2, CaCO_3, KCl, CaMg(CO_3)_2, [KAl_3(SO_4)_2(OH)_6]$
RT	SiO_2, K_2SO_4

De las fases identificadas, se destaca en primer lugar la presencia las fases cristalinas comúnmente encontradas en cenizas de biomazas, como cuarzo (SiO_2) en las muestras de RC, RM, RSj, RSr y RT; calcita ($CaCO_3$) en ED, RM, RSj y RSr; silvita (KCl) en RA y RSr; arcanita (K_2SO_4) en ED, RA, RC, RM, RSj y RT; por último anhidrita ($CaSO_4$) en RC, aunque con cierta incertidumbre en su determinación. Por el contrario, también fueron identificadas fases que no han sido reportadas en el compilado de Vassilev et al. [52], como alabandita (MnS) y ferrotiquita ($Na_6Fe_2(SO_4)(CO_3)_4$) en las cenizas de RC, zoisita en las cenizas de RM y alunita ($KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$) en las cenizas de RSr. No obstante, la identificación de estas fases no ha sido con total certeza dado que algunos picos característicos de sus diagramas de difracción coinciden con otras fases también identificadas.

Llamativamente no se identificó ningún pico de alguna fase de SiO_2 en las cenizas de RA a pesar de que el silicio es el principal elemento que compone dichas cenizas según lo determinado en los análisis EDS y XRF (tablas 3.16

¹Las fases que se encuentran entre corchetes [X] presentaron cierta incertidumbre en su determinación.

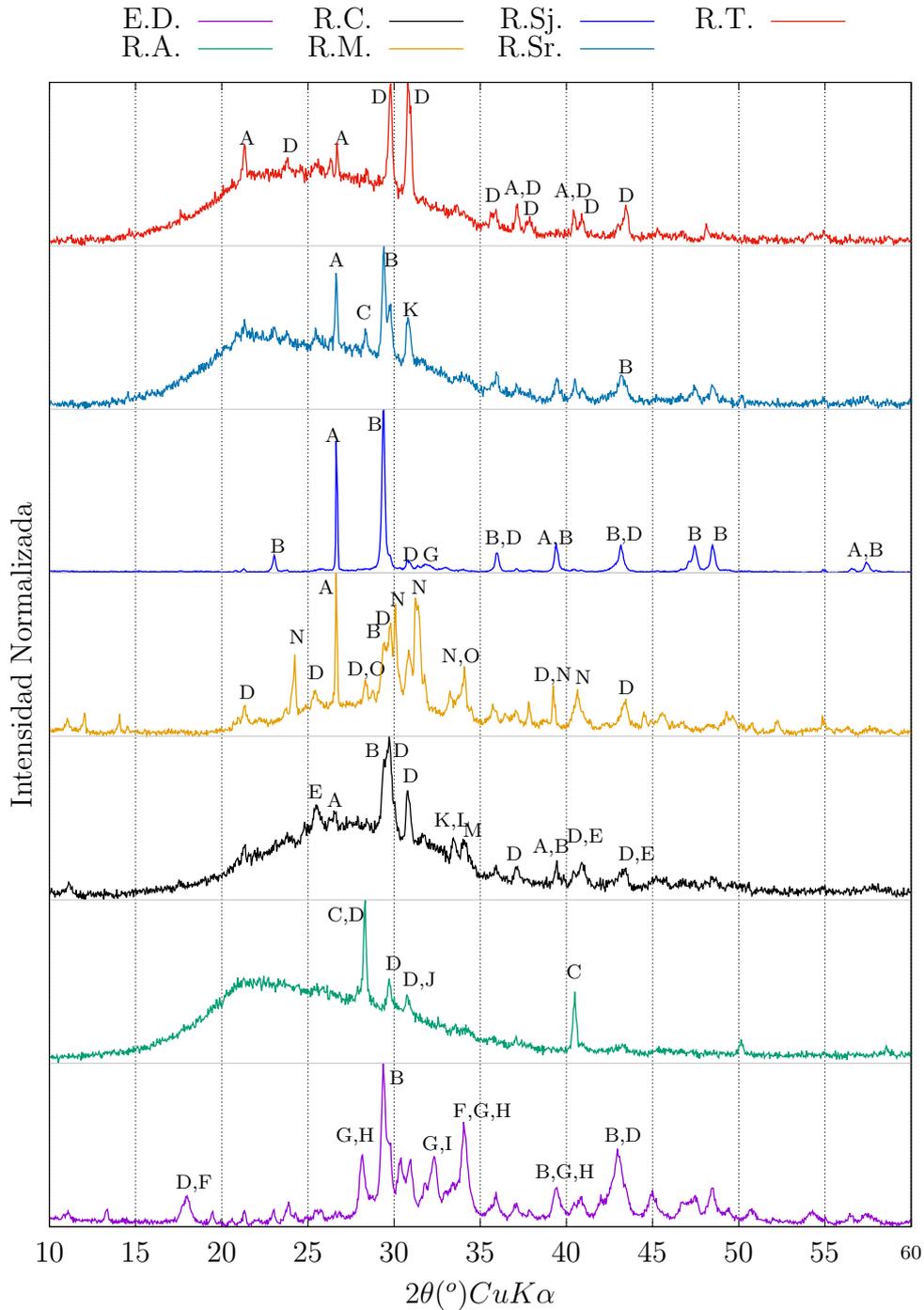


Figura 3.15: Diagramas de Difracción de Rayos X. A-Cuarzo [SiO_2]; B-Calcita [$CaCO_3$]; C-Silvita [KCl]; D-arcanita [K_2SO_4]; E-anhidrita [$CaSO_4$]; F-Portlandita [$Ca(OH)_2$]; G-hidroxiapatita [$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$]; H-Fairchildite [$K_2Ca(CO_3)_2$]; I-Chladniite [$Na_2CaMg_7(PO_4)_6$]; J-Ankerita [$CaMg_{0.32}Fe_{0.68}(CO_3)_2$]; K-Dolomita [$CaMg(CO_3)_2$]; L-Ferroticita [$Na_6Fe_2(SO_4)(CO_3)_4$]; M-Alabandita [MnS]; N-Kalicinita [$KHCO_3$]; O-Zoisita [$Ca_2Al_3(SiO_4)(Si_2O_7)(O,OH)_2$].

y 3.17). Sin embargo, esto puede explicarse porque el SiO_2 al enfriarse rápidamente forma vidrio, el cual es amorfo. El grado de cristalinidad puede determinarse como el área de debajo de los picos dividido por el área debajo de la línea base. Por lo tanto, un diagrama con picos acentuados (y línea base despreciable) corresponde a una estructura cristalina, mientras que una línea base pronunciada y sin picos corresponde a una estructura puramente amorfa. Observando el diagrama de difracción obtenido para las cenizas de RA en la figura 3.15, se aprecia que presenta una estructura amorfa, con un gran pico. Por lo tanto, es de esperar que la presencia de silicio u SiO_2 esté en una estructura amorfa. Observaciones similares realizó Matalkah et al. [151] con cenizas de cascara de arroz, las cuales tienen una composición elemental relativamente similar a la de los rastrojos de arroz. Análogamente, las cenizas de RSr, RT y RC también presentaron líneas base propias de estructuras amorfas o con baja cristalinidad. Si bien la forma de la línea base no es igual para estas cuatro muestras (RA, RC, RSr y RT) se aprecia gran similitud entre las muestras de RA y RSr, en el otro extremo RC con el pico de la línea base a un ángulo mayor y por último RT con un comportamiento intermedio. Nótese que estas cuatro muestras fueron las que presentaron mayores contenidos de silicio en su composición elemental. Por lo tanto, es de esperar que la baja cristalinidad de las mismas se deba a una estructura amorfa de SiO_2 . En menor porcentaje de amorfos se encuentran las cenizas de RM, ED y por último, casi exclusivamente en fases cristalinas se encuentran las cenizas de RSj. Las dos muestras más cristalinas (ED y RSj) son las de menor porcentaje de Si en su composición (tabla 3.16).

Según Vassilev et al. [59], las cenizas del tipo S (RA, RC, RSr y RT en este trabajo) están constituidas principalmente por materia amorfa, siendo el tipo de cenizas con mayor proporción de amorfos. Este tipo de cenizas suele estar compuesto por silicatos, carbonatos, sulfatos y cloruros [59]. Según resultados de los mismos autores, las cenizas del tipo K son las segundas en cantidad de amorfos, lo cual también coincide con los resultados de los análisis de cenizas de rastrojos (RM). Las cenizas del tipo K suelen estar compuestas (en orden decreciente en cantidad) por sulfatos, carbonatos, silicatos oxihidróxidos, cloruros y fosfatos. Las cenizas del tipo C y CK (RSj y ED respectivamente) suelen ser las de menor porcentaje de amorfos formadas principalmente por carbonatos, fosfatos, oxihidróxidos, silicatos y sulfatos [59].

En las cenizas de RSj se identificó cuarzo en una fase cristalina, presen-

tando un pico bien acentuado. En estas cenizas, las cuales están constituidas principalmente por calcio, el mismo se identificó en forma de calcita, para la cual se determinaron varios picos característicos de la misma.

En todas las muestras se identificó la presencia de silvita (KCl) y/o arcanita (K_2SO_4), los cuales a bajas temperaturas se encuentran en estado sólido pero vaporizan al aumentar la temperatura (a temperaturas relativamente bajas para un sistema de combustión) y al enfriarse pueden actuar como aglutinante de cenizas voladoras en las superficies de intercambio. Además la silvita genera corrosión a alta temperatura, la cual tiene lugar en los sobrecalentadores de los generadores de vapor [151, 152].

Más allá de las fases cristalinas identificadas, los diagramas de difracción obtenidos (o al menos la línea base) permiten segregarse las cenizas y relacionarlas con otras propiedades. En primer lugar, la difracción de rayos X de las cenizas de RA y RSr presentan cierta similitud, la cual fue mencionada anteriormente y coincide con la proximidad de sus ubicaciones en el diagrama ternario (figura 3.9) y su comportamiento de fusión con la evolución de la temperatura (figura 3.10). Con comportamientos similares a estas dos cenizas, en estos tres aspectos (XRD, composición elemental en óxidos y fusión de cenizas), se encuentran las cenizas de RT, para las cuales se obtuvo una temperatura de fusión levemente superior probablemente debido a la ausencia (al menos no identificada) de KCl . Las altas temperaturas de fusión obtenidas para las muestras de ED y RSj pueden estar relacionadas con la presencia de calcio en fases como hidroxiapatita ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$), portlandita ($Ca(OH)_2$) y/o fairchildite ($K_2Ca(CO_3)_2$).

3.5.10. Morfología

En la figura 3.16 se muestran las imágenes obtenidas con el Microscopio Electrónico de Barrido para las siete cenizas en estudio. Para algunas muestras, en particular para las cenizas de RT, y en menor medida (o con menor claridad) para RA y RC, se observan partículas con formas de fibras y/o conservación de la estructura original. A pesar de que la temperatura para generación de cenizas y el tiempo en la mufla fue igual para todas las muestras, en estas tres cenizas se observó a simple vista un color más oscuro, dando indicios de que la combustión pudo no haberse completado. A pesar de ello, según lo determinado en los análisis térmicos, estas tres biomásas son las que alcanzaron el final de

la combustión a menores temperaturas (punto I' de la tabla 3.13), siendo inferior a 800K (527°C) en los tres casos. En las cenizas de ED (figura 3.16a) se observan aglomeraciones, donde las partículas más finas parecen haberse adherido a las de mayor tamaño. Observaciones similares realizó Matakah et al. en cenizas de biomasa [151]. En cuanto a las cenizas de RSj, las cuales presentaron comportamientos similares con las de ED en la gran mayoría de las propiedades, no se aprecian similitudes en las morfologías a partir de las imágenes adquiridas. Para mejorar el análisis de la morfología de las cenizas se debería obtener imágenes con mayor aumento y en ocasiones utilizando un recubrimiento metálico para mejorar la calidad de las imágenes, como lo realizado en otros trabajos [87, 92, 151].

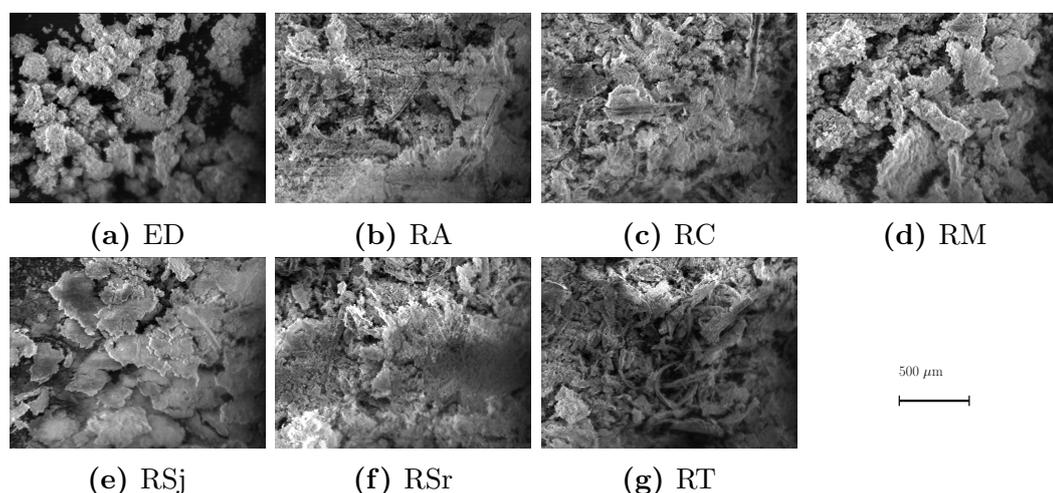


Figura 3.16: Imágenes de las cenizas obtenidas en Microscopio Electrónico de Barrido.

3.6. Conclusiones de la caracterización

La caracterización de seis rastrojos de cultivos (arroz, cebada, maíz, soja, sorgo y trigo) y una biomasa tradicional (madera de *Eucalyptus Dunnyi*) se realizó en base a una serie de análisis físico-químicos tanto de las biomásas como de sus cenizas. Dentro de los resultados obtenidos, se destacan los siguientes.

Madera de *Eucalyptus Dunnyi*. La madera de *Eucalyptus* presentó mejor desempeño que los rastrojos en todas (o la gran mayoría) de las propiedades analizadas. Su poder calorífico fue el más elevado ($19,51 \text{ MJ kg}^{-1}$),

aunque la diferencia no es muy significativa, mínimo contenido de nitrógeno (menor formación de NO_X en la combustión), máximo porcentaje de volátiles (86,3 % b.s.) y mínimo porcentaje de carbono fijo (13,3 % b.s.), lo cual facilita su combustión; mínimo contenido de extractivos (3,7 % b.s.), lo cual repercute en una temperatura de inicio de la volatilización y de ignición levemente superior. Respecto a la degradación térmica, el ED fue la biomasa que presentó las tasas de volatilización más elevadas (11,9 % min^{-1} en atmósfera inerte), volatilizando mayores fracciones másicas y en rangos de temperaturas más acotadas, por lo tanto fue la biomasa con mayor índice de combustión (S) y más reactiva (considerando la tasa máxima de volatilización y el cociente entre los picos de DSC de las etapas de pirólisis oxidativa y combustión de matriz carbonosa en atmósfera oxidante). La alta volatilidad de esta biomasa se debe a su elevado contenido de celulosa (51,1 %), siendo el componente que volatiliza casi totalmente en la pirólisis y en un rango de temperaturas más acotado. No obstante, la temperatura a la cual ocurrió la mayor tasa de volatilización fue mayor que para los rastrojos. Respecto a las cenizas, el ED mostró desempeños notoriamente mejores que lo determinado para las cenizas de rastrojos. Por un lado, la generación de cenizas del ED fue al menos 10 veces menor que para el resto de las biomásas (0,4 % b.s.). Sumado a esto, la calidad de las mismas también fue mejor, principalmente relacionado a la elevada temperatura de fusión (superando el límite del análisis, 1500°C), así como menor contenido de cloro y mayor conductividad térmica. Por lo tanto, es esperable que las cenizas de ED generen menos problemas (*fouling* y *slagging*) en los equipos de termoconversión que las cenizas de rastrojos. Las cenizas de ED analizadas se catalogan como tipo CK, con estructura altamente cristalina (respecto a la mayoría de los rastrojos), compuesta mayoritariamente por carbonatos de calcio y potasio, así como sulfatos.

Rastrojo de arroz. Los rastrojos de arroz son sin duda la peor biomasa como combustible dentro de las analizadas en este trabajo. Presentaron la humedad *in natura* más elevada (39 %), el poder calorífico más bajo (15,20 MJ kg^{-1}), elevado contenido de nitrógeno (1,0 % b.s.s.c) y la mayor cantidad de cenizas (18,5 % b.s.). Estas cenizas además tienen elevado contenido de Cl , conductividad térmica baja, índice de viscosidad bajo y temperaturas de fusión moderadas. Las mismas están compuestas

principalmente por silicio, formando una estructura amorfa. Sumado a esto, presentaron los peores desempeños en la degradación térmica (peores tasas de volatilización e índices de combustión), peor relación $V:CF$, entre otros.

Rastrojo de cebada. Para los rastrojos de cebada se determinó una humedad *in natura* muy baja (8,8 % b.h., probablemente en equilibrio con el ambiente) lo cual es muy favorable en los sistemas energéticos (combustión, transporte, densificación, etc.). Otro aspecto positivo de esta biomasa es su bajo contenido de nitrógeno (0,3 % b.s.s.c), similar a lo determinado para ED y RT, así como una relación $V:CF$ buena (77,1:15,5), siendo inferior a la de ED pero superior a la de RA y similar a la del resto de rastrojos. RC fue la segunda muestra con mayor porcentaje de extractivos (17,3 % b.s.), lo cual se vio reflejado en un inicio de volatilización a baja temperatura (160°C en atmósfera inerte). La tasa de volatilización máxima (en atmósfera inerte y oxidante), si bien fue superior a la de RA, alcanzó valores muy inferiores a los de ED (RC - 6,97 % min^{-1} en atmósfera inerte). El poder calorífico superior determinado para esta biomasa (18,16 MJ kg^{-1}) es levemente inferior al del ED y similar al resto de rastrojos (excepto RA). En cuanto a las cenizas, la cantidad generada en la combustión completa fue de las mayores (7,4 % b.s.) dentro de las biombras analizadas. La calidad de estas cenizas, en términos de temperatura de fusión e índices empíricos, fue de las peores (solamente mejores que las de RM). Las mismas están compuestas principalmente por silicio pero con elevado contenido de potasio, encontrándose en la transición entre los tipos S y K en el diagrama ternario, con acidez media. Las temperaturas de fusión de estas cenizas fue baja, alcanzando la fusión por debajo de 1200°C. Debido al elevado contenido de K_2O junto con SiO_2 , Cl_2O y SO_3 , así como los resultados obtenidos para los diversos índices y las bajas temperaturas de fusión, es esperable la ocurrencia de *fouling*, *slagging* y corrosión en los sistemas de combustión de rastrojos de cebada.

Rastrojo de maíz. Los rastrojos de maíz presentaron varios aspectos negativos. En primer lugar, la humedad *in natura* determinada fue elevada (27 % b.h.), así como su contenido de nitrógeno (0,7 % b.s.s.c) y principalmente la calidad de sus cenizas. Las cenizas, si bien la cantidad generada fue inferior a la del resto de los rastrojos (4,7 % b.s.), fue la única ca-

tegorizada como tipo K (siendo este el peor tipo para las cenizas) con elevado contenido de K , Si y P , con una estructura menos amorfa que las cenizas con mayor contenido de silicio (RA, RC, RSr y RT) y presencia de cuarzo, calcita, arcanita y kalicinita. Estas cenizas fueron las que fundieron a menores temperaturas y por lo tanto son las que tienen mayor tendencia a generar problemas en los equipos de termoconversión, más aún considerando su elevado contenido de K , P y Cl . Respecto a la composición estructural, RM fue la única biomasa para la cual se determinó mayor contenido de hemicelulosa que de lignina, siendo por lo tanto de la categoría CHL. La temperatura de ignición de esta biomasa fue la más baja de todas las analizadas ($219^{\circ}C$), lo cual se traduce en un resultado de índice S superior al del resto de los rastrojos. El poder calorífico superior (por unidad de masa seca) fue levemente superior al de los otros rastrojos, diferencia que no se aprecia al determinar el poder calorífico de las biomásas por unidad de masa seca sin cenizas (PCS*).

Rastrojo de soja. Los rastrojos de soja presentaron los mejores desempeños (relativamente similares a los de ED) en cuanto a degradación térmica (índice S y tasas máximas de volatilización, entre otros), mayor relación $V:CF$, así como en la composición y propiedades de las cenizas comparados con el resto de las biomásas residuales analizadas. Sus cenizas, las cuales fueron las únicas que se clasificaron tipo C (debido a su alto contenido de Ca), presentaron elevada temperatura de fusión (superando el límite del análisis para ST, HT y FT), buen índice alcalino y buena conductividad térmica en comparación con el resto. La estructura de las mismas fue altamente cristalina (la más cristalina dentro de las analizadas) con presencia mayoritaria de cuarzo y calcita. Sumando a esto, los RSj presentaron una humedad *in natura* muy baja (en equilibrio con el ambiente). No obstante, los RSj (junto con RA) fueron las biomásas con mayor contenido de nitrógeno (1 % b.s.s.c) (en consecuencia mayores emisiones de NO_X en su combustión), así como un porcentaje de Cl_2O importante en las cenizas.

Rastrojo de sorgo. En los análisis de los rastrojos de sorgo se obtuvo una humedad total elevada (29 % b.h.) aunque relativamente similar a valores usuales en biomásas leñosas o inclusive menor a otras biomásas residuales como el bagazo de caña de azúcar. Los contenidos de cenizas, volátiles y carbono fijo determinados fueron similares a otros rastrojos (7,0; 78,0 y

15,0 % b.s. respectivamente). Presentaron un contenido de nitrógeno alto (0,7 %) pero inferior al de RA y RSj. Además son el rastrojo con menor contenido de extractivos traduciéndose en una menor cantidad de masa volatilizada hasta el inicio de la volatilización de la hemicelulosa (punto B) y temperatura de ignición mayor. Sus cenizas, del tipo S, iniciaron la deformación aproximadamente a los 1060°C, alcanzando la fusión a 1480°C (por debajo de RT, RSj y ED). La conductividad térmica de las mismas es baja y por lo tanto problemática.

Rastrojo de trigo. Los rastrojos de trigo (al igual que RSj y RC) tuvieron una humedad inicial muy baja, lo cual es favorable para su aprovechamiento como combustible, además de mayor tasa de volatilización en los picos, así como mejores índices de combustión y reactividad que otros rastrojos. Además fue el rastrojo con menor contenido de nitrógeno (0,2 % b.s.s.c), similar al ED pero mayor contenido de azufre. Por otro lado, es el segundo rastrojo con mayor contenido de cenizas (9,4 %) únicamente por debajo de RA, las cuales son del tipo S con composiciones relativamente similares a las de RA, RC y RSr, constituidas principalmente por silicio y potasio, para las cuales se identificó la presencia de cuarzo y arcanita como fases mayoritarias. No obstante, la calidad de estas cenizas es mejor comparada con otras, principalmente por las temperaturas de fusión alcanzadas y viscosidad baja.

A nivel global, se obtuvo temperaturas de ignición por debajo de 250°C y la final de combustión por debajo de 550°C. Los poderes caloríficos de las biomásas fueron muy similares entre si, donde la mayor variación (por unidad de masa seca) se debió al contenido de cenizas. En cuanto a la composición estructural, la celulosa fue el constituyente principal para todas las biomásas, observándose claramente mayor parencia de extractivos en los rastrojos que en ED. Esta diferencia en los extractivos se manifiesta también en la temperatura inicial de volatilización, así como la masa volatilizada antes del inicio de la volatilización de la hemicelulosa. En la degradación térmica en atmósfera inerte, la pirólisis de la celulosa se dio por medio de reacciones endotérmicas, siendo el único punto claramente identificable, y con comportamiento similar para todas las biomásas, en las curvas DSC. También se identificaron reacciones exotérmicas a temperaturas inferiores a la volatilización de la celulosa, las cuales se deben a la volatilización de extractivos y/o hemicelulosa. En atmósfe-

ra oxidante, todas las biomásas evolucionan de forma similar, con secuencia de secado (endotérmico), pirólisis oxidativa y combustión de volátiles (exotérmica), y por último combustión de matriz carbonosa (exotérmica). La altura de los picos relacionados con la combustión de la matriz carbonosa fue mayor que el de la pirólisis oxidativa en todas las muestras, más aún en los rastrojos, quienes presentaron mayor contenido de carbono fijo y menor contenido de volátiles (comparado con ED). Tanto en atmósfera inerte como oxidante, las tasas máximas de volatilización alcanzadas por los rastrojos fueron sensiblemente inferiores a las del Eucalyptus.

Respecto a las cenizas, se observó que las cenizas menos ácidas (o con mayor relación base-ácido) obtuvieron mayores temperaturas de fusión, superando 1500°C para ST, HT y FT. En el otro extremo, las cenizas con acidez elevada alcanzaron mayor temperatura de fusión comparado con las de acidez moderada. De los índices calculados para las cenizas, el índice alcalino parece ser el que mejor ajusta dado que considera no solo los elementos que componen las cenizas sino también la cantidad de cenizas generada. En cuanto a la composición mineralógica de las cenizas, se observó que las biomásas con mayores contenidos de SiO_2 presentaron mayor contenido materia amorfa. Se observó además que en las cenizas donde no se identificó KCl se obtuvieron mayores temperaturas de fusión.

Por lo tanto, las principales desventajas (en cuanto a propiedades) de los rastrojos analizado en comparación con la madera de Eucalyptus, a fin de ser utilizados como combustible, están asociadas a la cantidad y calidad de las cenizas que genera su combustión. Si bien otras propiedades o características, como por ejemplo el poder calorífico, contenido de volátiles y matriz carbonosa, composición estructural y degradación térmica, presentan diferencias, las mismas no son tan significativas ni influyentes como la cantidad y calidad de las cenizas. Sumado a esto, los rastrojos también tienen mayor contenido de nitrógeno (y posiblemente azufre), lo cual deriva en emisiones contaminantes. Algunos de estos problemas (N , K , Cl) pueden acotarse ajustando el uso de fertilizantes y/o pretratamientos de los rastrojos previo a la combustión. Por otra parte, los rastrojos presentan algunas ventajas respecto al Eucalyptus, principalmente su bajo contenido de humedad.

Bajo estas consideraciones, el Eucalyptus presenta claras ventajas como combustible respecto a los rastrojos. Dentro de los rastrojos analizados, si bien las diferencias no son tan acentuadas, puede considerarse los rastrojos de soja

como los de mejores características (principalmente debido a la fusión de sus cenizas). Por debajo de estos se ubican los rastrojos de trigo y sorgo. Luego, en un tercer escalón se ubican los rastrojos de cebada y maíz con una leve mejoría de RC respecto a RM. Por último, claramente se ubica el rastrojo de arroz, con desventajas claras en la mayoría de las propiedades analizadas.

Capítulo 4

Comportamiento de las cenizas en mezclas de rastrojo y eucalipto

4.1. Introducción

A partir de los resultados obtenidos en los análisis realizados en la caracterización de las biomásas como combustible (Capítulo 3), así como lo discutido en trabajos de la bibliografía, los rastrojos de cultivos presentan una serie de desventajas comparados con la biomasa leñosa (en este caso madera de Eucalipto *Dunnii*) [58, 59]. Las principales desventajas (dentro de las analizadas) están relacionadas con la cantidad y calidad de las cenizas que genera su combustión, las cuales influyen directamente en la eficiencia, mantenimiento y vida útil de los equipos de termoconversión debido a los problemas que generan (*fouling*, *slagging*, aglomeraciones, corrosión, etc) [15, 17, 90, 91, 155].

Los problemas que generan las cenizas se acentúan cuanto menores sean las temperatura de fusión de las mismas, por lo tanto la temperatura de fusión es un aspecto clave para la selección de una biomasa, el diseño de equipos, su operación, etc [17]. Las principales estrategias para mitigar los problemas que generan las biomásas con cenizas que funden a bajas temperaturas son:

- Reducir la temperatura máxima alcanzada tanto en el lecho como en el circuito de humos. Esto se consigue recirculando humos, refrigerando la parrilla, realizando ingresos de aire secuenciales (primario y secundario), etc.

- Mejorar la calidad del combustible realizando pretratamiento del mismo (lixiviado por ejemplo), así como el uso de aditivos a fin de generar cenizas de mejor calidad.
- Mezclar la biomasa de baja calidad con otra de mejor calidad o con carbón mineral.

Respecto a este último punto, y con el objetivo principal de reducir el uso de combustibles fósiles y por lo tanto las emisiones de gases de efecto invernadero, muchos trabajos estudian la co-combustión de biomasa y carbón mineral, dentro de los cuales varios se focalizan en el comportamiento de las cenizas, incluyendo rastrojos (y otras biomasa residual) dentro de las opciones de biomasa [59, 93, 156–159].

Algunos estudios analizan el comportamiento de las cenizas generadas por mezclas de biomasa, donde se incluyen rastrojos y biomasa leñosa. Fernandez et al. [98] estudia mezclas de rastrojos de maíz y triticale con biomasa leñosa (eucalipto, pino y álamo), identificando variaciones en las temperaturas de fusión de las mezclas, las cuales no logran explicar. Schmitt et al. [160], por un lado, analizan la sinterización (por medio de observación) de las cenizas generadas por mezclas de rastrojo de trigo y leña de sauce, así como las mejoras que se obtienen con el uso de aditivos a base de calcio y silicio. Rodríguez et al. [95] analizan las tendencias a generar *slagging* de 24 mezclas de biomasa pero únicamente a partir del cálculo de índices empíricos.

Si bien la mezcla de biomasa es una de las estrategias posibles para viabilizar técnicamente el uso de biomasa problemática, las temperaturas de fusión no presentan un comportamiento lineal con la composición (en particular con la relación base-ácido) [161]. Para el caso de mezclas de carbón mineral y biomasa se ha identificado que las temperaturas de fusión de las mezclas puede ser inferior a las temperaturas de fusión de las cenizas de cada combustible sin mezclar [157, 158].

Considerando que la combustión de biomasa leñosa, en particular eucalipto, es una tecnología desarrollada y ampliamente difundida en Uruguay, y con la premisa de utilizar biomasa residual en sustitución de cultivos energéticos, en el presente Capítulo se estudia el comportamiento de las cenizas generadas por la mezcla de eucalipto y los rastrojos. Este análisis se basa en determinar la composición de las cenizas y sus temperaturas de fusión, así como la determinación de los principales índices empíricos definidos en el Capítulo 3.

4.2. Metodología

4.2.1. Preparación de muestras

Las muestras analizadas fueron las cenizas generadas por la combustión de mezclas de biomásas, más específicamente mezclas de Eucalipto Dunnii con cada uno de los rastrojos en estudio (arroz, cebada, maíz, soja, sorgo y trigo).

Considerando la diferencia en órdenes de magnitud entre la cantidad de cenizas que genera el ED y las que generan los rastrojos, se realizaron mezclas ED-rastrojo de 90-10 % y 95-5 % en masa seca (de biomasa). De este modo, se obtuvieron cenizas con peso relativo significativo de ambas biomásas. Se descartó la opción de realizar mezclas con mayor porcentaje de rastrojos dado que las cenizas generadas serían casi exclusivamente aportadas por los rastrojos. A partir de los resultados obtenidos en la determinación de composición próxima (tabla 3.7) se estimó la fracción de cenizas generada en las mezclas y el aporte de cada biomasa, según se aprecia en la figura 4.1.

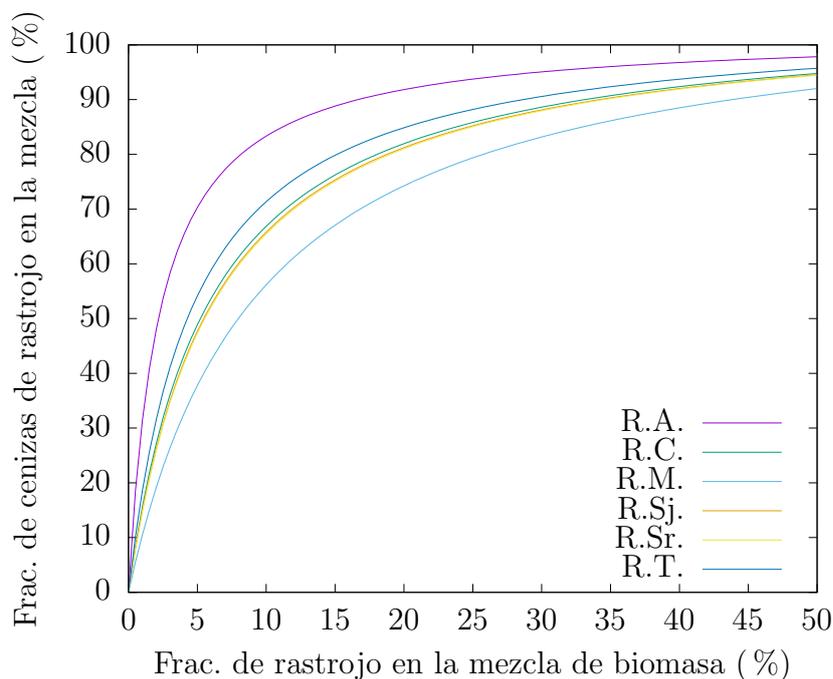


Figura 4.1: Porcentaje de cenizas de rastrojo en función de la fracción de rastrojo en la mezcla de biomásas.

Para realizar las mezclas, partiendo de las biomásas ya molidas, las mismas se secaron en una estufa a 105°C durante 5 horas para luego pesar cada biomasa y realizar las mezclas según la fracción requerida (figura 4.2). Seguidamente se

homogeneizaron las mezclas por medios mecánicos y finalmente se quemaron las muestras en una mufla a 550°C hasta alcanzar masa constante según el procedimiento similar al de la Norma UNE-ISO 18122:2016 [103], enfriándose en desecador hasta temperatura ambiente. Una vez obtenidas las cenizas, éstas se tamizaron con tamiz Mesh 200 antes de realizar los análisis.



Figura 4.2: Preparación de mezclas de biomásas.

4.2.2. Análisis de cenizas

Para evaluar las modificaciones en el comportamiento de las cenizas de mezclas de biomásas, se realizaron dos análisis de laboratorios. Por un lado se determinó la composición elemental de las cenizas en Microscopio Electrónico de Barrido con sonda EDS en la Unidad de Microscopia Electrónica de Barrido de la Facultad de Ciencias (al igual que se realizó para las cenizas de cada biomasa de forma independiente). Paralelamente, se realizó el test del cono para determinar las temperaturas características en la fusión de las mismas. Este ensayo se realizó en el Laboratorio de Combustibles y Lubricantes del IIMPI (Facultad de Ingeniería - UdelaR). Las condiciones de ensayo son las mismas descritas en la sección 3.4.2.

Una vez realizados los ensayos de laboratorio, en el análisis de resultados se consideró la composición en forma de óxidos, su ubicación en el diagrama ternario y el cálculo de índices empíricos al igual que en la sección 3.5.7.

4.3. Resultados

En la presentación y discusión de resultados de este capítulo, los subíndices 100, 95, 90, 10 y 5 hacen referencia a los porcentajes de masa seca de cada una de las biomazas en las mezclas (en caso de ser 100 es únicamente una biomasa).

4.3.1. Composición

La composición elemental en forma de los óxidos principales (Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , SO_3 , Cl_2O , K_2O , CaO , TiO_2 , MnO , Fe_2O_3) normalizados se presenta en la tabla 4.1, donde los resultados de las biomazas sin mezclas corresponden a lo presentado en la tabla 3.18. Estas composiciones, agrupadas como $SiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3+Na_2O+TiO_2$, $CaO+MgO+MnO$ y $K_2O+P_2O_5+SO_3+Cl_2O$ se representan en el diagrama ternario de la figura 4.3 [9].

Tabla 4.1: Composición de las cenizas en los óxidos principales calculado a partir de resultados MEB-EDS (% en masa normalizado).

Muestra	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3
ED ₁₀₀	3,3	24,1	0	0,3	13,4	3,0	0,0	25,7	27,3	0,4	2,6	0
RA ₁₀₀	1,2	2,3	0	72,7	2,2	1,6	1,8	13,9	3,3	0	1,0	0,0
RC ₁₀₀	1,5	2,9	0	52,0	3,3	3,6	0,7	22,7	13,1	0	0	0,1
RM ₁₀₀	0,9	8,0	0,1	28,7	9,5	3,6	0,8	40,5	7,3	0	0	0,6
RSj ₁₀₀	0,3	16,8	0	10,0	5,3	6,0	0,8	9,1	51,3	0,2	0	0,1
RSr ₁₀₀	0,4	5,4	0,1	67,1	2,4	3,0	0,5	12,2	8,0	0	0,3	0,5
RT ₁₀₀	0,7	2,1	0	66,4	1,5	6,5	0,2	19,3	3,2	0	0,1	0,0
ED ₉₅ +RA ₅	1,8	12,3	0	42,0	7,1	2,7	0,8	15,4	16,4	0	1,6	0
ED ₉₀ +RA ₁₀	1,4	7,3	0	56,4	4,4	2,4	0,9	15,0	10,7	0,1	0,7	0,8
ED ₉₅ +RC ₅	2,3	15,8	0	16,8	10,8	4,2	0,6	25,8	22,2	0	1,5	0,0
ED ₉₀ +RC ₁₀	2,3	12,3	0	25,4	9,0	4,1	0,7	25,0	19,8	0,1	1,3	0,0
ED ₉₅ +RM ₅	1,7	14,3	0	7,9	8,2	2,6	0,2	47,4	16,0	0,2	1,5	0,1
ED ₉₀ +RM ₁₀	2,4	16,2	0	16,9	10,3	3,5	0,2	29,7	19,0	0,2	1,4	0,2
ED ₉₅ +RSj ₅	2,3	22,0	0	3,9	10,2	5,0	0,1	18,4	36,2	0	1,8	0
ED ₉₀ +RSj ₁₀	1,5	18,6	0	4,7	8,5	5,5	0,2	16,4	43,2	0	1,3	0
ED ₉₅ +RSr ₅	1,8	16,5	0	27,8	8,5	3,2	0,0	17,9	22,3	0,3	1,7	0
ED ₉₀ +RSr ₁₀	1,7	13,0	0	40,3	6,7	3,0	0,0	16,8	17,2	0	1,3	0,1
ED ₉₅ +RT ₅	1,7	16,4	0	29,9	9,7	3,4	0,2	18,4	18,6	0	1,6	0
ED ₉₀ +RT ₁₀	1,6	11,3	0	43,2	6,4	3,1	0,2	15,9	16,5	0,3	1,3	0,1

Los subíndices 100, 95, 90, 10 y 5 indican el porcentaje másico de cada biomasa en la mezcla.

Como primera observación se destaca que los puntos correspondientes a ED, cada rastrojo y sus correspondiente mezclas se encuentran relativamente alineados en el diagrama ternario (a excepción de RM), donde las cenizas con mayor aporte de ED se ubican más próximas a este. Por lo tanto, la combustión a 550°C de mezclas de biomasa genera cenizas con composiciones elementales que pueden aproximarse como la mezcla ponderada de cenizas de ambas biomasa de forma independiente. Es decir que conociendo la cantidad de cenizas generada por cada biomasa y la composición de las mismas, es posible estimar la composición de las cenizas generadas por la combustión de las mezclas de biomasa. Debido a la composición elemental de las cenizas de ED (con contenidos de MgO , K_2O y CaO próximos a 25 % y muy bajo contenido de SiO_2) y las grandes diferencias respecto a la composición elemental de las cenizas de los rastrojos, las cenizas de las mezclas presentan (en comparación con los rastrojos puros) una reducción en los porcentajes de SiO_2 y Cl_2O , así como un aumento en los porcentajes de Na_2O , P_2O_5 , MgO , CaO (excepto RSj) y MnO . Respecto al K_2O no hay una tendencia general dado que la proporción original (sin mezclas) es más variada. El peso relativo de los óxidos de Al , Ti y Fe no es relevante. De este modo, cenizas que originalmente tenían alta acidez (o próxima a la transición acidez media y alta), como RA, RSr y RT (e inclusive RC), al mezclarse con ED (de acidez muy baja) generaron cenizas de acidez media (o baja), con ubicaciones más centrales en el diagrama ternario (ver figura 4.3).

Índices

A partir de las composiciones elementales de las cenizas se calcularon los índices empíricos a fin de estimar o evaluar cambios en la predicción de ocurrencia de problemas con las cenizas. Los resultados obtenidos para los índices se presentan en la tabla 4.2.

Según el índice alcalino (AI) las mezclas de biomasa consideradas se mantienen por debajo del límite determinado ($0,17 \text{ kg.GJ}^{-1}$) para el cual la tendencia a generar *fouling* y/o *slagging* es baja. Se aprecia un aumento en los valores de AI acorde al aumento del porcentaje de rastrojo en la mezcla, donde los mayores aumentos se obtuvieron en las mezclas con RA (debido a que es la biomasa con mayor contenido de cenizas) y RM (debido a que sus cenizas son las que prestan mayor contenido de K_2O). Desde este punto de vista, es

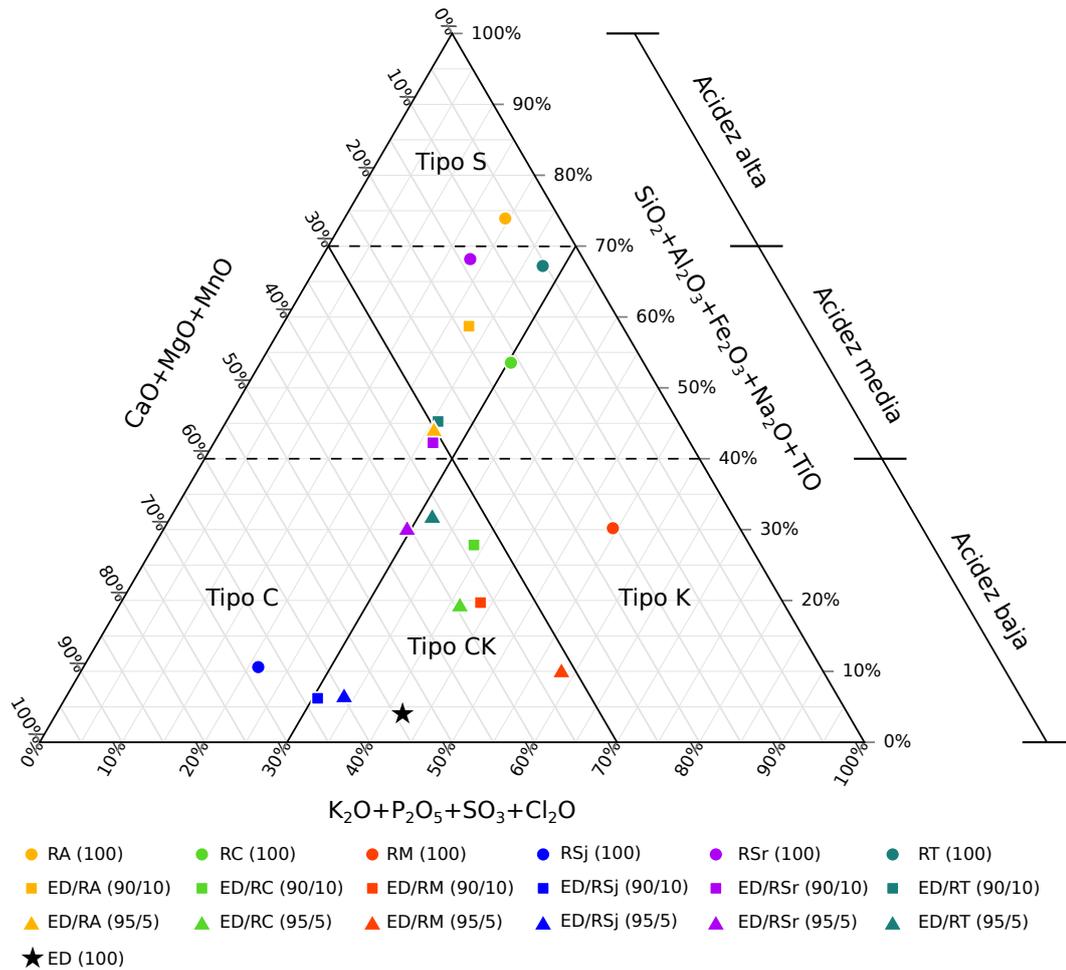


Figura 4.3: Composición de las cenizas en los óxidos principales (% en masa) [9].

posible generar la co-combustión de ED con rastros evitando problemas de *fouling* y *slagging*.

Respecto a la relación base-ácido $R_{B/A}$ (o su variante $R_{B/A+P}$) se aprecia que las mezclas de ED con RA, RSr y RT se mantienen en el rango de valores de menores temperaturas de fusión ($0,15 < R_{B/A} < 2$ [162]), así como algunas mezclas de ED con RC y RM. Las mezclas de ED+RSj se mantuvieron con relaciones base-ácido altas y mezclas de ED con RC y RM aumentaron el valor de $R_{B/A}$ a rangos donde no debería ser baja su temperatura de fusión. La relación entre $R_{B/A}$ y las temperaturas de fusión se discutirá con mayor profundidad en la sección 4.3.3.

Según el índice Fu , la tendencia al *fouling* disminuye a medida que aumenta la proporción de rastros en la mezcla. De todos modos el índice Fu para cenizas acidez muy baja puede no ser representativo, por lo tanto este resul-

Tabla 4.2: Índices empíricos de las cenizas.

Muestra	AI	$R_{B/A}$	$R_{B/A+P}$	DP	Fu	λ
ED ₁₀₀	0,040	120	140	0,64	34,7	2,33
RA ₁₀₀	1,636	0,28	0,31	0,27	0,04	0,28
RC ₁₀₀	0,819	0,78	0,84	0,40	0,19	0,61
RM ₁₀₀	0,831	1,99	2,32	0,27	0,82	0,96
RSj ₁₀₀	0,248	7,62	8,15	0,88	0,72	1,38
RSr ₁₀₀	0,428	0,39	0,43	0,51	0,05	0,39
RT ₁₀₀	0,869	0,38	0,40	0,21	0,08	0,37
ED ₉₅ +RA ₅	0,149	1,09	1,26	0,63	0,19	0,75
ED ₉₀ +RA ₁₀	0,092	0,62	0,70	0,51	0,10	0,55
ED ₉₅ +RC ₅	0,109	3,93	4,57	0,58	1,10	1,18
ED ₉₀ +RC ₁₀	0,076	2,34	2,69	0,54	0,64	1,00
ED ₉₅ +RM ₅	0,190	9,81	10,8	0,38	4,81	1,47
ED ₉₀ +RM ₁₀	0,061	3,95	4,55	0,52	1,27	1,18
ED ₉₅ +RSj ₅	0,064	19,9	22,5	0,74	4,13	1,72
ED ₉₀ +RSj ₁₀	0,043	17,0	18,8	0,78	3,04	1,66
ED ₉₅ +RSr ₅	0,071	2,09	2,39	0,66	0,41	0,97
ED ₉₀ +RSr ₁₀	0,046	1,21	1,38	0,62	0,22	0,78
ED ₉₅ +RT ₅	0,099	1,85	2,17	0,63	0,37	0,93
ED ₉₀ +RT ₁₀	0,057	1,04	1,19	0,61	0,18	0,73

tado no es concluyente. La viscosidad de las cenizas disminuye a medida que aumenta la proporción de rastrojo en las mezclas con excepción de ED+RSj porque el índice DP de las cenizas de RSj fue mayor que el de las cenizas de ED sin mezclar. La conductividad de las cenizas también disminuye a medida que aumenta el porcentaje de rastrojo en la mezcla, aumentando entonces la resistencia a la transferencia de calor.

4.3.2. Temperatura de fusión de las mezclas y su tendencia al *slagging*

Las temperaturas de fusión de las cenizas (DT: deformación, ST: esférica, HT: hemisférica y FT: fluida) de las biomásas independientes y las mezclas, determinadas con el test del cono, se presentan en la tabla 4.3 y en los gráficos de la figura 4.4. Las columnas ΔDT , ΔST , ΔHT y ΔFT de la tabla 4.3 hacen referencia a la diferencia entre la temperatura determinada para la mezcla de biomásas con la determinada para las cenizas de rastrojo con la finalidad de visualizar aumentos o reducciones en las temperaturas al realizarse la mez-

cla. Nótese que todas las mezclas generan cenizas con temperaturas de fusión inferiores a las del ED sin mezclar.

Tabla 4.3: Temperatura de fusión de las cenizas (DT, ST, HT y FT). Diferencia de temperaturas entre mezclas y rastrojos puros. Índice de fusión de cenizas (AFI). Resultados en [°C]

Muestra	DT	ST	HT	FT	ΔDT	ΔST	ΔHT	ΔFT	AFI
ED ₁₀₀	1371	1500	1500	1500	-	-	-	-	1397
RA ₁₀₀	990	1222	1330	1403	-	-	-	-	1058
RC ₁₀₀	864	994	1098	1204	-	-	-	-	911
RM ₁₀₀	912	1036	1098	1116	-	-	-	-	949
RSj ₁₀₀	1261	1500	1500	1500	-	-	-	-	1309
RSr ₁₀₀	1063	1148	1290	1480	-	-	-	-	1108
RT ₁₀₀	1114	1358	1418	1500	-	-	-	-	1175
ED ₉₅ +RA ₅	949	1018	1101	1135	-41	-204	-229	-268	979
ED ₉₀ +RA ₁₀	966	1051	1200	1233	-24	-171	-130	-170	1013
ED ₉₅ +RC ₅	1131	1220	1228	1248	267	226	130	44	1150
ED ₉₀ +RC ₁₀	935	1046	1065	1098	71	52	-33	-106	961
ED ₉₅ +RM ₅	1243	1500	1500	1500	331	464	402	384	1294
ED ₉₀ +RM ₁₀	1116	1223	1227	1233	204	187	129	117	1138
ED ₉₅ +RSj ₅	1308	1500	1500	1500	47	-	-	-	1346
ED ₉₀ +RSj ₁₀	1300	1500	1500	1500	39	-	-	-	1340
ED ₉₅ +RSr ₅	1045	1062	1097	1171	-18	-86	-193	-309	1055
ED ₉₀ +RSr ₁₀	1023	1123	1132	1153	-40	-25	-158	-327	1045
ED ₉₅ +RT ₅	1019	1075	1094	1110	-95	-283	-324	-390	1034
ED ₉₀ +RT ₁₀	986	1077	1178	1245	-128	-281	-240	-255	1024

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

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

Se observan comportamientos diferentes según la mezcla. En primer lugar (respecto a la simplicidad de los resultados), en las mezclas ED+RSj no se aprecia variaciones llamativas, donde DT disminuye al aumentar el porcentaje de RSj en la mezcla y para el resto de temperaturas (ST, HT y FT) no es posible apreciar variaciones ya que sobrepasaron el límite de 1500°C sin ser identificadas. Las cenizas de estos puntos tienen una ubicación cercana en el diagrama ternario (figura 4.3) a pesar de que pertenecen a dos tipos diferentes (ED tipo CK y RSj tipo C). En segundo lugar, para las mezclas ED+RM (figura 4.4c) no se aprecia una diferencia significativa al incluir 5% de rastrojos (con excepción de DT) debido a que alcanza el límite superior de análisis, pero si una caída de las cuatro temperaturas características cuando RM alcanza

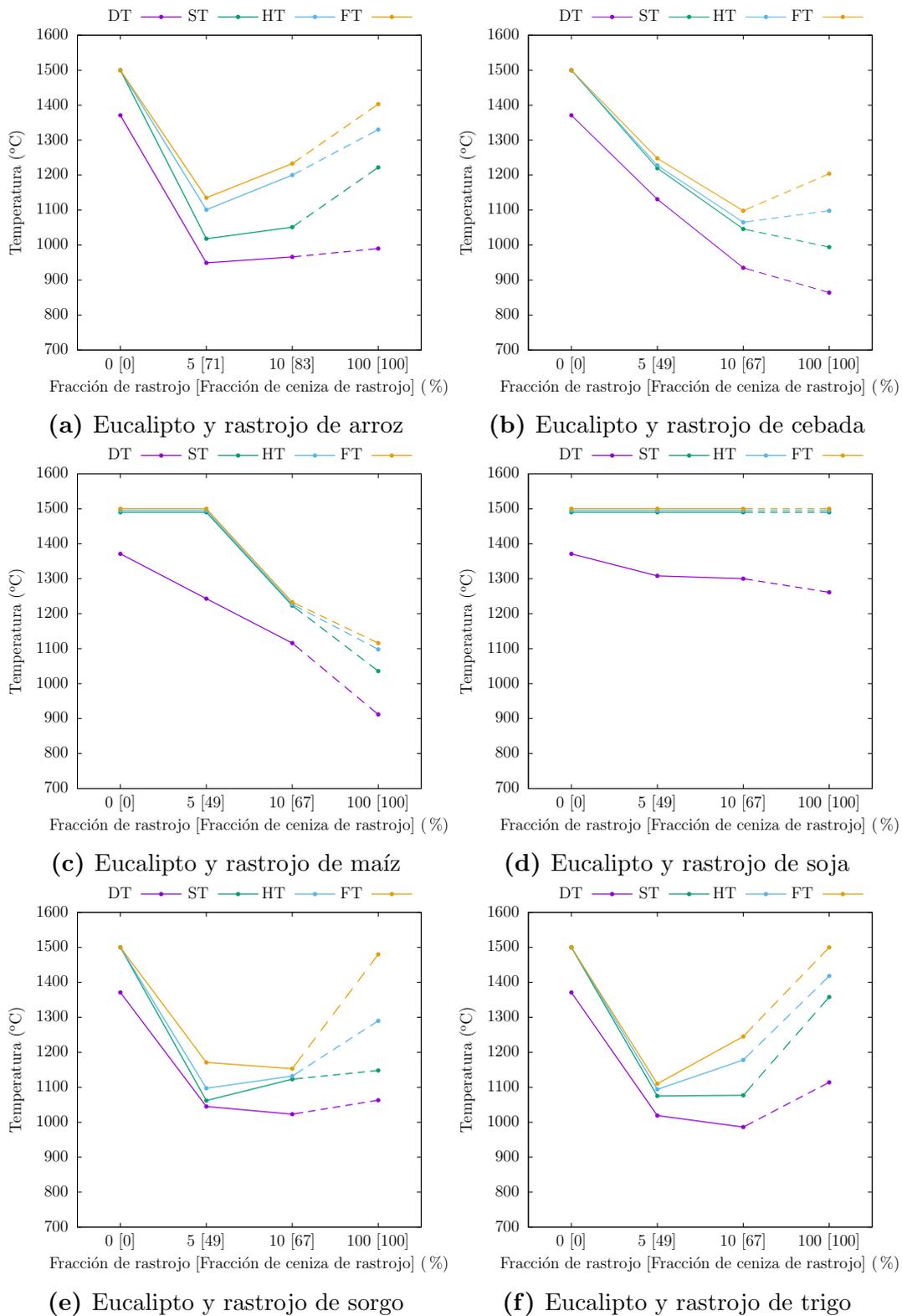


Figura 4.4: Temperaturas de fusión de las mezclas de biomásas.

10 %, siendo estas temperaturas superiores a las de cenizas de RM sin mezclar. Por lo tanto, las cenizas de las mezclas de ED+RM parecen tener un comportamiento proporcional entre la cantidad de RM y las temperaturas alcanzadas. Particularmente, las cenizas de la mezcla ED₉₅+RM₅ fueron las que presentaron mayor contenido de K_2O (cerca a 50 %) y aún así su fusión se dio a altas temperaturas, siendo posible determinar únicamente DT a temperaturas inferiores a 1500°C.

Las cenizas de las mezclas de ED+RA, ED+RC, ED+RSr y ED+RT no presentaron un comportamiento directamente proporcional entre las temperaturas de fusión de las cenizas de ED y los rastrojos. En estos cuatro tipos de mezclas se observa una tendencia parabólica, donde las temperaturas de fusión de las 8 mezclas son inferiores a las de cada ceniza sin mezclar. Por ejemplo, las cenizas de la mezcla ED+RA fundieron a menor temperatura que las cenizas de ED e inclusive que las de RA.

Por lo tanto, teniendo presente que uno de los objetivos de realizar estas mezclas de rastrojos con eucalipto era reducir los problemas que ocasionan las cenizas de los rastrojos (o viceversa, determinar cuánto puede afectar sustituir parte del eucalipto por rastrojos), y considerando que los problemas más serios de *fouling* y *slagging* ocurren con biomásas cuyas cenizas tienen fusiones a bajas temperaturas [59], existen mezclas de biomasa para las cuales se acentúan los problemas de fusión de cenizas, generando sinergias negativas (en términos de temperatura de fusión) que derivan en cenizas con menores temperaturas de fusión que ambas cenizas sin mezclar. Este tipo de comportamiento en las mezclas también fue determinado por otros trabajos [17, 98].

En la determinación de DT se observó una reducción en tamaño del cono antes de identificarse cambios en la forma triangular, siendo una tendencia creciente cuanto mayor es la proporción de cenizas de rastrojo en la muestra. Esto se debe a que la volatilización de algunos elementos tiene mayor relevancia en las cenizas de rastrojo que en las de eucalipto [59].

Las sinergias negativas de las mezclas repercuten en un aumento en la tendencia a formar *slagging*, el cual se puede relacionar con las temperaturas de fusión DT, ST y HT según la revisión bibliográfica de Chen et al. [90] (ver tabla 3.1). Bajo estos criterios, según se aprecia en la escala de colores (alta, media y baja) de la tabla 4.3, el ED y RSj (y sus mezclas) son las biomásas con menor probabilidad de generar problemas de *slagging*. Dentro de las cenizas de los rastrojos de los cultivos cerealeros, el menos problemático es el de trigo

(dado que sus temperaturas de fusión son mayores), aunque la mezcla con ED empeora notoriamente el comportamiento de sus cenizas, bajando de categoría respecto a todos los criterios (DT, ST y HT). Las mezclas de ED con RA y RSr repercuten en un aumento a la tendencia al *slagging* según el criterio de HT, pasando a la franja de temperaturas donde la tendencia es alta. En el caso de RC, se aprecia que la mezcla con ED repercute en una mejora respecto a DT, pasando de tendencia alta a media, mientras que el resto permanece en las mismas categorías. Por último, las mezclas de ED y RM mejoran la clasificación respecto a RM.

Según el índice de fusión de cenizas (*AFI* en la tabla 4.3), solamente las cenizas de ED y la mezcla de ED con 5% de RSj pueden ser consideradas con bajo potencial de formación de *slagging*. Las cenizas de RSj y la mezcla con ED₉₀+RSj₁₀ y la mezcla ED₉₅+RM₅ pueden ser consideradas con potencial medio de formación de *slagging*. Las cenizas de RA, RSr, RT, así como las mezclas ED₉₅+RC₅, ED₉₀+RM₁₀ y ED₉₅+RSr₅ se situaron en el rango de potencial alto. Para el resto de cenizas, generadas a partir de mezclas (ED₉₅+RA₅, ED₉₀+RA₁₀, ED₉₀+RC₁₀, ED₉₀+RSr₁₀, ED₉₅+RT₅ y ED₉₀+RT₁₀) o rastros sin mezclar (RC y RM), se obtuvieron valores de *AFI* menores a 1052°C y por lo tanto son consideradas con potencial extremadamente alto de formación de *slagging* [72]. Otros autores consideran rangos de temperaturas diferentes para clasificar las cenizas según *AFI*, por lo tanto estos resultados deben ser considerados como tendencias más allá del resultado exacto [93].

Existen dos mecanismos que explican los comportamientos diferentes de la fusión [59]: “fusión-disolución” y “ablandamiento-fusión”. El primero está relacionado con la formación inicial de fases fundidas a bajas temperaturas (con baja viscosidad y alta movilidad) que disuelven rápidamente los minerales refractarios residuales o las restantes fases del sistema. Esto tiene como consecuencia una diferencia de temperaturas baja entre los diferentes puntos característicos de la fusión, es decir que iniciada la fusión la misma evoluciona rápidamente. El segundo mecanismo está relacionado con un ablandamiento prolongado y una posterior fusión de las fases sólidas a altas temperaturas generando fases fundidas más viscosas con una disolución más reducida [59]. En este caso la diferencia de temperaturas entre puntos característicos de la fusión es mayor. Según datos de la bibliografía, las cenizas de carbón mineral suele tener un comportamiento de “ablandamiento-fusión” mientras que en las cenizas de biomasa predomina el mecanismo de “fusión-disolución” [59]. En

la siguiente sección se analiza (entre otras cosas) la relación entre diferencias de temperatura, o sea, qué tan acotado en temperatura se encuentra todo el proceso de fusión, en función de índices empíricos.

4.3.3. Relaciones de temperaturas de fusión con su composición e índices empíricos

Una vez determinadas las temperaturas de fusión, las composiciones elementales, su estimación en forma de óxidos normalizados y los índices, es posible determinar correlaciones o tendencias entre ellos.

En primer lugar, superponiendo la distribución de puntos en el diagrama ternario con las cuatro temperaturas de fusión, según se aprecia en los diagramas de la figura 4.5, es posible identificar tendencias o subconjuntos de características similares. A partir de los diagramas se aprecia la misma tendencia para las temperaturas ST, HT y FT. Las cenizas con composiciones que se ubican en la zona central del diagrama (aproximadamente en la transición entre acidez baja y media) son las que alcanzaron la fusión (ST, HT y FT) a menores temperaturas. Estas temperaturas aumentan tanto si la acidez aumenta o disminuye, mostrando un cambio más acentuado al bajar la acidez. Para DT la tendencia determinada es parcialmente diferente, donde se aprecian mayores temperaturas en la zona inferior del diagrama ternario pero no se identifica un mínimo de temperaturas en la zona central, con aumentos hacia la zona superior. Dada la cantidad de muestras y la composición de las mismas, no es posible distinguir una tendencia clara, para ninguna de las cuatro temperaturas, entre las cenizas que se ubican en la zona izquierda, centro o derecha del diagrama sobre una misma horizontal. Solamente se cuenta con las muestras de RM₁₀₀ y RSj₁₀₀ pertenecientes a los tipos K y C respectivamente, con notorias diferencias en las temperaturas de fusión (mayores para el tipo C) pero ambas muestras también presentaron grandes diferencias en el contenido de SiO_2 . Vassilev et al. [59], a partir de una base de datos mayor, identifican tres zonas (según ST y HT) en este diagrama ternario, donde según ellos las cenizas que funden a menos temperatura se ubican en las zonas de mayores porcentajes del grupo $K_2O + P_2O_5 + SO_3 + Cl_2O$ y menores porcentajes de $CaO + MgO + MnO$ (mayoritariamente tipo K). Las zonas de mayores temperaturas según su estudio se ubican sobre los extremos que maximizan los

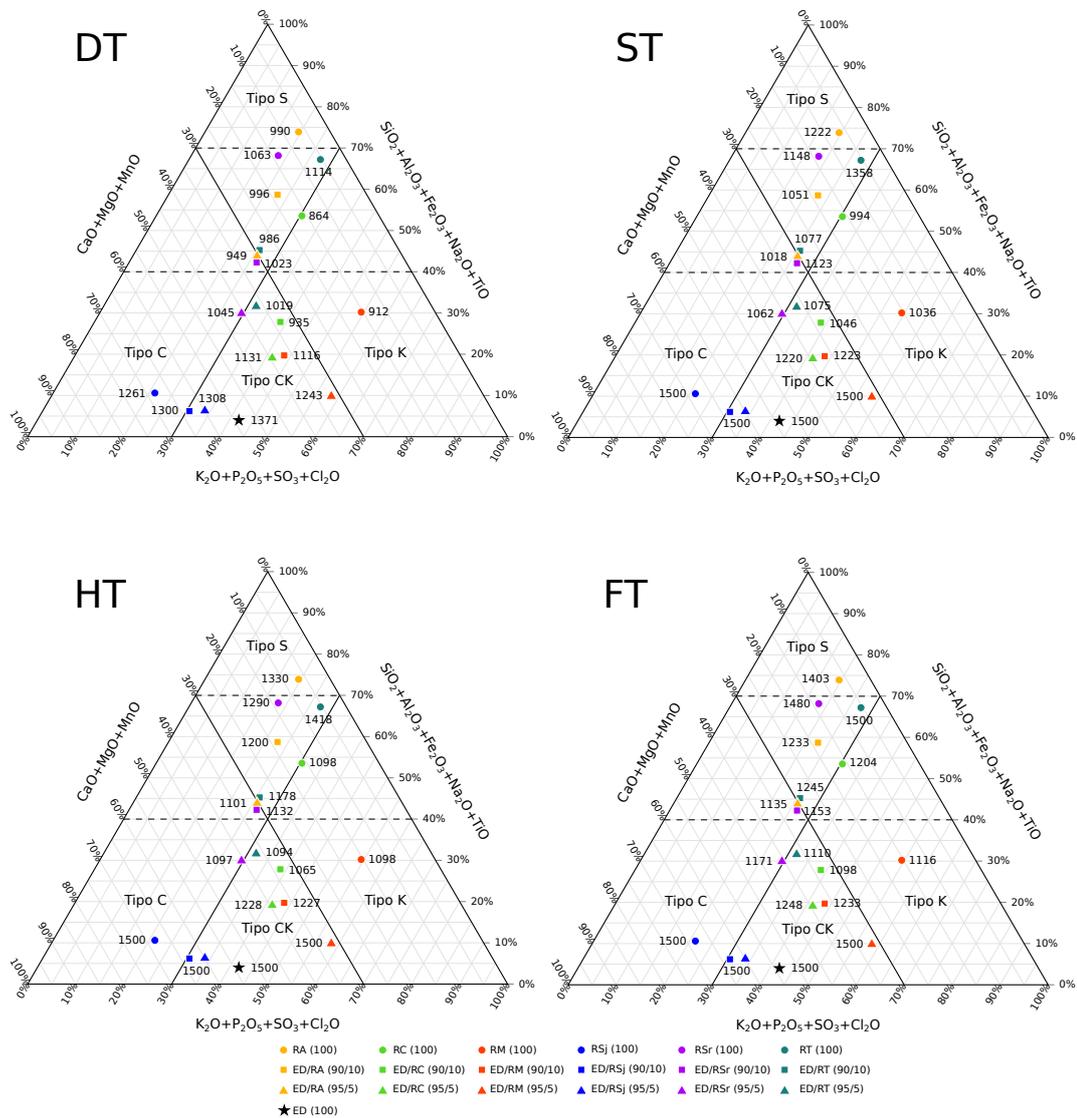


Figura 4.5: Diagrama ternario de composición de cenizas con las temperaturas características de fusión (DT, ST, HT y FT).

grupos de óxidos de $Si + Al + Fe + Na + Ti$ (acidez alta) y $Ca + Mg + Mn$ (acidez baja). Teixeira et al. [93] presenta el diagrama ternario de SiO_2 - CaO - K_2O donde afirman que las menores temperaturas de fusión se obtienen en la zona central del diagrama y hacia el extremo de mayor contenido de K_2O , aumentando cuando se aproxima los extremos de SiO_2 o CaO .

A partir de los resultados experimentales de este trabajo es posible complementar las conclusiones de Vasselev et al. [59], discriminando temperaturas dentro de lo que ellos estimaron como zona de temperaturas moderadas en el diagrama ternario. Por lo tanto, partiendo de los resultados presenta-

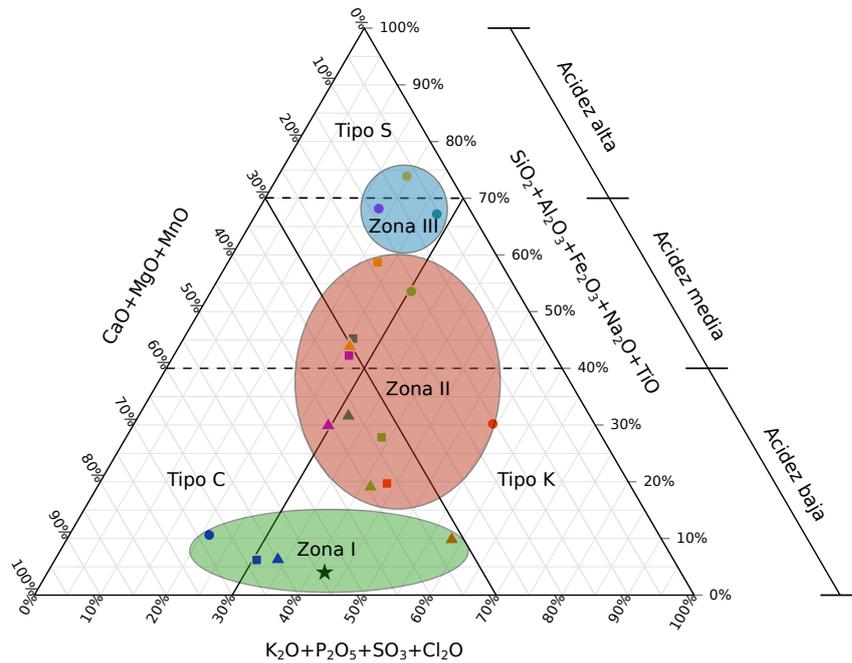


Figura 4.6: Diagrama ternario de cenizas con identificación de zonas según sus temperaturas de fusión.

dos de composición y temperaturas de fusión de las 19 muestras analizadas (figura 4.5), es posible discriminar tres zonas en el diagrama ternario con comportamientos diferenciados respecto a las temperaturas características de fusión. Estas zonas (I, II y III) se representan en el diagrama de la figura 4.6. Las cenizas de la zona I, del tipo C y CK, con porcentajes del grupo $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 + Na_2O + TiO_2$ menores a 15% aproximadamente y por la tanto acidez muy baja, son los que fundieron a mayores temperaturas. En esta zona DT superó los $1200^{\circ}C$, mientras que no fue posible determinar ST, HT y FT antes de alcanzar el límite del ensayo ($1500^{\circ}C$). Las cenizas de la zona II, con porcentajes del grupo de óxidos de $Si + Al + Fe + Na + Ti$ entre 15 y 60% aproximadamente, el grupo $Ca + Mg + Mn$ entre 15 y 45% y el grupo $K + P + S + Cl$ entre 20 y 55%, son los que fundieron a menores temperaturas. Donde DT se encontró entre 850 y $1130^{\circ}C$; ST entre 1000 y $1100^{\circ}C$ (con tendencia a crecer en los puntos próximos a la zona I, superando los $1200^{\circ}C$); HT entre 1050 y $1250^{\circ}C$; FT entre 1100 y $1250^{\circ}C$. Por último, las cenizas de la zona III, con porcentajes del grupo $Si + Al + Fe + Na + Ti$ mayores a 60% fundieron a temperaturas intermedias entre las zonas I y II. Donde ST superó $1150^{\circ}C$, HT se encontró entre 1300 y $1400^{\circ}C$ aproximadamente y FT por encima de $1400^{\circ}C$.

Resultados de otros trabajos de la bibliografía presentan cenizas de biomasa con ubicaciones similares en el diagrama ternario (debido a su composición elemental) para las cuales sus temperaturas de fusión coinciden con estos resultados [155, 159], pero también se determinaron cenizas de biomasa con otros comportamientos [98] a pesar de tener ubicaciones muy próximas en el diagrama. Por lo tanto, los resultados no son extrapolables a todo el universo de biomasa.

Respecto a las tendencias de la fusión con los índices calculados, se aprecia una clara relación entre las temperaturas de fusión y la relación base-ácido ($R_{B/A}$), u otros índices relacionados como R_B , $R_{B/A,Simp.}$ y $R_{B/A+P}$, así como los que derivan de estos: λ y Fu . El comportamiento observado es siempre similar, mostrando una relación aproximadamente parabólica de las temperaturas características de la fusión, con un mínimo cercano a $R_{B/A}=1,5$, según se aprecia en la figura 4.7, siendo consistente con resultados de la bibliografía [53, 93]. El comportamiento parabólico refiere a que, tanto para $R_{B/A}$ bajos como altos, las temperaturas de fusión son elevadas, existiendo un valor (o rango de valores) para el cual se minimizan las temperaturas de fusión. En las biomasa analizadas, el mínimo de las temperaturas de fusión se obtuvo para valores de $R_{B/A}$ entre 0,6 y 2,5. Otros índices (o relaciones) que también muestran una tendencia parabólica con DT, ST, HT y FT, son el porcentaje normalizado de $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 + Na_2O + TiO_2$; la suma de dos de los ejes del diagrama ternario ($K_2O + P_2O_5 + SO_3 + Cl_2O + CaO + MgO + MnO$); el cociente entre estos, definido como DAI (índice detrítico/autigénico) por Vassilev et al. [59], el cual es aproximadamente igual al inverso de $R_{B/A}$; la relación atómica ($Si/(Ca + Mg)$ [17]) o en su forma de óxidos normalizados (la cual es aproximadamente igual al inverso de $R_{B/A,Simp.}$). Para apreciar diferencias entre los índices es necesario una mayor cantidad de muestras y de naturalezas más diversas. El índice alcalino (AI) y de viscosidad (DP) no presentan una correlación marcada con las temperaturas de fusión.

Considerando que la acidez está dada por la presencia de los óxidos de Si , Ti y Al (ecuación 3.2), sumado a que las fracciones de Ti y Al fueron despreciables respecto al contenido de Si , es posible correlacionar las temperaturas de fusión con el contenido de SiO_2 . En la figura 4.8 se muestra dicha dependencia, donde se aprecia una forma parabólica, de concavidad positiva, con

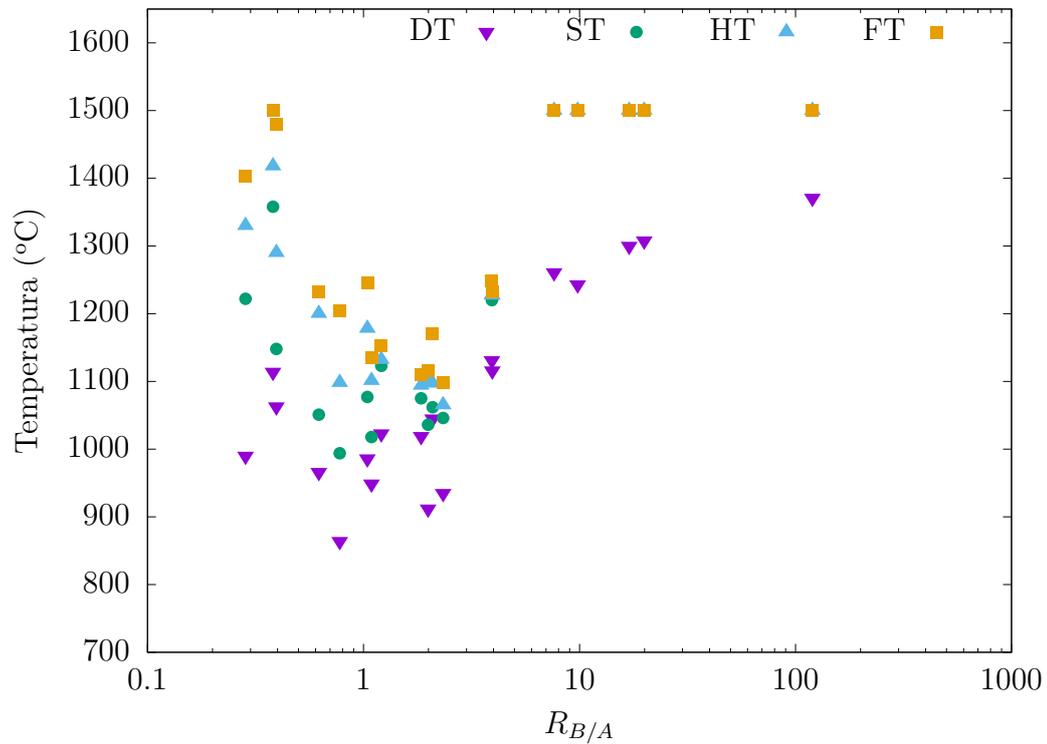


Figura 4.7: Temperaturas de fusión en función de la relación base ácido.

temperaturas mínimas de DT y ST con contenidos de SiO_2 entre 25 y 60 %, mientras que el mínimo de HT y FT se obtuvo en las muestras con contenidos de SiO_2 entre 25 y 30 %.

Análogamente es posible determinar tendencias en las temperaturas de fusión según el contenido de otros óxidos (ver figura 4.9). Las variaciones de las temperaturas de fusión con los porcentajes de CaO , MgO y la suma de ambos muestra una tendencia parabólica pero con mayor dispersión, donde las temperaturas mínimas de fusión se encuentran con porcentajes entre 10 y 25 % de CaO aproximadamente y cercanas a 10 % de MgO . Respecto al K_2O , se aprecia una tendencia decreciente de temperaturas al aumentar el porcentaje de óxido de potasio (con excepción de ED₉₅+RM₅). De forma similar, se aprecia una tendencia a la reducción de las temperaturas de fusión al aumentar el contenido de P_2O_5 , exceptuando las cinco muestras de menor acidez, pertenecientes a la zona I (ED, RSj, sus dos mezclas y ED₉₅+RM₅).

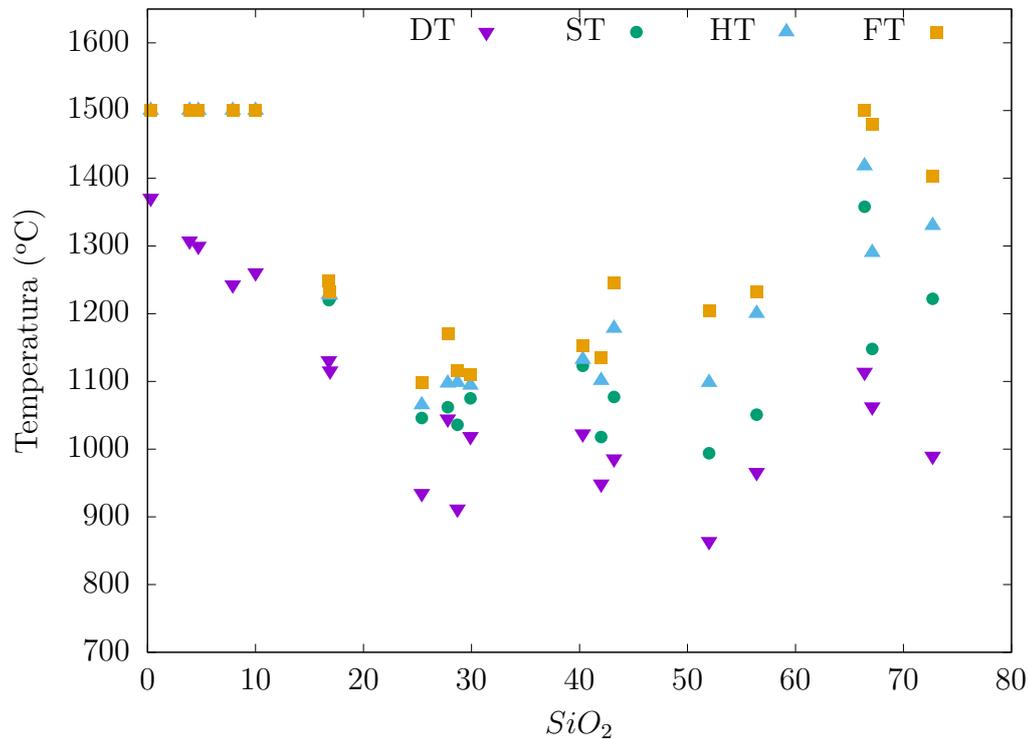


Figura 4.8: Temperaturas de fusión en función del contenido normalizado de SiO_2 .

A partir de estos resultados y con respaldo en datos de la bibliografía [59], las temperaturas de fusión más elevadas para cenizas de biomazas son esperables cuando su composición cumple alguno de los siguientes requisitos:

- Contenido de SiO_2 menor a 15%, con predominancia de CaO y MgO pero siendo admisible contenidos de K_2O y P_2O_5 relativamente elevados.
- Contenido de SiO_2 elevado (superior a 65%),

Cenizas con contenidos medios de Si y K (relación SiO_2/K_2O entre 1 y 4) son los que suelen tener menores temperaturas de fusión. La combinación de estos elementos en determinadas proporciones propicia la formación de silicatos de potasio y fases amorfas con puntos eutecticos bajos [59]. Esto se observa claramente en el comportamiento de gran parte de las mezclas de rastrojos con ED. Por lo tanto, y debido a la gran variabilidad que tiene el silicio en las cenizas de biomazas, este elemento es de particular relevancia para la clasificación de las mismas, afectando la fusión, viscosidad de la masa fundida, etc. [59].

Otra correlación (o tendencia) relevante está dada por la diferencia entre temperaturas (FT-DT, FT-ST, FT-HT, HT-DT y HT-ST) en función de $R_{B/A}$

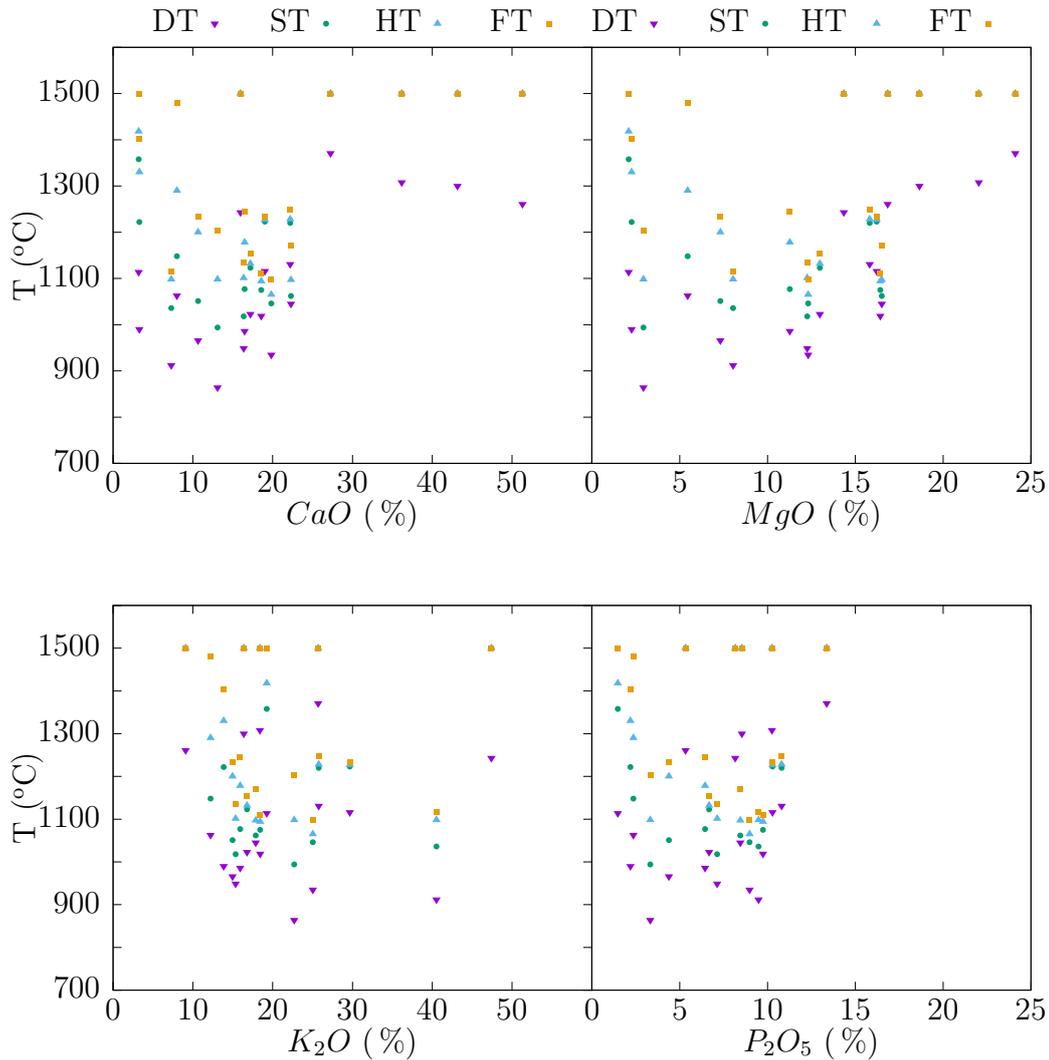


Figura 4.9: Temperaturas de fusión en función del contenido normalizado de CaO , MgO , K_2O y P_2O_5 .

presentado en la figura 4.10. Según se aprecia una tendencia a reducirse la diferencia de temperaturas cuanto mayor es $R_{B/A}$. Nótese que para las muestras de mayor $R_{B/A}$ (ED, RSj y sus mezclas) no es posible determinar estas diferencias ya que los valores obtenidos de temperaturas de fusión son solamente una cota inferior. Por lo tanto, excluyendo los puntos de la zona I (definida en la figura 4.6) y su posible comportamiento, cuanto menor sea la acidez (o mayor $R_{B/A}$) de las cenizas se hacen más relevantes los mecanismos de “fusión-disolución”¹. Esto coincide con los mencionado por Vassilev et al. [59]

¹El comportamiento puede ser parabólico al igual que las temperaturas de fusión pero esto no es posible determinarlo dado que no se identificó ST, HT y FT para las muestras con mayor $R_{B/A}$

en referencia a que el mecanismo de fusión de cenizas predominante en los carbones minerales es el “ablandamiento-fusión”, siendo las cenizas de estos combustibles ácidas (con elevado contenido de Si).

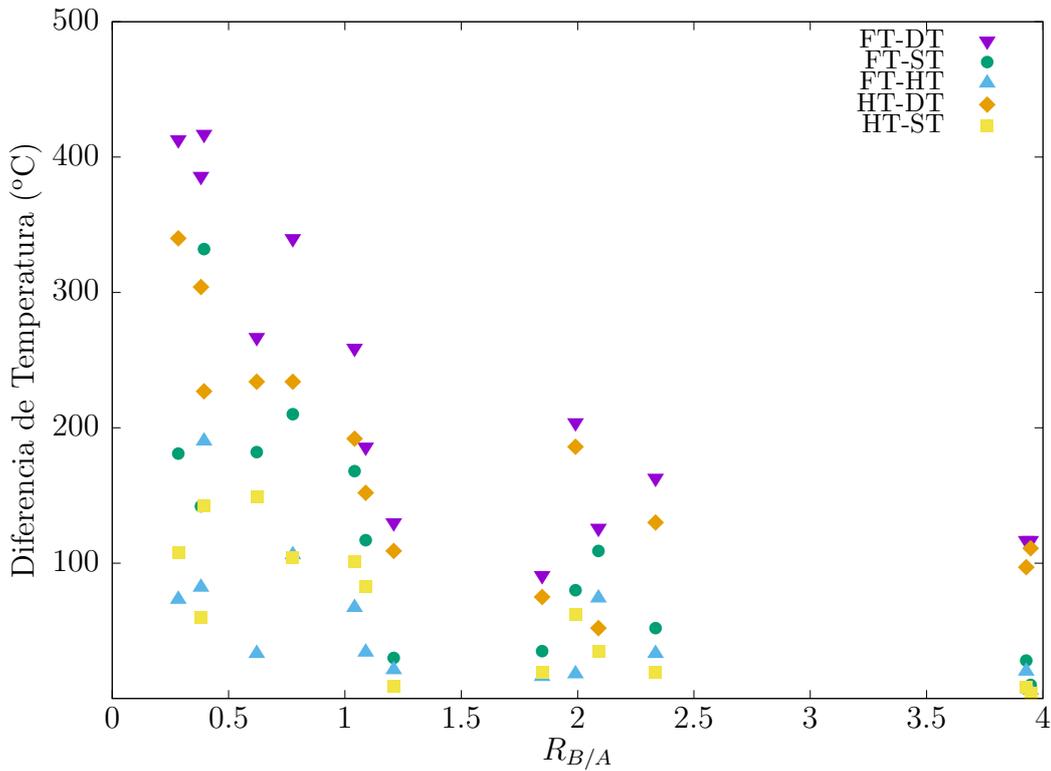


Figura 4.10: Diferencias de temperaturas en función de la relación base ácido para 14 de las 19 muestras, donde cada una representa un $R_{B/A}$.

Es esperable que las cenizas con menores temperaturas de fusión y rangos de temperatura entre el inicio y el fin de la fusión más acotados generen los mayores problemas de *fouling* y *slagging* [59]. Por lo tanto, considerando la diferencia de temperaturas entre FT y ST, las biomásas más problemáticas serían las mezclas de ED con RC₅, RC₁₀, RM₁₀, RSr₁₀ y RT₅, quienes alcanzan el estado fluido (FT) con un aumento inferior a 50°C respecto a ST.

En base a los resultados obtenidos, al realizar mezclas de biomásas, se debe evitar que las cenizas de la mezcla tenga una relación base-ácido ($R_{B/A}$) entre 0,6 y 2,5, o contenido de SiO_2 normalizado entre 15 y 65 %. De este modo se evita que las cenizas pertenezcan a la zona II donde las temperaturas de fusión son sensiblemente menores y por lo tanto la tendencia a generar *slagging* es

mayor. Para evitar esto es posible analizar las cenizas de cada biomasa de forma independiente y no realizar mezclas de biombras con cenizas pertenecientes a la zona I con las de zona III (ver figura 4.6). En caso de contar con unas cenizas de la zona II, las mezclas de biombras de cenizas tanto de zona I como de III reducen sus problemas (en términos de temperatura de fusión). Mezclas de biombras con cenizas de las misma zona (I, II o III) no deberían cambiar su comportamiento de forma sensible. Sumado a esto es recomendable priorizar biombras cuyas cenizas tengan mayores contenidos de Ca y Mg en comparación con K y P .

Comportamientos similares, donde las cenizas de mezclas de biombras no se comportan de forma proporcional a la mezcla, si no que por el contrario se generan sinergias que reducen la temperatura de fusión de las cenizas por debajo de ambas cenizas sin mezclar también fue observado por otros autores [17, 98].

Este resultado puede ser extrapolable al comportamiento de las cenizas generadas en la co-combustión de biomasa y carbón mineral o inclusive al uso de aditivos para aumentar la temperatura de fusión y evitar problemas con las cenizas. Las cenizas de carbón mineral suelen ser del tipo S y acidez alta [9, 159] por lo tanto la mezcla con cualquier biomasa genera cenizas de menor acidez. Debe evitarse la co-combustión con biombras de acidez muy baja como por ejemplo ED o RSj, a fin de no obtener cenizas con $R_{B/A}$ en la franja más crítica en la (zona II).

Lu et al. [159] analizaron variaciones en ST de mezclas de Antracita (tipo S) con aserrín de pino (transición entre tipo C y CK con acidez baja) y tallo de maíz (tipo S con acidez media), siendo ambas biombras de la zona II. Según sus resultados, donde variaron los porcentajes de carbón y biomasa en las mezclas, la temperatura de fusión disminuye al aumentar la cantidad de biomasa en la mezcla. Debido a la gran diferencia de porcentaje de cenizas de cada combustible, es de esperar que las cenizas de la mezcla sean mayoritariamente cenizas del carbón, especialmente en la co-combustión de antracita y pino.

Respecto a los aditivos generalmente utilizados, los cuales se pueden dividir como ricos en Ca o en Si , la estrategia de elección del mismo debe ser análoga a fin de evitar mezclas con puntos de fusión menores. De este modo, para cenizas con bajos contenidos de Si es preferible utilizar aditivos a base de Ca , mientras que biombras cuyas cenizas presentan contenidos de Si relativamente altos es preferible utilizar aditivos a base de Si . A modo de ejemplo, Wang et al. [155] estudiaron el comportamiento de la cenizas de rastrojo de centeno

y las variaciones al utilizar aditivos. Según sus resultados, la composición elemental de la cenizas de rastrojos de centeno son muy similares a las de RM de este trabajo (tipo K con acidez baja ubicado en la zona II), para las cuales obtuvieron resultados de temperaturas de fusión muy próximas a las determinadas para RM. Como aditivos analizaron el uso de calcita y caolín, los cuales tiene composiciones muy diferentes (tipo C y S respectivamente) obteniendo aumentos en las temperaturas de fusión de las mezclas en ambos casos. Estas mejoras coinciden con lo observado anteriormente, donde partiendo de la zona II cualquier corrimiento (tanto para la zona I como la III) aumenta las temperaturas de fusión. De forma análoga se puede explicar por qué Schmitt et al. [160] determinaron que para mezclas de rastrojos de trigo con leña de sauce, el uso de caolinita como aditivo reduce más el sinterizado de las cenizas que el hidróxido de calcio.

Vassilev et al. [59] también sugiere que las mezclas de biomasa con carbón mineral u otros combustibles sólidos, así como el ajuste químico con aditivos debe tender a generar cenizas del tipo C con baja acidez o S con acidez alta, de forma tal que se provoque la formación de minerales refractarios y evitando la formación de silicatos, cloruros, sulfatos y fosfatos de potasio y sodio.

4.4. Conclusiones

En este Capítulo se estudió el comportamiento de las cenizas generadas por la mezcla de biomásas, más precisamente mezclas de eucalipto con rastrojos, a fin de evaluar o identificar oportunidades para minimizar los problemas que generan las cenizas de rastrojos en los equipos de combustión. El estudio se basó en análisis experimentales de composición elemental de las cenizas y sus temperaturas de fusión, así como el empleo de índices empíricos. Se destacan los siguientes resultados:

- Si bien la composición elemental de las cenizas generadas por la mezcla de biomásas muestra una cierta tendencia a ser proporcional a la mezcla de cenizas generadas de forma independiente (teniendo en cuenta el peso relativo de cada una) y por lo tanto los índices determinados también son relativamente proporcionales a la mezcla, el comportamiento de la fusión de las mezclas difiere sustancialmente.
- Según sea la composición elemental de las cenizas previo a la mezcla,

es posible generar mezclas con sinergias negativas que disminuyen las temperaturas de fusión. Por lo tanto el conocimiento de la composición elemental de la cenizas puede evitar la formación de mezclas que generen mayores problemas.

- El contenido de SiO_2 es un indicador (al menos para las biomásas analizadas) de la temperatura de fusión de las mismas, presentando un mínimo cuando el porcentaje de sílice se encuentra entre 25 y 30 %. Los mejores resultados de fusión de cenizas se obtienen cuando el porcentaje de SiO_2 es inferior a 15 % o superior a 65 %.
- Si bien se observa una tendencia a reducirse la temperatura de fusión al aumentar el contenido de K_2O y P_2O_5 , cenizas con muy bajo contenido de SiO_2 alcanzan temperaturas de fusión elevadas a pesar de la presencia relevante de óxidos de potasio y fósforo.
- Cenizas con relación SiO_2/K_2O entre 1 y 4 son las que suelen tener menores temperaturas de fusión.
- Se debe evitar mezclas de biomásas cuyas cenizas sean ricas en Si (acidez alta) con biomásas cuyas cenizas contengan niveles de Si muy bajos (acidez baja) generándose cenizas con $R_{B/A}$ entre 0,6 y 2,5.
- De las biomásas analizadas, la mezcla de ED+RSj no generó cambios sensibles en el comportamiento, ED+RM presentó mejoras el desempeño respecto a RM aislado, y las mezclas de ED+RA, ED+RC, ED+RSr y ED+RT todas acentuaron los problemas relacionados con las bajas temperaturas de fusión, presentando un comportamiento parabólico entre el porcentaje de mezcla y las temperaturas a las que se alcanzan los puntos característicos de la fusión.
- Si bien a partir del índice Alcalino (AI) se puede estimar que la co-combustión de ED y rastrojos, con hasta 10 % de rastrojo, no deberían generar problemas severos de deposiciones, el hecho de que las temperaturas de fusión de cenizas generadas por las mezclas sea inferior al de cada biomasa de forma independiente deja en manifiesto que estos problemas pueden incrementarse notoriamente.
- En base a estos resultados experimentales se identificaron tres zonas (I, II y III) en el diagrama ternario según las temperaturas de fusión, donde se aprecia claramente como algunas mezclas se ubican en la zona de peor desempeño (II) partiendo de cenizas que se ubican en zonas opuestas (I

y III).

- Se observó una tendencia a reducirse las diferencias de temperaturas de fusión (todo el proceso de fusión entre DT y FT ocurre en un rango menor de temperaturas) cuanto mayor es $R_{B/A}$. Por lo tanto, cuanto menos ácidas son las cenizas predomina el mecanismo de “fusión-disolución” sobre el “ablandamiento-fusión”.

Este mismo análisis puede ser extrapolable al momento de seleccionar aditivos según sea la composición de las cenizas. Para cenizas centradas en el diagrama ternario aditivos en base a Ca o Si pueden mejorar su desempeño. No obstante, para cenizas con bajo contenido de Si es recomendable utilizar aditivos en base a Ca , mientras que cenizas con alto contenido de Si es preferible aditivos a base de Si . De esta forma se evita generar cenizas con contenidos medios de Si .

Capítulo 5

Análisis del ciclo de vida del uso de los rastrojos para generación de energía

5.1. Introducción

Para tomar una decisión apropiada (o justificada) respecto al aprovechamiento de los rastrojos como fuente de energía, además de cuantificar su potencial energético y estudiar sus propiedades como combustible, es necesario evaluar el impacto ambiental que conlleva retirar este material del campo y compararlo con otras alternativas energéticas. Según se determinó en el Capítulo 2 existe un potencial muy interesante de disponibilidad de rastrojos en Uruguay, el cual varía estacionalmente a lo largo del año, así como geográficamente, con rendimientos de producción diversos y características como combustible particulares según el cultivo. El uso integral y apropiado de los rastrojos puede aumentar la eficiencia agrícola, reducir el consumo de recursos naturales y proteger el medio ambiente [163].

El empleo de los residuos agrícolas para la generación de energía es una práctica común en varios países como Dinamarca, Reino Unido, Suecia, España, Estados Unidos, China, India, entre otros [24]. La ventaja clave del uso de este tipo de biomasas residuales radica en la optimización del uso de la tierra, evitando el conflicto entre el uso de la misma con fines energéticos (cultivos energéticos) o para la producción de alimentos [19].

Uruguay presenta un consumo de leña con fines energéticos anual superior

a 500 ktep y sostenido desde hace más de una década¹, donde los principales consumos se encuentran en el sector residencial (54 %) e industrial (34 %) [4]. Parte de este consumo es factible de sustituirse por biomásas alternativas, dejando lugar al uso de la tierra destinada a la forestación a cadenas productivas con más valor, como por ejemplo el aserrado o la producción de pulpa de celulosa.

Analizando los consumos energéticos del sector industrial, excluyendo las plantas de celulosa debido al tamaño de las mismas y particularidad del combustible que utilizan (licor negro), las principales fuentes de energía que se utilizaron como combustible en 2019 (mayoritariamente para generar calor) fueron la leña (180 ktep), fueloil (135 ktep), gas natural (17,5 ktep) y propano industrial (15,9 ktep) [4]. Si bien claramente muchos de los consumos de combustibles líquidos y gaseosos en la industria no son factibles de ser sustituidos por rastrojos, resulta interesante comparar el impacto ambiental asociado a cada uno de ellos.

Para evaluar el impacto ambiental del aprovechamiento energético de los rastrojos y compararlo con otros energéticos, una de las metodologías más normalizada y utilizada es realizar un análisis de ciclo de vida (ACV) de varias alternativas, determinando, cuantificando y comparando el consumo de recursos naturales así como el impacto ambiental de las emisiones generadas en cada proceso [164, 165].

Los rastrojos presentan una clara ventaja ambiental comparada con fuentes de energía fósil como el carbón mineral o el gas natural, principalmente debido a la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero. No obstante, otros impactos deben ser considerados para comparar de forma más global diferentes alternativas energéticas [166].

Desde el punto de vista agrícola, la disposición de los rastrojos en el campo cumple un rol de vital importancia para la conservación de las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo, evitando (o minimizando) la erosión generada por la lluvia y el viento, favoreciendo la reincorporación de nutrientes al suelo, permitiendo la captura de carbono, reduciendo la pérdida de materia orgánica y por lo tanto minimizando la pérdida de fertilidad del suelo [18–21]. Por lo tanto, retirar los rastrojos puede generar un impacto negativo en la fertilidad del suelo, afectando la productividad de futuras cosechas. El impacto que se deriva por la ausencia del mismo depende de las condiciones locales (clima,

¹Desde que se tiene registro (1965) el consumo siempre fue superior a 350 ktep.

tipo de suelo, topografía, gestión agrícola) [23]. Para evitar pérdidas futuras en la producción de granos, se debe compensar la extracción de nutrientes debido al retiro de rastrojos con aumento de uso de fertilizantes, lo cual conlleva a más emisiones de gases de efecto invernadero (entre otros impactos) [19, 23, 167]. Además, los rastrojos pueden ser utilizadas con otras finalidades (por fuera de la energética), como lecho para animales [168], materia prima para la generación de materiales de construcción [163], entre otros.

Según las Directivas de Energía Renovable (RED por sus sigas en inglés, *Renewable Energy Directive* [26]) creadas por el Parlamento Europeo y el Consejo de la Unión Europea en 2009, con el objetivo de promover el uso de fuentes de energía renovable, le asignan cero emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) a las biomásas residuales (incluidos los rastrojos) hasta el momento de su cosecha. Si bien los rastrojos son claramente un subproducto residual del cultivo de los granos, asumir que su producción y retiro del campo no genera impactos negativos es despreciar o minimizar los efectos positivos que genera el rastrojo en el campo, en consecuencia el impacto asociado a su retiro debe ser contemplado [20]. La inclusión o exclusión del efecto de los rastrojos en el campo, así como su retiro, deriva en resultados muy diferentes en los ACV. Por lo tanto, lo usual en ACV de biomásas residuales es contemplar el impacto del aumento de uso de fertilizantes necesario para compensar la pérdida de nutrientes [24, 43], así como también el efecto en el carbono orgánico del suelo (SOC - *soil organic carbon*) y emisiones de N_2O [19, 20] o pérdidas de rendimiento en los cultivos [23].

Si bien en la bibliografía científica se encuentra abordado el tema de la caracterización de biomásas residuales, el efecto del retiro de rastrojos y modelos para su estimación no está claramente definido [22, 43], existiendo disparidad de criterios [23, 169, 170].

En cuanto al uso como energético, Dinamarca es el líder mundial en emplear los rastrojos como combustible, donde se utiliza principalmente para la generación de calor, así como plantas de cogeneración (térmica y eléctrica) de mayor escala. También existen plantas de co-combustión de rastrojos con carbón mineral, residuos municipales sólidos o con otras biomásas como chips de madera [43]. La densificación para el transporte de los rastrojos hasta su uso final generalmente se realiza en fardos, aunque hay estudios y aplicaciones para aumentar la densidad energética de estas biomásas como la generación de pellets y briquetas, quienes además pueden ser torrificadas, generadas por pro-

ductores locales o regionales, lo cual puede viabilizar el transporte a mayores distancias [24].

Varios autores han realizado análisis de ciclos de vida comparando el aprovechamiento de rastrojos con el uso de combustibles fósiles [20, 24, 43, 43, 163, 168]. Generalmente los sistemas de aprovechamiento de residuos agrícolas generan menos emisiones de GEI que los cultivos energéticos debido al uso más intensivo de algunas entradas (uso de maquinaria agrícola, fertilizantes, etc) que requieren estos últimos. Por otro lado, el ciclo de vida del aprovechamiento de rastrojos suele generar mayores emisiones que los sistemas que aprovechan residuos urbanos o industriales [23].

Muench y Guenther [171] realizaron una revisión bibliográfica de trabajos sobre ACV de bioenergía para la generación de calor y energía eléctrica, abordando las diferentes metodologías de evaluación de impactos, unidad funcional y límites del sistema, así como estrategias de asignación de impactos en sistemas multifuncionales (productos y coproductos). Existen también guías [169, 170, 172] y artículos con recomendaciones [23] para realizar ACV relacionados con la bioenergía, describiendo y modelando los impactos que se deben considerar, así como estrategias de asignación de impactos, entre otros. Estos trabajos se tomaron como base para la selección de la unidad funcional, criterios de asignación de impactos, límites del sistema, para la realización del inventario de emisiones, la selección y análisis de las categorías de impactos, etc.

En relación estrictamente a los rastrojos de cultivos, Monteleone et al. [20] estudiaron las diferencias de impactos (SOC, emisiones de N_2O , GEI y flujos de energía) entre cosechar los rastrojos de trigo para generar energía eléctrica (contemplando dos estrategias diferentes de gestión agrícola) o dejarlos en el campo. Sastre et al. [19] realizaron simulaciones con el método de Monte Carlo y análisis de sensibilidad comparando la generación de energía eléctrica entre el uso de rastrojos de trigo y gas natural, donde contemplaron el potencial de calentamiento global (GWP - *global warming potential*) y el consumo de fuentes de energía fósil. Batidzirai et al. [24] realizaron una evaluación económica y ambiental de diferentes estrategias de aprovechamiento de rastrojos (con sistemas de pretatamiento por ejemplo), las cuales compararon con el uso de carbón mineral. De forma similar, Giuntoli et al. [43] estudiaron los impactos ambientales de la generación de energía eléctrica a partir de fardos y pellets de rastrojos, comparándolos con los impactos en la generación a partir de carbón

mineral así como la matriz energética europea. Estos trabajos, en rangos generales, determinan que existe la posibilidad de cosechar parte de los rastrojos sin disminuir la calidad del suelo, pero concluyen que el aprovechamiento de estos rastrojos, si bien repercute en un ahorro de emisiones de GEI respecto al uso de combustibles fósiles, no logra reducir las emisiones (de GEI y otros impactos) respecto al uso de biomasa leñosas.

En este capítulo se presenta un análisis de ciclo de vida del aprovechamiento energético de una fracción de los rastrojos comparado con otras fuentes de energía utilizadas para generar calor en el sector industrial, donde las principales son leña (o chip de madera), fueloil, propano industrial y gas natural.

5.2. Metodología

Este ACV se realizó bajo las normas ISO 14040-2006 y 14044-2006 [164, 165], utilizando el software *SimaPro 9.1* y la base de datos de *Ecoinvent V3* [173]. De acuerdo a estas normas, el ACV presenta cuatro etapas: (1) objetivo y alcance; (2) inventario; (3) evaluación del impacto y (4) interpretación de los resultados.

5.2.1. Objetivo y alcance

El objetivo de este ACV es evaluar y comparar el impacto ambiental del aprovechamiento energético de biomasa residual (rastrojos) con las fuentes de energía utilizadas actualmente en el sector industrial del Uruguay con el mismo fin (generación de calor). De este modo, partiendo de la necesidad de una industria de satisfacer su demanda de calor, se analizan y comparan las siguientes alternativas:

Rastrojos: Cosechar una fracción de los rastrojos generados, compensar con fertilizantes la extracción de nutrientes y generar calor por medio de su combustión en un generador de vapor.

Chip de Eucalipto: Utilizar una pastura natural para forestar con eucalipto, cosechar la madera y quemar chip en un generador de vapor.

Fueloil, Gas Natural y Propano industrial: Generar calor a partir de la combustión de cada uno de estos energéticos.

Matriz energética: Considerando que los principales energéticos utilizados a nivel industrial en Uruguay (para generación térmica) son la madera

de eucalipto, fueloil, propano industrial y gas natural, se compara con la matriz generada por el uso ponderado de cada uno de ellos.

Unidad funcional

La unidad funcional del análisis es la generación de 1MJ térmico a partir de la combustión de diversos combustibles en una planta de 1000kW térmicos.

Descripción de los sistemas y sus límites

En la figura 5.1 se esquematizan los diagramas de flujos y límites del ACV de los rastrojos como combustible así como los sistemas de referencia de otros energéticos. En dichos esquemas se representan únicamente los flujos y emisiones principales para los ciclos de vida de la generación térmica a partir de la cosecha de rastrojos. En el esquema no se representa un desglose de los subprocesos de los sistemas de referencia.

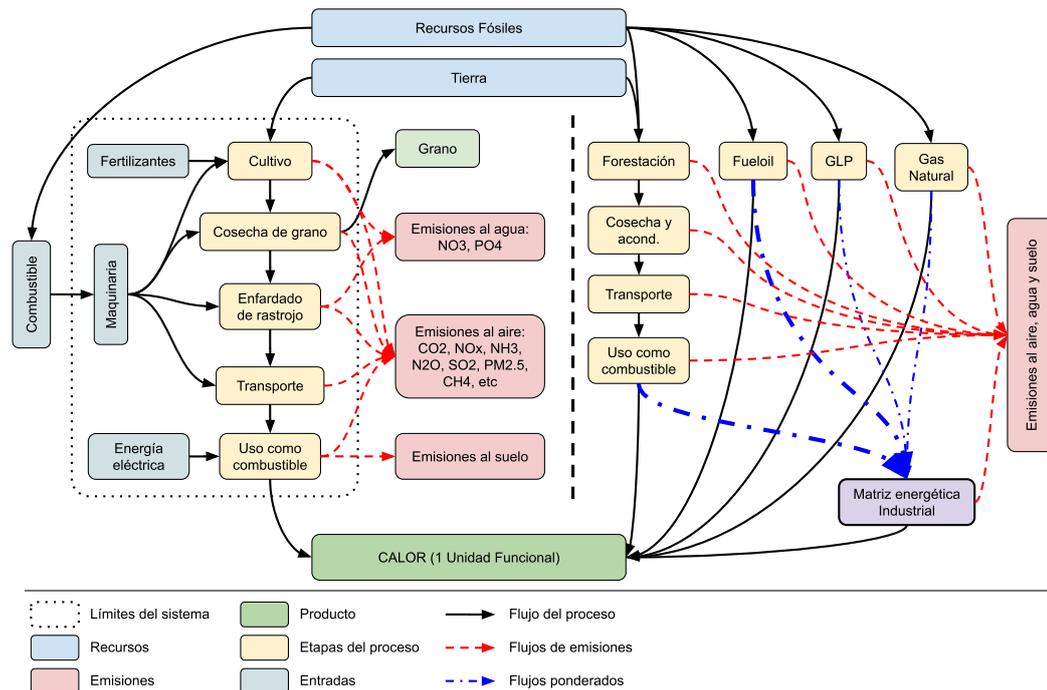


Figura 5.1: Diagramas de flujos simplificados y límites del ACV de los rastrojos como combustible y los sistemas de referencia.

El estudio de las diferentes alternativas para generar calor a partir de rastrojos engloba todos los procesos desde la cuna hasta la tumba (*cradle to grave*). De este modo se contempla la etapa de cultivo, uso de fertilizantes y

agroquímicos, maquinaria agrícola para la etapa de siembra y crecimiento de la planta (pulverizador de agroquímicos y fertilizantes, sembradora), cosechadora de grano, rastrillado para facilitar el secado de rastrojos, enfardadora de rastrojos, transporte de fardos en el campo, transporte de fardos hasta planta industrial, combustión de rastrojos, emisiones de la combustión y disposición final de las cenizas generadas.

En cuanto al sistema de referencia, se consideran los ciclos de vida de la generación, producción y consumo de los principales energéticos utilizados con fines térmicos en el sector industrial del Uruguay, siendo estos chip o leña de eucalipto (cultivo energético), fueloil (FO), gas natural (GN) y propano industrial (GLP). Se compara el impacto ambiental con cada una de estas fuentes de energía de forma independiente así como con la matriz energética compuesta por estas cuatro fuentes contemplando su peso relativo.

Criterios de asignación de impactos (*Allocation*)

Los rastrojos son producidos (o generados) junto al grano, en consecuencia muchos procesos de la etapa agrícola son compartidos entre el grano y el rastrojo, por lo tanto el sistema se clasifica como multifuncional (o de coproductos). Para este tipo de sistemas se debe escoger una estrategia en la asignación de impactos para los procesos entre los diferentes productos que genera. Concretamente para el caso de estudio, se debe tomar una decisión respecto a como dividir (o asignar) los impactos generados en la etapa de cultivo entre el grano y los rastrojos. Según las guías de ACV para Bioenergía [169, 170] así como otras fuentes [23, 171] y la propia ISO 14044 [165], se sugiere que la asignación de impactos entre productos debe evitarse subdividiendo el sistema de forma tal que se pueda identificar que impacto corresponde a cada producto. En caso de no ser posible la subdivisión, se recomienda en primera instancia hacer una expansión del sistema (*consequential analysis*) ampliando los límites del sistema analizado, lo cual aumenta los grados de incertidumbre, complejiza el análisis y en ocasiones queda por fuera del alcance de lo que está bajo el control del operador [169]. Descartando el enfoque de sistema expandido, se recomienda que la asignación se realice en base a alguna propiedad física, como por ejemplo masa o energía y por último con una asignación económica, es decir, por el valor económico de cada producto, siendo esta última opción la recomendada por la Guía Metodológica de *World Food LCA Database* (WFLDB)

para los casos de residuos agrícolas [172] y la utilizada por Giuntoli et al. [43]. Generalmente se cree que el enfoque de sistema expandido, el cual examina las emisiones que ocurren debido a un cambio en la producción de un bien, es más adecuado para el análisis de políticas. Mientras que un sistema de asignación de impactos es más adecuado para la regulación de emisiones [22].

En este análisis se toman dos estrategias para la asignación de impactos entre coproductos. Por un lado, en los casos que es posible identificar o discriminar las diferentes prácticas o requerimientos entre cultivar para producir grano únicamente y cultivar para producir grano y aprovechar los rastrojos, se le asigna a los rastrojos solamente los impactos de la diferencia entre ambos escenarios. Por ejemplo, el aumento de uso de fertilizantes para compensar la pérdida de nutrientes al retirar los rastrojos del campo. Por otra parte, impactos como el uso de la tierra o el consumo de combustible en la siembra, los cuales no pueden subdividirse, se realiza una asignación económica. Si bien, la asignación económica no es la más recomendada debido a la variación temporal y espacial de los precios [171], los rastrojos son el residuo del cultivo (a quienes RED le asigna cero emisiones de la etapa de cultivo [26]) por lo tanto su valor económico es significativamente menor respecto al del grano. Asignaciones en función de variables físicas (por ejemplo la masa generada de grano y rastrojo) repercutirían a una sobreasignación de impactos al rastrojo.

Dado que no existe un mercado de fardos para bioenergía en Uruguay, el cual también dependería del rastrojo enfardado, se estima que el valor del rastrojo es 25% menor al de la leña eucalipto (por unidad de energía) y muy similar al utilizado en otros análisis comparables [43]. El valor del rastrojo se consideró independiente del rastrojo en cuestión, considerando las diferencias en su poder calorífico neto (determinado a partir de los resultados del Capítulo 3). En cuanto al valor de los granos, se utilizaron los precios del mercado de marzo 2021 [174].

5.2.2. Inventario del ciclo de vida

Para la segunda etapa del ACV, el inventario del ciclo de vida, se realizó un inventario sistemático de todos los flujos de masa y energía, así como las emisiones generadas en cada proceso de los ciclos de vida de los rastrojos.

Dicho inventario se confeccionó a partir de diversas fuentes para cuantificar las entradas y salidas de cada proceso y para cada biomasa en cuestión. Para

ello se acudió a resultados de la caracterización de las biomásas abordados en el Capítulo 3, bibliografía de referencia (guías de ACV para bioenergía o producción agrícola, así como artículos científicos que abordan temáticas similares), estado del arte de las tecnologías de aprovechamiento de biomasa y consultas con expertos del área agrícola. También se acudió a la base de datos de *Ecoinvent V3* por medio del *Software SimaPro*. Para este último, siempre que fue posible se utilizó bases de datos de Uruguay, complementando con bases asociadas a Latinoamérica, resto del mundo o global, así como la adaptación de bases existentes (o creación de nuevas) a procesos, materiales o características particulares de este estudio.

En el inventario de sistemas agrícolas en general y procesos de aprovechamiento de rastrojos se consideró [23, 169, 172]:

- Producción (o rendimiento) de granos y rastrojos
- Uso y transformación de la tierra
- Uso del agua (solo en sistemas con riego)
- Producción y aplicación de fertilizantes
- Producción y aplicación de agroquímicos
- Empaques
- Emisiones directas en la etapa de cultivo: amoníaco (NH_3), óxidos de nitrógeno (NO_x , NO y NO_2), óxido nitroso (N_2O), lixiviado de nitrato y fosfato, emisiones de CO_2 por utilizar Urea como fertilizante.
- Uso de maquinaria agrícola
- Semillas
- Absorción de dióxido de carbono por las plantas.

Sumado a esto, debido a que el objetivo de los procesos es la generación de calor en sistemas de combustión, se contemplaron también los siguientes procesos y sus emisiones:

- Transporte de la biomasa (en el campo y hasta la industria)
- Combustión: electricidad, infraestructura y emisiones
- Disposición final de cenizas

Producción (o rendimiento) de granos y rastrojos cosechable

La estimación del rendimiento de producción de rastrojos de cada cultivo, es decir, la cantidad de rastrojo producido por unidad de superficie, así como

las hipótesis tomadas para determinar la cantidad cosechable de cada tipo de rastrojo, se realizó con la misma metodología utilizada para la estimación del potencial energético, explicitada en la sección 2.2. De este modo se contempla la permanencia en el campo de una fracción de rastrojos ($2000 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$) con la finalidad de reducir la erosión hídrica y las limitaciones al momento de cosechar el mismo (cosecha máxima de 60 %).

Uso y transformación de la tierra

Como fue mencionado anteriormente, el cambio en la gestión agrícola, pasando de un sistema donde los rastrojos quedan en el campo a un escenario donde una fracción de los mismo se cosecha, genera cambios en el sistema global. Estos cambios son una posible pérdida de productividad (la cual puede ser mitigada por aumento de fertilizantes), variaciones en las emisiones de N_2O y reducción (o pérdida) de SOC [13, 107]. El carbono orgánico generalmente se almacena en tres reservorios: vegetación (aérea y subterránea), en la biomasa residual (madera muerta, hojarasca, rastrojos) y en el suelo [175, 176]. Por lo tanto, cambios en el manejo de residuos genera variaciones en el sistema, no solo en la propia biomasa residual sino que también en el suelo, hasta alcanzar un nuevo equilibrio. Estos cambios son altamente dependientes de las prácticas agrícolas, así como las condiciones locales, clima y características del suelo [107].

Una de las funciones de los residuos (que se ve afectado por su retiro) es mantener la materia orgánica del suelo (SOM: *soil organic matter*) y los nutrientes [177]. La materia orgánica del suelo mejora las propiedades del mismo y actúa como reservorio de nutrientes, los cuales son liberados de forma gradual. Además retiene nutrientes ya presentes en el suelo y previene el lixiviado de los mismos a capas más profundas del suelo, conserva la humedad y reduce la temperatura [24]. Por lo tanto, el SOC es un indicador clave de la calidad del suelo dado que está directamente relacionado con la productividad, el reciclaje de nutrientes y propiedades físicas del suelo [22]. En este aspecto, tanto los residuos que se generan sobre la tierra (rastrojos), como los que quedan por debajo (raíces), juegan un rol determinante para la conservación de los mismos [107]. No obstante, la contribución de los residuos bajo tierra para la generación de carbono orgánico es mayor dado que presentan una eficiencia de conversión a materia orgánica superior comparada con los residuos que están

sobre la tierra [167]. La retención (o secuestro) de carbono en el suelo es un proceso que ocurre lentamente a partir del consumo de CO_2 atmosférico por las plantas en su crecimiento y la generación de materia orgánica (humus) en su descomposición. Este SOC se oxida en el laboreo de la tierra debido a que aumenta la degradación [175]. La incorporación de la biomasa residual al suelo, así como las prácticas agrícolas que minimizan el laboreo pueden aumentar el SOC a lo largo del tiempo. Si bien estos cambios en el SOC son un factor determinante en los ACV aún no hay un método consensuado para su consideración [22]. No obstante, otros cambios en el uso de la tierra, como por ejemplo la conversión de tierras forestales o pasturas a tierras arables está estudiado y examinado [22]. Las pérdidas de SOC pueden estimarse a partir de datos de la bibliografía o simulaciones (por ejemplo con softwares como *Roth C* o *C-Tool*) capaces de modelar la dinámica del carbono del suelo, para las cuales se debe conocer al detalle tipo de suelo, textura, clima y nivel y frecuencia de las operaciones de labranza [14, 22]. Este tipo de simulaciones excede el alcance de este trabajo.

Debido a que la gestión agrícola incluye la rotación de cultivos sumado a que los cambios en el SOC son un proceso lento, es difícil atribuible a un cultivo en particular una determinada pérdida de SOC, lo cual complejiza aún más su estimación [22, 23]. Según Monteleone et al. [20], cuando la totalidad de los rastrojos son dejados en el campo, a largo plazo aumenta el contenido de carbono orgánico del suelo (SOC), siendo posible retirar una fracción de los rastrojos sin reducir la cantidad absoluta de SOC cuando se realiza una rotación de cultivos (incluyendo pasturas) apropiada y prácticas sin laboreo del suelo [22, 23]. Bajo estas hipótesis muchos estudios no consideran emisiones asociadas a la pérdida de SOC, quienes lo justifican como el uso de excedentes de rastrojos [14, 43, 163]. Estos estudios consideran únicamente el aumento del uso de fertilizantes para compensar la extracción de nutrientes debido al cambio en la gestión de los rastrojos. Por otro lado, otros autores y guías consideran que uno de los principales impactos generados por la recolección de rastrojos se debe a la pérdida de SOC [19, 23, 169]. Por lo tanto, las emisiones de GEI son altamente sensibles a cómo se considere la pérdida de SOC [22].

Los cultivos contemplados en este trabajo se realizan mayoritariamente con siembra directa, sin laboreo. Sin embargo, en la práctica, incluso con un laboreo mínimo, es común que el arado se realice cada tres o cuatro años para reducir las malezas y la compactación del suelo. Estas prácticas revierten

cualquier beneficio posible de retención de SOC e inclusive generar pérdidas por erosión [22].

La erosión del suelo se traduce en pérdida de carbono orgánico (entre otros). Una fracción de este carbono erosionado se descompone durante el transporte, generando emisiones de CO_2 a la atmósfera. El resto, acaba siendo arrastrado a aguas superficiales (ríos, lagos, tajamares), donde se deposita en el fondo [175]. Este último también es considerado como emisiones de CO_2 en última instancia debido a su eventual degradación.

Por lo tanto, considerando que se evalúa la diferencia entre el escenario de cosecha de rastrojo e incorporación de los mismos al campo, se contemplan dos factores de pérdida de SOC:

1. SOC que no se secuestra debido la menor incorporación de rastrojos al suelo (cosecha de rastrojos)¹.
2. Pérdida de la cantidad absoluta de SOC asociada a cambios en el manejo y uso de la tierra (gestión agrícola), donde aumenta la erosión debido a la cosecha de rastrojos.

Las emisiones de CO_2 al aire por hectárea, debido al SOC no secuestrado (punto 1), se estimaron según la metodología planteada por Sastre et al. [19] (ecuación 5.1).

$$CO_{2,SOC_a} = \frac{44}{12} \eta_{R.Cos} IHC.CSOM \quad (5.1)$$

Donde:

- CO_{2,SOC_a} corresponde a la cantidad de CO_2 emitido al aire debido al SOC no secuestrado, [$kg_{CO_2}ha^{-1}$].
- $\eta_{R.Cos}$ corresponde al rastrojo cosechado, [$kg_{R.Cos}ha^{-1}$].
- IHC es el coeficiente isohúmico, es decir, la cantidad de rastrojo que se transforma en humus, $0,05 kg_{OM}kg_R^{-1}$.
- $CSOM$, es el contenido de carbono orgánico en la materia orgánica del suelo, $0,58 kg_Ckg_{OM}^{-1}$ [178].

Según el Plan de Manejo y Uso del Suelo, la pérdida máxima de suelo admisible por erosión es de 5 a 7 $t_{suelo}ha^{-1}a^{-1}$ (dependiendo del tipo de suelo) [179]. Estimando que el porcentaje de carbono orgánico en el suelo es del

¹Esta pérdida no significa que el contenido total de SOC se reduzca, si no que es menor respecto al escenario donde los rastrojos se integran al suelo.

orden de 2 a 4 %, el límite máximo admisible de pérdida de carbono orgánico es de 100 a 280 $\text{kg}_{\text{SOC}}\text{ha}^{-1}\text{a}^{-1}$. Debido a la gran variabilidad que presenta la erosión según las condiciones locales, para el caso base de este ACV se asume un aumento de erosión de $2,5 \text{ t}_{\text{suelo}}\text{ha}^{-1}\text{a}^{-1}$ con un contenido de SOC de 2 %. De este modo se estima una pérdida de $50 \text{ kg}_{\text{SOC}}\text{ha}^{-1}\text{a}^{-1}$. Para el cultivo de arroz, debido a que los terrenos son nivelados, no se consideran cambios en la erosión al retirar los rastrojos. Considerando tres cultivos cada dos años, las emisiones de CO_2 debido a la pérdida de SOC asociada a la erosión por zafra es de $122 \text{ kg}_{\text{CO}_2}\text{ha}^{-1}$. Una estimación más precisa de la pérdida de suelo por erosión puede realizarse a partir de simulaciones y planteando diferentes rotaciones de cultivos como Plan de Manejo y Uso del Suelo. De todos modos, al plantear rotaciones de cultivos no es posible discriminar la erosión generada por cada uno de ellos.

Ambas fuentes de pérdida de SOC determinan emisiones de CO_2 por zafra determinadas con la ecuación 5.2.

$$\text{CO}_{2,\text{SOC}} = \text{CO}_{2,\text{SOC}_a} + 122 \text{ kg}_{\text{CO}_2}\text{ha}^{-1} \quad (5.2)$$

Paralelamente, se debe cuantificar la ocupación de la tierra por el cultivo [172]. Esta ocupación (*Land Occupation*, m^2a^{-1}) se determina como el producto entre la superficie utilizada para producir la unidad funcional por el tiempo, considerando desde el momento de la cosecha del cultivo anterior hasta la cosecha del cultivo en cuestión [172]. Para el caso de los rastrojos, el criterio de asignación de impactos económicos debe utilizarse para discriminar entre la ocupación del terreno del grano y los rastrojos. A partir de los rendimientos de rastrojo por hectárea ($m_{R.Cos}$), el tiempo requerido por cada cultivo (t), la cantidad de rastrojo necesario para generar 1MJ térmico (m_{FS} según se explicará más adelante) y el criterio de asignación económico (AE') se determinó la ocupación de la tierra (LO) a partir de la ecuación 5.3.

$$LO = \frac{m_{FS}}{m_{R.Cos}} \cdot t \cdot AE' \quad (5.3)$$

Si bien los cultivos analizados son estacionales (invierno y verano), en la práctica no es posible realizar rotaciones que incluyan dos cultivos al año sobre la misma superficie de forma sistemática. Se estimó entonces el uso del terreno con tres cultivos cada dos años, dando como tiempo promedio de cada cultivo 8 meses (dos tercios de año). Este mismo criterio se utilizó para asignar los

impactos que en primera instancia se estimaron por año y no por cosecha, como por ejemplo la erosión.

Uso del agua

La práctica habitual en Uruguay para los cultivos de cebada, maíz, soja, sorgo y trigo es no utilizar sistemas de riego, siendo en su mayoría una agricultura extensiva de secano. Según registros del Censo Agropecuario del 2011, en los cultivos de cebada, soja y trigo el área con riego no superó el 0,7% del total sembrado, mientras que en el maíz y sorgo se mantuvo por debajo de 3,4% [33]. Por lo tanto, para estos cinco cultivos no se contabilizó uso de agua ni energía para riego.

Por otro lado, el cultivo de arroz requiere de riego en la totalidad de la superficie. El riego se realiza por bombeo mecánico o por gravedad, dividiéndose en partes casi iguales (45% por gravedad y 55% por bombeo). En las instalaciones con bombeo mecánico en los últimos años se ha utilizado casi exclusivamente energía eléctrica, siendo el bombeo con gasoil casi despreciable [27].

Estimación de uso de fertilizantes

El objetivo de la utilización de fertilizantes es suministrar adecuadamente los nutrientes que requiere el cultivo para su crecimiento. Si la disponibilidad de algún nutriente es limitada en cualquier momento, existe la posibilidad de pérdida de producción [180]. Dentro de los nutrientes que las plantas deben adquirir del suelo por medio de sus raíces para su crecimiento, en primer lugar (relativo a la cantidad necesaria) se encuentran el nitrógeno, fósforo y potasio. En un segundo escalón se encuentran el azufre, calcio y magnesio [180].

Estos nutrientes, principalmente el nitrógeno, se encuentran en un sistema muy dinámico de intercambio entre el suelo, la planta, el aire y el agua. Particularmente para el nitrógeno, puede haber pérdidas desde el suelo a la atmósfera como N_2 , N_2O , NH_3 y NO_x por procesos de nitrificación, desnitrificación y volatilización, así como también al agua por medio de lixiviado o arrastre de suelo. Por otro lado existe un ingreso de nitrógeno al suelo por medio de la adición de fertilizantes, la presencia de residuos orgánicos y la propia fijación de las plantas. Las plantas consumen nitrógeno en su crecimiento el cual se retira del campo al cosechar el grano [180]. Por lo tanto, realizar un balance de masa exacto de cada nutriente, a fin de cuantificar la necesidad de fertilizante

a utilizar, es muy complejo, siendo usual realizar un balance aparente.

La forma más simple de realizar un balance aparente es considerar que se debe compensar con fertilizante la misma cantidad de nutriente que se extrae del campo en el grano y en los rastrojos que son cosechados [168]. De este modo se asume que todo el fertilizante añadido al suelo es adquirido por las plantas, considerando además que los rastrojos que quedan en el campo aportan nutrientes de igual manera (o con la misma eficiencia) que los fertilizantes [24]. Esta metodología no contempla las pérdidas de nutrientes desde el suelo al aire y agua antes mencionadas, ni otros flujos de nitrógeno.

Para mejorar la estimación, se pueden agregar al balance de masa de cada nutriente las pérdidas que presenta cada uno hacia el ambiente. De este modo, en el balance de masa, tomando como volumen de control el suelo, se tiene como flujo de entrada los fertilizantes y como salidas los granos, los rastrojos cosechados y las pérdidas al ambiente.

Particularmente para el nitrógeno, los cultivos de leguminosas (la soja entre los cultivos analizados) fijan nitrógeno del aire y en consecuencia no requieren del uso de fertilizantes con nitrógeno [181]. El resto de cultivos en estudio si requiere de adición de nitrógeno con fertilizantes.

Para definir más adecuadamente la cantidad de nutrientes a adicionar es recomendable que se complemente este cálculo con un análisis de disponibilidad de cada nutriente en el suelo, con la finalidad de no utilizar fertilizantes cuando no son necesarios, no solo por una cuestión económica sino también para minimizar los impactos asociados al uso de los mismos [182].

El nitrógeno es el nutriente que presenta un sistema más dinámico y por ende mayores mecanismos de pérdida al ambiente. La cantidad de N necesaria a adicionar con fertilizantes se calculó a partir de la ecuación 5.4.

$$N_{Fert} = \eta_{Gr} \cdot \%N_{Gr} + \eta_{R.Cos} \cdot \%N_R + N_{NH_3} + N_{NO_x} + N_{N_2O} + N_{Lix} + N_E \quad (5.4)$$

Donde:

- N_{Fert} es la masa de nitrógeno a adicionar con fertilizantes, [$\text{kg}_N \text{ha}^{-1}$].
- η_{Gr} corresponde al rendimiento de grano, [$\text{kg}_{Gr} \text{ha}^{-1}$].
- $\%N_{Gr}$ corresponde al porcentaje másico de N en el grano.
- $\eta_{R.Cos}$ corresponde al rendimiento de rastrojo cosechado, [$\text{kg}_{R.Cos} \text{ha}^{-1}$].
- $\%N_R$ corresponde al porcentaje másico de N en el rastrojo.

- N_{NH_3} , N_{NO_x} , N_{N_2O} , N_{Lix} y N_E corresponden a las masas de N emitido al aire y agua, [$kg_N ha^{-1}$].

Adicionalmente se determinó el rendimiento de la fertilización con nitrógeno, siendo este el nutriente con mayores pérdidas y por ende mayores emisiones. Considerando que la parte productiva del cultivo es el grano y la fracción de rastrojos cosechada (en caso de aprovecharse los rastrojos), el rendimiento (η_N) se determinó con la ecuación 5.5.

$$\eta_N = \frac{m_{Gr} \cdot \%N_{Gr} + m_{R.Cos} \cdot \%N_R}{N_{Fert}} \quad (5.5)$$

De forma análoga se determinó la necesidad de adición de fósforo con fertilizantes a partir de la ecuación 5.6. En este caso se contempla la extracción de nutriente por cosecha de grano y rastrojo así como pérdidas por lixiviado y erosión.

$$P_{Fert} = \eta_{Gr} \cdot \%P_{Gr} + \eta_{R.Cos} \cdot \%P_R + P_{Lix} + P_E \quad (5.6)$$

Para el caso del potasio, la disponibilidad de este nutriente en los suelos del Uruguay es elevada, por lo tanto no es usual la utilización de fertilizantes con potasio en los cultivos en estudio cuando únicamente se cosecha el grano. No obstante, al momento de retirar los rastrojos del campo, debido a su elevado contenido de K (respecto al del grano), se debe compensar esta pérdida de nutriente (ecuación 5.7).

$$K_{Fert} = \eta_{R.Cos} \cdot \%K_{R.Cos} \quad (5.7)$$

Para calcular la cantidad de fertilizante necesario por cultivo se utilizaron las composiciones elementales de granos del *International Plant Nutrition Institute* (IPNI [183]). Para la composición de los rastrojos, dado que no se determinó experimentalmente el contenido de K y P , estos también fueron estimados a partir de IPNI [183]. Para el contenido de N de los rastrojos se utilizaron los resultados experimentales presentados en el Capítulo 3. Además se emplearon los rendimientos de grano y rastrojo cosechable según se explicó anteriormente y pérdidas de nutrientes según se explicará más adelante.

Los tipos de fertilizantes contemplados para suministrar los nutrientes son [184]:

- Fosfato diamónico (18% N - 46% P_2O_5) estimado para satisfacer la nece-

sidad de fósforo.

- Urea (46 %N) calculado para satisfacer la necesidad de nitrógeno una vez sustraído lo adicionado por el fosfato diamónico.
- Cloruro de potasio para satisfacer la necesidad de potasio.
- Para el cultivo de soja, se utilizó Superfosfato triple (46 % P_2O_5) a fin de no incorporar nitrógeno junto con el fósforo.

Uso de agroquímicos (pesticidas)

Respecto al uso de agroquímicos, se contempló el uso de glifosato, siendo este de uso habitual en Uruguay. Para los cultivos de arroz y sorgo se consideró la adición de 3 L ha⁻¹, mientras que para el resto de los cultivos (cebada, maíz, soja y trigo) 6 L ha⁻¹. La asignación de agroquímicos a los rastrojos se realizó con el criterio económico, es decir, únicamente una fracción reducida de estos impactos fueron asignados al rastrojo. Además los impactos considerados fueron los de la producción de este agroquímico, quedando por fuera su impacto al ser aplicado en el campo. A pesar de que el retiro de rastrojos puede reducir la presencia de algunas plagas, esto no fue tomado en cuenta, considerándose la misma aplicación de pesticidas independientemente de si se realiza la cosecha del rastrojo o no. Si bien el efecto de la asignación económica hace que porcentualmente los impactos asignados al rastrojo sean pequeños (respecto al grano), la incorporación de mayor cantidad de agroquímicos utilizados en estos cultivos así como la inclusión de los impactos que estos generan en su aplicación, son aspectos a mejorar en este inventario.

Empaques

Respecto a los empaques se incluyeron los requeridos por los fertilizantes y agroquímicos adaptando los valores utilizados por los procesos de producción de cada grano ya existentes en la base de datos *Ecoinvent V3* [173]. Los mismos fueron ajustados por el criterio de asignación económica.

Emisiones directas en la etapa de cultivo

La etapa de cultivo tiene asociada una serie de emisiones al ambiente, dentro de las cuales algunas se incrementan al retirar los rastrojos y consecuentemente aumentan el uso de fertilizantes. Las principales emisiones, con-

templadas por las guías de WFLDB [172] y RSB [169], así como varios autores [19, 20, 22, 24, 43, 167, 177, 185] son:

- Amoniac (NH₃) al aire.
- Óxidos de nitrógeno (NO_X) al aire.
- Óxido nitroso (N₂O) al aire.
- Lixiviado de nitrato (NO₃) y fosfato (PO₄) a aguas subterráneas.
- Arrastre de nutrientes a cursos de agua debido a la erosión.

Las emisiones incluidas en el inventario están asociadas al cambio que genera el retirar los rastrojos del campo, es decir, si se debe aumentar la cantidad de fertilizantes entonces se cuantifican las emisiones generadas por ese aumento de fertilizantes (no sobre el fertilizante total necesario para el cultivo).

Las emisiones de amoniac (NH₃) emitidas al aire luego de la aplicación de fertilizantes, se calcularon bajo las recomendaciones de las Guías WFLDB [172] y RSB [169], por medio de la ecuación 5.8. Estas emisiones se deben a la transformación del amonio disuelto en el suelo en amoniac gaseoso, dependiendo del fertilizante aplicado y del PH del suelo [186].

$$NH_3 = \frac{17}{14} \sum_{i=1}^M FE_i N_{Fert,i} \quad (5.8)$$

Donde:

- NH₃ es la cantidad de amoniac emitido, [kg_{NH₃} ha⁻¹].
- FE_i es el factor de emisión, el cual depende del tipo de fertilizante utilizado. Urea (FE = 0,15) y Fosfato de amonio (FE = 0,093).
- N_{Fert,i} es la cantidad de nitrógeno adicionada por cada tipo de fertilizante extra que se debe utilizar al cosechar los rastrojos [kg_N ha⁻¹].

Las emisiones de óxidos de nitrógeno, las cuales se deben a volatilización de los fertilizantes, se calcularon por medio de la ecuación 5.9, a partir de las recomendaciones de la Guía WFLDB [172].

$$NO_X = \frac{46}{14} 0,012 N_{Fert}^a \quad (5.9)$$

Donde:

- NO_X es la cantidad de NO₂ emitido, [kg_{NO₂} ha⁻¹].

- N_{Fert}^a corresponde a la cantidad de nitrógeno adicionada por los fertilizante una vez sustraída la cantidad de N volatilizada en forma de NH_3 , [$kg_N ha^{-1}$].
- Se considera que 1,2% del nitrógeno se pierde en forma de NO_X

Otras emisiones a tener en cuenta en la etapa de cultivo son las de N_2O , quienes presentan un gran interés debido a su alto potencial de calentamiento global, considerado como 296 veces más nocivo que el CO_2 [26]. El óxido nitroso se produce naturalmente en los suelos a través de los procesos de nitrificación y desnitrificación. La nitrificación es la oxidación microbiana aeróbica del amonio en nitrato y la desnitrificación es la reducción microbiana anaeróbica del nitrato en gas de nitrógeno (N_2). El óxido nitroso es un producto gaseoso intermedio en la secuencia de reacciones de la desnitrificación y un producto derivado de la nitrificación que se fuga de las células microbianas al suelo y, en última instancia, a la atmósfera [187]. Por un lado, el retiro de rastrojos reduce las emisiones de N_2O en futuros cultivos debido a que el retorno de los rastrojo al suelo aumenta el potencial de desnitrificación [19, 20]. Por otro lado, el retiro de rastrojo se traduce en aumento del uso de fertilizantes, los cuales también generan emisiones de N_2O al ser aplicados en el campo [19, 24]. Sumado a esto, cuando ocurre una pérdida de SOC debida al uso del suelo o gestión de la tierra, también se genera una mineralización de nitrógeno, considerado como una fuente adicional de emisiones de N_2O [187]. Las emisiones directas de N_2O se estimaron con la ecuación 5.10 [187].

$$N_2O = \frac{44}{14} FE (N_{R.Camp} + N_{Fert} + N_{SOM}) \quad (5.10)$$

Donde:

- N_2O es la cantidad de óxido nitroso emitido, [$kg_{N_2O} ha^{-1}$].
- FE es la factor de emisión, $FE = 0,01^1$ [187].
- $N_{R.Camp}$, N_{Fert} corresponden a la cantidad de nitrógeno disponible en los rastrojos que quedan en el campo y la adicionada por los fertilizante, [$kg_N ha^{-1}$].
- N_{SOM} corresponde a la cantidad de nitrógeno del suelo (SOM^2) que mineraliza por el manejo del suelo, [$kg_N ha^{-1}$].

¹Para el caso del arroz $FE = 0,003$ [187]

²Se considera una relación C:N de 10 en la materia orgánica del suelo [187]

Según IPCC [187], las emisiones directas de N_2O generadas por los aportes de nitrógeno de fertilizantes minerales, residuos agrícolas y nitrógeno mineralizado por causa de pérdida de carbono del suelo son iguales (relativas a la masa de N aportada por cada uno). Esto se aprecia en la ecuación 5.10, dado que todos los aportes son afectados por el mismo factor de emisión.

Las pérdidas de nitrógeno a aguas subterráneas debido al lixiviado se consideraron según la metodología utilizada propuesta por RSB [169], donde se considera que el 30 % del nitrógeno adicionado por fertilizantes (una vez sustraído el volatilizado), así como el de la biomasa residual que queda en el campo, se pierde por la lluvia y lixiviado (ecuación 5.11). De forma análoga se consideraron pérdidas de fósforo por lixiviado, correspondientes al 3 % de lo aplicado por medio de fertilizantes (ecuación 5.12).

$$N - NO_3 = 0,30 (N_{Fert^b} + N_{R.Camp}) \quad (5.11)$$

$$P - PO_4 = 0,03P_{Fert} \quad (5.12)$$

Donde:

- $N - NO_3$ es la cantidad de N emitido en forma de NO_3 , [$kg_{N-NO_3}ha^{-1}$].
 $P - PO_4$ es la cantidad de P emitido en forma de PO_4 , [$kg_{P-PO_4}ha^{-1}$].
- $N_{R.Camp}$, N_{Fert^b} corresponden a la cantidad de nitrógeno disponible en los rastrojos que quedan en el campo y la adicionada por los fertilizante (una vez sustraído el volatilizado en forma de NH_3 , NO_X y N_2O), [kg_Nha^{-1}].
- P_{Fert} corresponde a la cantidad de fósforo adicionado por fertilizantes.

Respecto a las pérdidas por erosión, se tomaron en cuenta las mismas consideraciones mencionadas para la estimación de pérdida de SOC. De este modo se estimaron pérdidas de nutrientes (N y P) hacia los cursos de agua superficial a partir del aumento de la erosión al cosechar los rastrojos y los contenidos N y P en el suelo (relación $C:N=10$ y relación $N:P=60$) [187]. En el cultivo de arroz, por tratarse de terrenos nivelados, no se consideraron problemas de erosión.

Adicionalmente el uso de Urea como fertilizante genera emisiones de CO_2 una vez que la misma es aplicada en el campo. Considerando que todo el carbono de la Urea es emitido en forma de CO_2 , estas emisiones se determinan con una relación de $1,57 kg_{CO_2}kg_{Urea}^{-1}$ [172]. La cantidad de emisiones asignadas

a la explotación de rastrojos corresponde a la Urea que es necesaria adicionar al retirar los rastrojos.

Los cultivos de arroz al encontrarse inundados generan emisiones de metano debido a la descomposición anaeróbica de materia orgánica [21]. Estas emisiones se estimaron utilizando un factor de emisión de $1,3 \text{ kg}_{CH_4} \text{ ha}^{-1} \text{ d}^{-1}$ considerando tierras inundadas permanentemente durante el desarrollo del cultivo y sin abonos orgánicos [21, 172]. Estas emisiones corresponden a todo el cultivo, por lo tanto las asignadas a los rastrojos se determinaron con el criterio económico.

Captura de carbono por las plantas

En el crecimiento de las plantas las mismas capturan CO_2 del aire y lo fijan en forma de carbono. El CO_2 capturado se considera como una fuente de entrada, el cual debe ser cuantificado [172]. La cantidad de CO_2 capturado se determinó a partir de la cantidad de biomasa necesaria para generar una unidad funcional y el contenido de carbono de la misma (según resultados de la caracterización), multiplicándolo por su factor estequiométrico, $44/12$ (ecuación 5.13).

$$CO_2 = \frac{44}{12} m_{FS} \cdot \%C \quad (5.13)$$

Donde:

- CO_2 corresponde a la cantidad de CO_2 capturado desde el aire, $[\text{kg}_{CO_2}]$.
- m_{FS} es la masa de biomasa seca (rastrojo) necesaria para generar una unidad funcional, $[\text{kg}_{FS}]$.
- $\%C$ es el porcentaje de carbono en la biomasa, $[\text{kg}_C \text{ kg}_{FS}^{-1}]$.

Nótese que este dióxido de carbono capturado en el crecimiento de la planta, luego es emitido en la combustión del mismo, con una pequeña diferencia debido a que parte del carbono de combustible no se oxida completamente, generando principalmente emisiones de emisiones de CO y hollín (según se detallará más adelante).

Maquinaria agrícola

Con excepción del cultivo de arroz, la práctica habitual para el resto de los cultivos es realizar una gestión agrícola de siembra directa minimizando

el laboreo de la tierra. Por lo tanto para los cultivos de cebada, maíz, soja, sorgo y trigo la maquinaria utilizada hasta la cosecha del grano (y generación de rastrojo) es pulverizador de agroquímicos y fertilizantes, sembradora de semillas y cosechadora. Para el cultivo de arroz adicionalmente se requiere previamente de arado con excéntrica y disco. Una vez cosechado los granos, parte de los rastrojos que quedan en pie deben ser cortados *mower conditioner*. Posteriormente para el enfardado deben tener una humedad inferior a 15% (b.h.) [46], por lo tanto se consideró que los rastrojos de cebada, maíz, soja y trigo se enfardan inmediatamente, mientras que los de arroz y sorgo deben reducir su humedad y consecuentemente se necesita voltearlos con rastrillo (*turning/raking*). La cantidad de pasadas que se requiere de cada una de estas máquinas se detalla en la tabla 5.1 [184].

Tabla 5.1: Uso de maquinaria agrícola ($n.ha^{-1}$).

	RA	RC	RM	RSj	RSr	RT
Arado excéntrico	2	0	0	0	0	0
Disco	1	0	0	0	0	0
Pulverizador	3	4	3	5	2	4
Sembradora	1	1	1	1	1	1
Pulverizador de fertilizantes	2	2	2	2	2	2
Cosechadora	1	1	1	1	1	1
<i>Mower conditioner</i>	1	1	1	1	1	1
<i>Turning/Raking</i>	2	0	0	0	2	0
Enfardado	1	1	1	1	1	1
Carga de fardos	1	1	1	1	1	1

Considerando la cantidad de pasadas necesarias por cada maquinaria y la superficie requerida para generar una unidad funcional se determinaron los requerimientos de cada equipo por unidad de superficie. Además, para las etapas hasta la cosecha del grano (inclusive) se utilizó el criterio de asignación económico, mientras que para las etapas posteriores asociadas únicamente al aprovechamiento del rastrojo se computaron exclusivamente a estos. La maquinaria, así como sus requerimientos de combustible y emisiones asociadas se tomaron de *Ecoinvent V3* [173].

Semillas

En los sistemas de cultivos extensivos como los casos en estudio, los requerimientos de semillas por hectárea son de 100 kg para el arroz, 90 kg para la cebada y trigo, 20 kg para el maíz y sorgo, y por último 40 kg de semillas para la soja. El valor empleado para la generación de rastrojo se afectó por el criterio de asignación económico.

Transporte

Respecto al transporte de fardos desde el campo hasta la industria se consideraron dos etapas. En primer lugar el transporte interno dentro del campo hasta la puerta del establecimiento. El mismo se consideró realizado en tractor con una distancia de 10 km. En segundo lugar se consideró el transporte hasta la industria en camión 16-32 Mg, tipo Euro 4, con una distancia de 50 km. Una vez utilizados los rastrojos como combustible, se consideró el transporte de las cenizas generadas hasta su disposición final como relleno sanitario, a una distancia de 50 km en camión 16-32 Mg, tipo Euro 4. Los procesos de transporte utilizado, así como sus requerimientos de combustible y emisiones asociadas se tomaron de *Ecoinvent V3* [173].

Combustión

La mayoría de las plantas existentes de combustión de rastrojos utilizan fardos, los cuales en una primera etapa se trituran en trozos pequeños y luego se alimenta el hogar de combustión el cual cuenta de parrillas móviles (vibrantes). También existen plantas pequeñas que queman los fardos enteros sin ser triturados [43].

La planta modelada en este trabajo se considera que tiene una capacidad de 1000 kW térmicos. Sistemas con mayor valor agregado y/o mayor eficiencia, como son la generación de energía eléctrica o cogeneración no son contemplados debido a que en la actualidad la matriz de energía eléctrica del Uruguay es altamente descarbonizada, considerándose más factible el uso de estas biomásas residuales para la generación de calor que de energía eléctrica.

El cálculo de consumo de combustible para generar 1MJ térmico (con cada biomasa) se realizó a partir de los balances de masa y energía al sistema de combustión [62], utilizando las propiedades de los combustibles determinadas en el Capítulo 3 (composición elemental, poder calorífico superior y humedad

in natura), complementadas con datos de la bibliografía [183] (detallados en la tabla 5.2) y una serie de hipótesis en cuanto a las condiciones de la combustión y las emisiones generadas. Para algunas biomazas no fue identificado azufre en su composición elemental pero si en sus cenizas, por lo que era evidente la presencia de azufre en la biomasa. Por lo tanto, el contenido de azufre utilizado en estos cálculos fue estimado a partir de referencias [183].

Tabla 5.2: Propiedades de las biomazas utilizados para los balances de masa, energía y estimación de emisiones en la combustión.

	Unidades	ED	RA	RC	RM	RSj	RSr	RT
PCS	MJ kg _{FS} ⁻¹	19,5	15,2	18,2	18,2	17,9	17,9	17,7
PCI	MJ kg _{FS} ⁻¹	18,0	13,9	16,9	17,1	16,5	16,7	16,5
PCN	MJ kg _{FS} ⁻¹	17,0	13,5	16,7	16,7	16,2	16,3	16,3
Humedad	% b.h.	30	15	9	15	9	15	8
<i>Composición elemental y contenido de cenizas</i>								
<i>C</i>	% b.s.	48,3	39,8	45,2	46,6	45,5	47,1	45,2
<i>H</i>	% b.s.	6,7	5,7	5,6	5,2	6,3	5,5	5,4
<i>O</i>	% b.s.	44,2	33,1	40,0	41,4	38,8	38,5	38,9
<i>N</i>	% b.s.	0,20	0,82	0,28	0,67	0,93	0,65	0,18
<i>S</i>	% b.s.	0,10	0,16	0,13	0,08	0,10	0,10	0,17
Cenizas	% BS	0,41	18,5	7,4	4,7	7,0	7,0	9,2

FS: Combustible seco

En cuanto a las entradas al sistema se consideró:

- Exceso de aire para la combustión de 40 % respecto al estequiométrico.
- Temperatura de ingreso del aire de combustión a 25°C.
- Humedad determinada en los análisis si la misma es inferior a 15 % (RC, RSj y RT). Si a partir de los análisis se determinó una humedad mayor a 15 % se toma este valor máximo para su uso como combustible (RA, RM y RSr) [46].

Las emisiones generadas por las combustión de rastrojos en plantas industriales suele ser poco estable debido a la variabilidad de las propiedades del combustible (humedad, contenido de cenizas, etc) [188]. Por lo tanto, algunas de las emisiones se estimaron a partir de las propiedades específicas de cada rastrojo (en base a criterios establecidos en la bibliografía), mientras que otras emisiones se estimaron a partir de factores de emisión característicos en sistemas de combustión de rastrojos [43, 188].

Las emisiones consideradas fueron CO_2 , H_2O , SO_2 , NO , CO , CH_4 , HCl , N_2O , $NMCOV$ (compuestos orgánicos volátiles excepto metano), PM_{10} y $PM_{2.5}$ (material particulado menor a 10 y $2,5\mu m$ respectivamente) bajo los siguientes criterios:

- Temperatura de humos de $180^\circ C$.
- El 35 % del azufre del combustible se emite en forma de SO_2 mientras que el restante forma parte de las cenizas.
- El 12,2 % del N del combustible se oxida generando NO [189].
- El NO_X provienen únicamente del nitrógeno del combustible, despreciándose otros mecanismos de NO_X como por ejemplo altas temperaturas [15, 16].
- Las emisiones de CO se estimaron como las máximas permitidas por el Ministerio de Ambiente en $2000 \text{ mg}_{CO} \text{ Nm}_{HS}^3 \text{ }^{-1}$ [190, 191].
- Las emisiones de CH_4 , HCl , N_2O , $NMCOV$, PM_{10} y $PM_{2.5}$ se estimaron a partir de factores de emisión [43, 188] y detalladas en la tabla 5.3.

Tabla 5.3: Factores de emisión utilizado para la combustión de rastrojo y chip de eucalipto ($\text{g GJ}_{\text{entrada}}$).

Emisión	Chip	Rastrojo
CH_4	3,1	0,47
HCl	0	56
N_2O	0,83	1,1
$NMVOC$	5,1	0,78
PM_{10}	112	112
$PM_{2.5}$	10	2,3

El cálculo de emisiones con factor de emisión se realizó con la metodología Tier 1 [192], según la ecuación 5.14.

$$m_x = FE \times m_{FS} \times PCN \quad (5.14)$$

Donde:

- m_x es la masa del compuesto (x) emitido por unidad funcional.
- FE es el factor de emisión, $\text{g}_x \text{ MJ}^{-1}$.
- m_{FS} es la masa de combustible necesaria para generar una unidad funcional.

- PCN es el poder calorífico neto del combustible, $\text{MJ} \cdot \text{kg}_{FS}^{-1}$.

Para el cálculo de la masa de combustible se consideran unicamente los elementos más relevantes en el balance de energía. Los demás elementos tienen un valor importante desde el punto de vista ambiental pero sus cantidades y aportes energéticos son despreciables en el balance de energía. El cálculo se realizó por medio de las ecuaciones 5.15 y 5.16, considerando como origen de entalpías 25°C y agua líquida.

$$m_{FS} = \frac{Q}{PCS(1 - Q_P) - h_{HH}} \quad (5.15)$$

$$h_{HH} = \beta h_{CO_2} + \gamma(h_{H_2O} + h_{fg}) + \mu h_{N_2} + \nu h_{O_2} + \epsilon(h_{CO} + PC_{CO}) + \delta h_{SO_2} + \theta h_{NO} \quad (5.16)$$

Donde:

- m_{FS} corresponde al consumo de combustible en base seca para generar una unidad funcional (Q), kg_{FS} .
- Q es la unidad funcional, 1 MJ.
- PCS es el poder calorífico superior, MJ kg_{FS}^{-1} .
- Q_P son las pérdidas de calor por convección y radiación, considerado como 5% del PCS .
- h_{HH} es la entalpía de humos húmedos, MJ kg_{FS}^{-1} .
- $\beta, \gamma, \mu, \nu, \epsilon, \delta$ y θ corresponde a la cantidad CO_2, H_2O total (de formación y constitución), N_2, O_2, CO, SO_2 y NO generados en la combustión de 1kg de biomasa en base seca, $\text{kmol}_{especie} \text{kg}_{FS}^{-1}$.
- h_i es la entalpía sensible de cada especie a la temperatura de los humos respecto a la referencia (25°C), $\text{MJ kmol}_{especie}^{-1}$.
- h_{fg} corresponde a la entalpía de vaporización del agua a la temperatura de referencia.

Cenizas

A partir de los porcentajes de cenizas que genera la combustión de cada rastrojo y su composición elemental, según se determinó en el Capítulo 3, se consideró que las mismas son utilizadas como relleno sanitario. De este modo

se incluyeron emisiones al suelo de los elementos determinados en el análisis EDS de las cenizas.

Electricidad e infraestructura

La infraestructura y consumo de electricidad de las plantas industriales se consideraron iguales a la utilizada por los procesos similares ya existentes en *Ecoinvet* (independientemente de la biomasa en cuestión), adaptando el consumo de electricidad a la matriz energética eléctrica del Uruguay.

5.2.3. Sistema de referencia

Como se mencionó anteriormente, los ciclos de vida del aprovechamiento de rastrojos como combustible se compararon con los procesos de generación de energía térmica a escala industrial a partir de los principales energéticos utilizados con este fin en el sector industrial del Uruguay, siendo estos leña (principalmente Eucalipto), fueloil, gas natural y propano industrial. La evaluación de estos energéticos se realizó de forma independiente y de forma conjunta con los pesos relativos de cada uno según datos del Balance Nacional de Energía [23, 170]. Los procesos de extracción, producción y uso de los combustibles fósiles (fueloil, propano industrial y gas natural) se tomaron de la base de datos de *Ecoinvent V3* [173].

Para el ACV de la generación térmica a partir de la combustión de madera de eucalipto se adaptaron procesos existentes en la base de datos de *Ecoinvet* a las características de Uruguay, así como criterios similares y comparables con los utilizados en el inventario de los ACV de rastrojos. De la base de datos de *Ecoinvent* específicamente se utilizaron los procesos de la etapa forestal, desde la preparación del terreno hasta la generación de chip. Estos procesos incluyen la maquinaria (y sus consumos) para las diversas etapas productivas. Sumado a esto, se incluyó una pérdida de carbono orgánico del suelo (y sus emisiones de CO_2 asociada), análoga a la considerada para los rastrojos, estimada a partir de la revisión bibliográfica de Mayer et al. [193]¹ en $220 \text{ kg}_C \text{ ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$. En la etapa forestal además se consideró un crecimiento de $25 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$, con una densidad de 615 kg m^{-3} (masa seca), densidad de cultivo de 1250 árboles por

¹En los sistemas de cosecha de tala rasa, las pérdidas de carbono se dan principalmente en la capa superior (*forest floor*) siendo poco significativo las pérdidas en el suelo mineral tanto superficial como en la profundidad [194].

hectárea y rotación cada 10 años [112]. A partir de la consulta con expertos en el área forestal, fue considerado también la adición de 130 g de Fosfato de Amonio por árbol. Luego de la generación del chip, se contempló 75 km de transporte del mismo con 30 % de humedad (base húmeda) en el mismo tipo de camión considerado para el transporte de los fardos de rastrojos. En la etapa de combustión, se consideraron hipótesis similares a las de los rastrojos, tanto en el exceso de aire necesario, temperatura de humos, como en los criterios para estimar las emisiones.

5.2.4. Descripción de escenarios

Varios de los parámetros asumidos (o considerados) en el caso base pueden variar según las condiciones locales o inclusive a nivel global también presentan un grado de incertidumbre importante. Por lo tanto, a fin de estimar la influencia en los resultados finales de algunos factores, se analizaron varios escenarios, los cuales se describen a continuación.

Escenarios 1 y 2:

En el caso base se estimó una erosión anual de $2500 \text{ kg}_{\text{Suelo}} \text{ ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$, siendo este valor la mitad del máximo admitible (para algunos suelos). A fin de evaluar la sensibilidad de los resultados con la erosión se analizan los extremos, donde se considera sin aumento de la erosión por cosechar los rastrojos (Escenario 1) y un aumento de $5000 \text{ kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ de pérdida de suelo por erosión (Escenario 2).

Escenario 3:

Las emisiones de CO_2 debido a la pérdida de carbono orgánico del suelo (respecto al caso donde los rastrojos quedan en el campo) están relacionadas con el coeficiente isohúmico considerado (ecuación 5.1), el cual puede ser variable según las condiciones locales y temporales. Se plantea entonces el escenario límite de esta variable, considerando que el coeficiente isohúmico es igual a cero. Es decir, el escenario donde los rastrojos que quedan en el campo se descomponen totalmente generando emisiones de CO_2 sin aumentar el SOC. Esto repercute en que retirar los rastrojos no implica un aumento en emisiones de CO_2 del sistema (cuantificado como CO_{2,SOC_a} , ecuación 5.1).

Escenario 4:

Otra de las variables asumidas para el caso base, la cual puede depender del cultivo o las condiciones locales, es la cantidad de rastrojos que es necesario dejar en el campo para mantener la erosión por debajo de los niveles aceptables. Por lo tanto se analiza también el ACV de los rastrojos contemplando que son necesarios dejar en campo 3000 kg de rastrojo por hectárea, manteniendo la erosión igual al caso base ($2500 \text{ kg ha}^{-1}\text{año}^{-1}$).

Escenario 5:

Si bien las características como combustible de los rastrojos son diferentes, para la asignación de impactos por medio del criterio económico se los consideró a todos con el mismo valor (por unidad de energía). Sumado a esto existen directivas que los consideran puramente un residuo del cultivo [26], por lo tanto se analiza el escenario donde los rastrojos tienen valor económico cero y por tanto, todo el impacto del cultivo, y etapas previas a la cosecha del rastrojo, es asignado al grano.

5.2.5. Evaluación del Impacto del Ciclo de Vida

En una Evaluación de Impacto del Ciclo de Vida (EICV o LCIA por sus siglas en inglés, *Life Cycle Impact Assessment*), los inventarios de emisiones al ambiente y consumo de recursos se evalúan en términos de impactos ambientales, con la finalidad de comprender y evaluar su magnitud e importancia [19, 43]. Según la Norma ISO 14040 [164], hay métodos de evaluación obligatorios (clasificación de las categorías de impacto y caracterización de los datos del inventario) y métodos opcionales (normalización, agrupación y ponderación).

Los impactos ambientales se dividen en dos categorías, impactos de punto medio (*midpoint*) e impactos finales (*endpoint*). Por un lado, los impactos de punto medio refieren a un enfoque orientado a los problemas ambientales que se encuentran entre la causa y el efecto, focalizándose en un único problema ambiental como por ejemplo el calentamiento global, uso y transformación de la tierra, material particulado, consumo de agua, recursos fósiles y minerales, entre otros. Por otro lado, los impactos finales refieren a un enfoque orientado a los daños que genera en la salud humana, el ecosistema y el consumo de

recursos [166, 171]. En la figura 5.2 se presenta un esquema de como se relacionan las categorías de impacto entre si. Ambas categorías prestan ventajas y desventajas, donde los impactos de punto medio dan información más detallada y científica pero no dan información del daño ambiental, los impactos de punto final son más simples de interpretar pero con mayor incertidumbre. Por lo tanto la combinación de ambos enfoques favorece a una buena toma de decisiones [195].

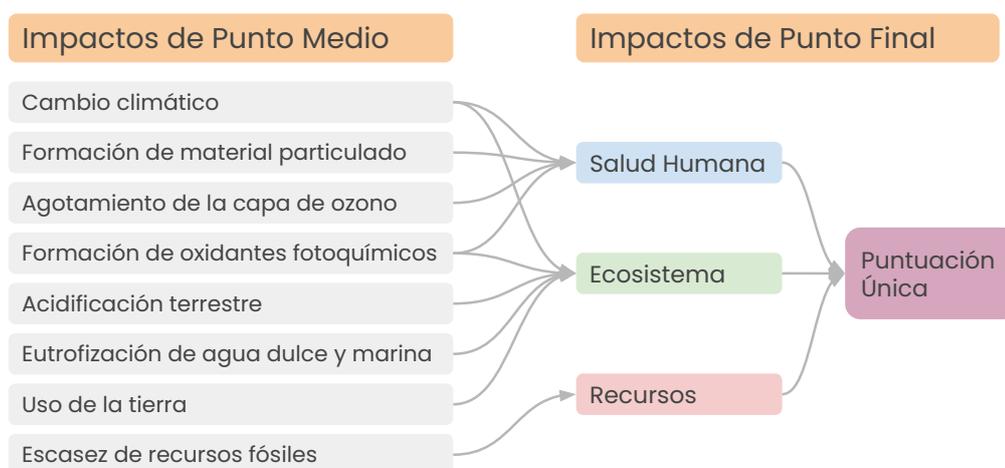


Figura 5.2: Relación entre Impactos de Punto Medio y de Punto Final

Para el análisis de este estudio se utilizó la metodología ReCiPe 2016 con un horizonte temporal de 100 años (Hierarchist) [166, 196], siendo esta una metodología global que permite convertir el inventario del ciclo de vida en impactos de punto medio y final.

5.3. Resultados y discusión

La presentación de resultados, su interpretación y discusión comienza con el inventario del ciclo de vida de cada cadena. Luego se presentan los resultados de los impactos en punto medio del caso base, realizando una comparación entre los ciclos de vida del aprovechamiento de cada rastrojo y las fuentes de energía de referencia. Seguidamente se presentan los impactos en punto final para cada área de protección (salud humana, ecosistema y recursos) así como la evaluación en puntuación única. A partir de los resultados de los indicadores, tanto en punto medio como en punto final, se identifican las emisiones más relevantes y se analizan su origen con la finalidad de discutir posibles

alternativas para mitigarlas. Finalmente se realiza un estudio comparativo (o de sensibilidad) analizando diferentes escenarios según fueron descritos anteriormente. Los resultados se discriminan por emisión y por etapa del proceso que genera el impacto. Los procesos se agrupan en tres conjuntos. En primer lugar, denominado como *Producción*, para las biomasas se agrupan todos los procesos de la etapa agrícola hasta la producción de fardos y su disposición en la puerta del establecimiento. Luego, la etapa de *Transporte*, la cual incluye únicamente el transporte desde el campo hasta la industria. Por último la etapa denominada como *Combustión*, la cual incluye los consumos en la industria, la combustión (y sus emisiones) y la disposición final de la cenizas (con su transporte). Para los combustibles fósiles se discrimina en dos etapas, incluyendo el transporte en la etapa de producción. Es decir, se discrimina entre las emisiones que se generan en la industria y las emisiones que se generan en la producción y transporte del combustible hasta la industria.

5.3.1. Inventario

Producción (o rendimiento) de rastrojos y asignación de impactos

En la tabla 5.4 se presentan datos de los cultivos (rendimiento y precios de los granos) así como los resultados obtenidos para rendimiento de rastrojo (total y cosechable), fracción de rastrojos cosechados, estimación de precio de rastrojos y el porcentaje de asignación de impactos a los rastrojos bajo el criterio económico. El rendimiento de grano, y por lo tanto los resultados obtenidos a partir de estos, corresponden a los promedios entre las zafas del 2009 y 2020.

Las diferencias en rendimientos de producción de grano, junto con las similitudes en índices de cosecha, hacen que los rendimientos de producción de rastrojo presenten grandes diferencias. Contemplando las limitaciones estipuladas para la cosecha de rastrojos, se obtienen diferencias aún mayores en la capacidad de cosechar rastrojos entre los distintos cultivos. De este modo la capacidad de cosecha de rastrojos de cebada, soja y trigo está limitada por la necesidad de dejar 2000 kg ha^{-1} , mientras que para los rastrojos de arroz, maíz y sorgo la limitante está en no cosechar más del 60% de lo generado.

En cuanto a la asignación de impactos con el criterio económico, en primer lugar se observa un precio (o valor económico) inferior del rastrojo de arroz respecto al resto de rastrojos. Esto se debe a sus peores cualidades como

Tabla 5.4: Rendimiento de grano y rastrojo cosechable (masa seca). Precios (13 % de humedad b.h.) y asignación de impactos.

	RA	RC	RM	RSj	RSr	RT
η_{Gr} (kg.ha ⁻¹)	7054	2742	4787	1965	3489	2728
IC (%)	45,0	45,0	44,1	39,4	40,0	38,5
η_{RTot} (kg.ha ⁻¹)	8622	3351	6068	3022	5234	4358
$\eta_{R.Campo}$ (kg.ha ⁻¹)	3449	2000	2427	2000	2094	2000
η_{RCos} (kg.ha ⁻¹)	5173	1351	3641	1022	3140	2358
Fracción cosechada (%)	60,0	40,3	60,0	33,8	60,0	54,1
Precio Grano (USD.t ⁻¹)	200	225	240	490	190	225
Precio Rastrojo (USD.t ⁻¹)	33	40	40	39	40	39
Asignación al rastrojo (%)	10,7	8,1	11,4	4,0	15,8	13,2

combustible. En segundo lugar, los precios de los granos varían en un amplio rango (desde 190 a 490 USD·t⁻¹). Estas diferencias sumadas a la capacidad de cosecha de cada rastrojo (relación rastrojo cosechable y rendimiento de grano) repercute en grandes diferencias de los porcentajes de asignación de impacto. De este modo, los rastrojos de soja son los que presentan una asignación porcentual menor (4,0 %), mientras que los rastrojos de sorgo obtuvieron la mayor (15,8 %).

Uso y transformación de la tierra

La superficie de tierra requerida para generar la biomasa necesaria para producir un MJ térmico y las emisiones de CO_2 equivalente (que se generan por erosión al cosechar el rastrojo y por el eventual SOC no secuestrado) se sintetizan en la tabla 5.5. En cuanto a la ocupación, se observa que la explotación forestal requiere de mayor superficie que los rastrojos (afectados por el criterio económico). Entre los rastrojo, los que necesitan menos superficie son el arroz, maíz y soja. Los primeros dos debido a los rendimientos de grano (y rastrojo), mientras que la ocupación baja de la soja se debe a su pequeño porcentaje de asignación económica. En cuanto a la transformación de la tierra, para el ciclo de vida de la generación térmica a partir de chip de eucalipto se consideró la necesidad de utilizar una superficie que anteriormente se encontraba ocupada por pastura natural. En el caso de los rastrojos se consideró que la tierra ya era utilizada previamente para la producción agrícola.

Las emisiones de CO_2 generadas en el cambio de escenario (rastrojos en el

Tabla 5.5: Superficie ocupada y emisiones de CO_2 por el uso de la tierra.

	ED	RA	RC	RM	RSj	RSr	RT
Ocupación (cm^2 año MJ^{-1})	457	123	282	147	191	243	268
Transf. pastura natural (cm^2 MJ^{-1})	47	0	0	0	0	0	0
Erosión ($g_{CO_2,eq}$ MJ^{-1})	3,7	0,0	6,4	2,4	8,7	2,8	3,7
SOC no secuestrado ($g_{CO_2,eq}$ MJ^{-1})	0,0	9,4	7,5	7,5	7,8	7,7	7,7

campo a cosecha de rastrojos) oscila entre 9,4 (RA) y 16,5 (RSj). La forestación genera una erosión menor y por lo tanto menores emisiones de CO_2 . Un análisis mas detallado de como afectan estas emisiones en el calentamiento global se realizará más adelante (sección 5.3.2)

Fertilizantes

En la tabla 5.6 se presentan las cantidades de fertilizante a adicionar debido a la cosecha de los rastrojos (por hectárea y por unidad funcional), es decir, la diferencia de requerimiento de fertilizante entre los escenarios donde el rastrojo es cosechado o permanece en el campo. Una vez estimada la necesidad de cada tipo de fertilizante, los impactos que genera la producción de los mismos se determinó a partir de la base de datos de *Ecoinvent V3* [173].

Tabla 5.6: Uso de fertilizantes por cultivo para compensar extracción de nutrientes por cosecha de rastrojos ($kg\ ha^{-1}$ y $g\ MJ^{-1}$).

Fertilizante	RA	RC	RM	RSj	RSr	RT
Urea (46-0-0) ($kg\ ha^{-1}$)	102	20	70	-	62	20
Fosfato de amonio (18-46-0) ($kg\ ha^{-1}$)	17	5,4	14	-	8,5	7,6
Superfosfato triple (0-46-0) ($kg\ ha^{-1}$)	-	-	-	37	-	-
Cloruro de potasio (0-0-60) ($kg\ ha^{-1}$)	401	67	173	53	142	89
Urea (46-0-0) ($g\ MJ^{-1}$)	0,80	0,48	0,62	-	0,66	0,29
Fosfato de amonio (18-46-0) ($g\ MJ^{-1}$)	0,65	0,62	0,60	-	0,43	0,50
Superfosfato triple (0-46-0) ($g\ MJ^{-1}$)	-	-	-	1,2	-	-
Cloruro de potasio (0-0-60) ($g\ MJ^{-1}$)	4,1	2,1	2,0	2,3	2,0	1,6
η_N (%)	55,8	53,7	54,1	-	54,2	54,8

(X-Y-Z) porcentajes máxicos de N, P_2O_5 y K_2O respectivamente.

El rendimiento de la fertilización con nitrógeno, determinado con la ecuación 5.5 también se presenta en la tabla 5.6. Se observa que aproximadamente el 45 % del nitrógeno adicionado con fertilizantes se pierde al ambiente (aire,

suelo y agua) por medio de volatilización, lixiviado, erosión, entre otros, o forma parte de la fracción de rastrojos que permanece en el campo. El 55 % del nitrógeno fertilizado constituye al grano y/o al rastrojo cosechado.

Emisiones directas en la etapa de cultivo

Las emisiones adicionales que se generan en la etapa de cultivo al cosechar los rastrojos y compensar la extracción de nutrientes con fertilizantes se resumen en la tabla 5.7. A partir de estos resultados se observa una clara ventaja del aprovechamiento de rastrojos de soja respecto al resto de rastrojos. Esto se debe a que el cultivo de soja no requiera de fertilización con nitrógeno y consecuentemente sus emisiones son menores, nulas o inclusive negativas debido a que la cosecha de rastrojo reduce las emisiones de N_2O que genera su descomposición en el campo.

Tabla 5.7: Emisiones directas generadas en la etapa de cultivo por unidad funcional.

	Unidades	RA	RC	RM	RSj	RSr	RT
NH_3	mg MJ ⁻¹	152	92	118	0	124	57
NO_2	mg MJ ⁻¹	29	18	22	0	23	11
N_2O	mg MJ ⁻¹	0,6	7,9	4,1	-6,9	4,7	4,7
CO_2	g MJ ⁻¹	1,3	0,7	1,0	0	1,0	0,5
NO_3	g MJ ⁻¹	0	1,1	0,41	0,16	0,49	0,64
PO_4	mg MJ ⁻¹	5	14	8	16	8	9

Combustión

Los requerimientos de combustible (masa seca) para generar una unidad funcional bajo las hipótesis mencionadas anteriormente, así como el rendimiento térmico del sistema (referido al Poder Calorífico Inferior de cada biomasa) y las emisiones al aire se detallan en la tabla 5.8.

Las diferencias de masa de biomasa seca y el rendimiento determinado para cada una varían según la humedad considerada en la combustión así como el poder calorífico de las mismas. De este modo, los rastrojos obtuvieron mejores rendimientos que el chip (por tener menor humedad) pero con consumos de biomasa similares o inclusive superiores al eucalipto (debido a que el PCI del eucalipto es mayor). El RA, por ser la biomasa de menor poder calorífico y con humedad elevada, fue la biomasa de menor rendimiento y mayor masa necesaria

Tabla 5.8: Inventario de combustión para generar un MJ térmico.

	Unidades	ED	RA	RC	RM	RSj	RSr	RT
m_{FS}	$g_{FS}MJ^{-1}$	70	89	70	70	73	73	72
η (PCI)	%	78,9	80,9	84,1	83,0	83,2	82,4	84,1
CO_2	$g MJ^{-1}$	123	128	115	119	120	124	118
H_2O	$g MJ^{-1}$	42	46	36	33	42	36	35
CO	$mg MJ^{-1}$	897	969	821	822	897	884	836
SO_2	$mg MJ^{-1}$	49	99	64	39	51	51	86
NO	$mg MJ^{-1}$	37	189	51	123	177	123	34
HCl	$mg MJ^{-1}$	0	67	66	66	66	66	66
CH_4	$mg MJ^{-1}$	3,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
$NMVOC$	$mg MJ^{-1}$	6,1	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
N_2O	$mg MJ^{-1}$	1,0	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
PM_{10}	$mg MJ^{-1}$	134	134	131	131	133	132	131
$PM_{2,5}$	$mg MJ^{-1}$	12	2,8	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7

para generar una unidad funcional. En cuanto a las emisiones en los humos, se aprecian diferencias en las emisiones de NO y SO_2 , las cuales responden a las diferencias en el contenido de nitrógeno de las biomásas. Se aprecia que el RA y RSj son las biomásas de mayores emisiones de NO (del orden de 5 veces superior al eucalipto). El CO_2 emitido en la combustión se compensa con el capturado en el crecimiento de la planta (ver tabla 3.1). Las emisiones de HCl , CH_4 , N_2O , PM_{10} y $PM_{2,5}$, determinadas a partir de factores de emisión, presentan diferencias entre el eucalipto y los rastrojos proporcionales a las diferencias en los factores de emisión considerados.

Otros

El inventario de etapas del proceso de generación térmica a partir de estas biomásas, incluyendo agroquímicos, empaques, maquinaria agrícola, captura de carbono por las plantas, semillas, transporte, cenizas, electricidad e infraestructura, se sintetizan en el Apéndice 3.

5.3.2. Impactos en punto medio

En la tabla 5.9 se presentan los valores obtenidos para cada factor de caracterización (FC), correspondiente a cada categoría de impacto en punto medio, para la generación de energía térmica a partir de cada una de las fuentes (ras-

trojos y fuentes de referencia). Como categorías de impacto en punto medio relevantes se consideran el cambio climático (GWP: *global warming potential*), la formación de material particulado (PMFP: *Particulate matter formation potentials*), el agotamiento de la capa de ozono (ODP: *ozone depleting potential*), la formación de oxidantes fotoquímicos (*photochemical oxidant formation potential*), la acidificación terrestre (TAP: *terrestrial acidification potential*), la eutrofización de agua (*eutrophication potential*), el uso de la tierra (LOP: *agricultural land occupation potential*) y la escasez de recursos fósiles (FFP: *fossil fuel potential*). Estos son las categorías más frecuentemente utilizadas en ACV de bioenergía [171]. Se desprecian, debido a que su aporte en puntuación única resultó poco significativo, las siguientes categorías de impacto: radiación ionizante, ecotoxicidad terrestre, de agua dulce y agua marina, toxicidad humana (cancerígena y no cancerígena), escasez de recursos minerales y consumo de agua.

Tabla 5.9: Evaluación del impacto por factor de caracterización en punto medio (ReCiPe2016-H).

FC	Unidad	RA	RC	RM	RSj	RSr	RT	Chip	FO	GLP	GN	Matriz
1-GWP	g CO ₂ eq	32,5	26,3	20,3	23,7	22,3	21,1	9,1	95,9	87,4	70,2	49,4
2-PMFP	mg PM2.5 eq	128	74,7	83,2	72,2	90,4	65,6	40,4	172	46,7	18,0	90,9
3-ODP	ug CFC11 eq	28,6	110	64,3	-56	71,6	74,6	14,5	31,4	23	9,17	21,2
4-HOFP	mg NOx eq	369	140	243	317	256	101	82,6	160	96,1	42,5	111
5-EOFP	mg NOx eq	370	141	244	318	257	102	86,0	163	99,9	45,3	115
6-TAP	mg SO2 eq	571	328	389	203	416	261	88,3	543	133	51	265
7-FEP	mg P eq	18,5	13,5	15,5	18,1	9,29	9,09	4,2	2,4	1,95	1,01	3,24
8-MEP	mg N eq	0,78	74,9	27,9	11,1	33,4	44,2	30,1	0,18	0,16	0,18	15,6
9-LOP	cm ² a crop eq	165	479	170	245	274	448	392	10,8	9,62	3,23	118
10-FFP	g oil eq	3,9	2,9	2,7	2,7	3,0	2,4	1,5	28	26	25	14

1-GWP: Global warming potential; 2-PMFP: Particulate matter formation potentials;
3-ODP: Ozone depleting potential; 4-HOFP: Photochemical ozone formation potential: HH;
5-EOFP: Photochemical oxidant formation pot.: Eco.; 6-TAP: Terrestrial acidification potential;
7-FEP: Freshwater eutrophication potential; 8-MEP: Marine eutrophication potential;
9-LOP: Agricultural land occupation potential; 10-FFP: Fossil fuel potential
FO: Fueloil; GLP: Gas Licuado de Petróleo; GN: Gas Natural

Cambio climático

Uno de los aspectos clave para la elección de una fuente de energía sin duda es el potencial de calentamiento global (GWP) o las emisiones de gases de efecto invernadero, los cuales impactan en el cambio climático, siendo este uno de los principales motivos en el incentivo del uso de biomásas respecto a combustibles fósiles. En la figuras 5.3 y 5.4 se presenta el potencial de calen-

tamiento global para la generación de energía térmica en $g_{CO_2,eq}$, discriminado por tipo de emisión y por etapa (o proceso) que las genera.

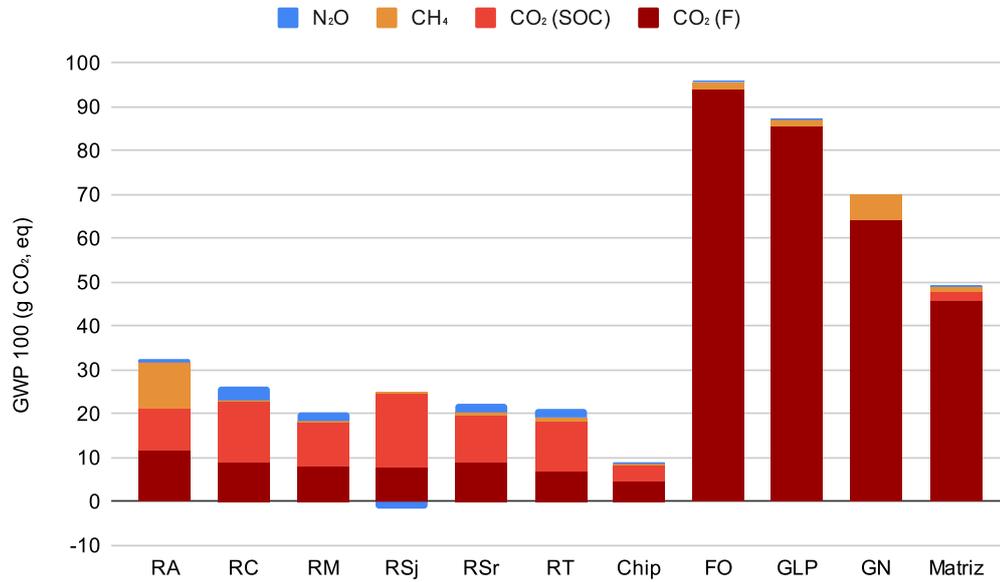


Figura 5.3: Potencial de calentamiento global (GWP100), $g_{CO_2,eq}$.

Para los ciclos de vida de la generación térmica a partir de los rastrojos, las emisiones de $CO_{2,eq}$ se encontraron entre 20 y 33 $g_{CO_2,eq}MJ_T^{-1}$, ordenándose de menor a mayor como: $RM < RT < RSr < RSj < RC < RA$. Con estos resultados, queda a la luz (y cuantificado) que el ciclo de vida del aprovechamiento de biomasa como combustible no es neutro en emisiones de CO_2 . Estas emisiones tienen orígenes bien definidos, donde claramente los procesos agrícolas son los determinantes, según se aprecia en la figura 5.4.

En primer lugar, según su peso relativo, se encuentran las emisiones de $CO_2(SOC)$, las cuales representan entre 29 y 70% de las totales (9,5 a 16 $g_{CO_2}MJ_T^{-1}$), ver figura 5.3. Estas emisiones se deben al uso de la tierra y en consecuencia a la pérdida de carbono orgánico del suelo (respecto a la referencia) al retirar los rastrojos. Estos resultados concuerdan con análisis realizados por otros autores [19, 107], quienes hacen énfasis en que las pérdidas de SOC son responsables por las principales emisiones de GEI en el aprovechamiento de rastrojos. Las pérdidas de SOC respecto a la referencia (donde los rastrojos quedan en el campo) tiene dos componentes. El primero, la reducción de carbono secuestrado, determinado con la ecuación 5.1. Esta pérdida de SOC contabiliza el carbono no secuestrado en el suelo debido a la extracción

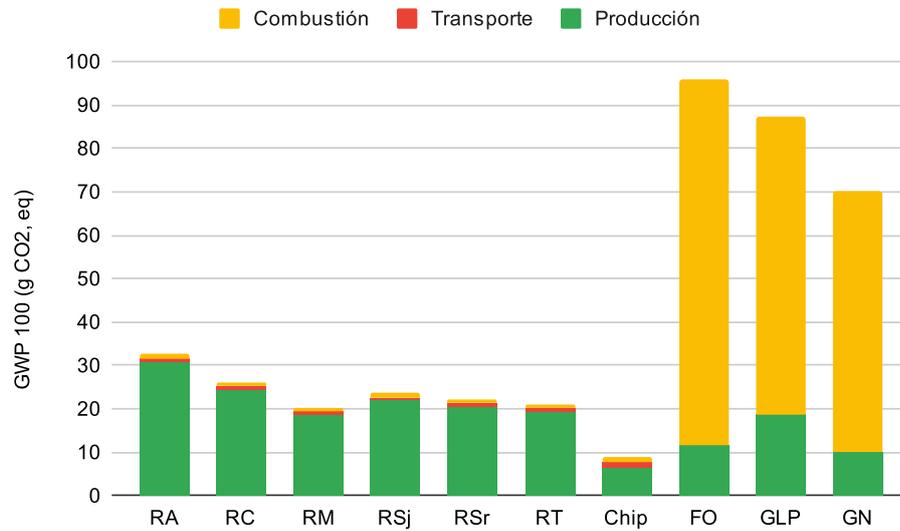


Figura 5.4: Potencial de calentamiento global (GWP100) discriminado por las etapas del proceso, $gCO_{2,eq}$.

de rastrojos. Nótese que esta pérdida (o sus emisiones de CO_2 asociadas) no se deben a la reducción de la cantidad de SOC respecto a la condición anterior al cultivo. En el cálculo se realizó estimando que el 5 % (en masa) del rastrojo que es dejado en el suelo genera humus (coeficiente isohúmico). Este porcentaje depende del rastrojo en cuestión y de condiciones locales, por lo tanto puede variar entre las diferentes alternativas estudiadas. Debido a que se consideró un porcentaje constante para todos los rastrojos, por unidad de masa de rastrojo seco retirado del campo las emisiones CO_2 asociadas a esta pérdida potencial de SOC son de $106 \text{ g}_{CO_{2,eq}} \text{ kg}_{Rastrojo}^{-1}$, constante para todos los rastrojos. En segundo lugar, se estimó una pérdida de SOC debido al aumento de erosión (principalmente hídrica), la cual se ve acentuada al reducir la cobertura del suelo. La pérdida de suelo por erosión es altamente dependiente de las condiciones locales (precipitaciones, pendiente del terreno, etc.) así como la gestión agrícola (plan de manejo del suelo). Por lo tanto, la estimación realizada de pérdida de SOC y sus emisiones de CO_2 asociadas presentan gran incertidumbre. Independientemente de la incertidumbre que presenta dicha estimación, el peso relativo de estas emisiones es muy significativo. Estas pérdidas, principalmente las relacionadas con la erosión, son especialmente críticas en el caso de los rastrojos de soja, debido a la cantidad estimada de rastrojo que es dejado en el campo y la velocidad de degradación de los mismo. Además, el peso

relativo de la erosión en el aprovechamiento de rastrojos de soja es mayor debido a que la cantidad de rastrojo aprovechado es la menor (por unidad de superficie) y la erosión fue estimada igual para todos los cultivos (por unidad de superficie). Según Monteleone et al. [20] es posible retirar una fracción de los rastrojos sin reducir el SOC si se aplica una gestión agrícola adecuada con rotación de cultivos y minimizando el laboreo. En el otro extremo, algunos autores o las propias Directivas Europeas no consideran este impacto para el ACV de rastrojos [26].

En segundo lugar se encuentran las emisiones de CO_2 fósil (CO_2 (F) en la figura 5.3), con valores entre 7,2 y 12 $g_{CO_2}MJ_T^{-1}$, representando entre 33 y 41 % del total de emisiones de GEI de cada ciclo de vida. El origen de estas emisiones es más diverso, aunque casi exclusivamente relacionadas con la etapa agrícola. Por un lado se encuentran las emisiones relacionadas con la maquinaria agrícola, las cuales no superaron 3,2 $g_{CO_2, fosil}MJ_T^{-1}$, donde los procesos de mayor relevancia son el acondicionamiento del rastrojo para su cosecha (*mower conditioner*) y el enfardado de los mismos. Los rastrojos de maíz son los que presentan menores emisiones de maquinaria debido a que su relación entre la maquinaria requerida y la producción de rastrojo cosechable es la más baja. La producción de fertilizantes y agroquímicos es la principal fuente de emisiones de CO_2 fósil en la etapa agrícola, entre 2,4 y 5,5 $g_{CO_2, fosil}MJ_T^{-1}$. La aplicación de Urea como fertilizante genera emisiones de CO_2 en el campo, la cual se encontró entre 0,5 y 1,3 $g_{CO_2, fosil}MJ_T^{-1}$ (ver tabla 5.7). Las emisiones de GEI generadas por el transporte presentaron un peso relativo (a las emisiones totales de GEI) bajo, con pocas variaciones entre los distintos rastrojos, entre 0,7 y 1,0 $g_{CO_2, fosil}MJ_T^{-1}$ dependiendo principalmente de la humedad considerada para los fardos y la masa necesaria para generar una unidad funcional. Dentro de las tres etapas de transporte contempladas (fardos dentro del campo, desde el campo hasta la industria y las cenizas desde la industria hasta su disposición final) aproximadamente dos tercios corresponden al transporte de fardos desde el campo hasta la industria (50 km).

Dentro de las emisiones de GEI también son relevantes las de N_2O , el cual es considerado casi 300 veces más nocivo que el CO_2 [187]. Una parte de estas emisiones es generada en la combustión de los rastrojos (aproximadamente 0,4 $g_{CO_2, eq}MJ_T^{-1}$). Otra parte se debe a emisiones en el campo como parte de la dinámica del nitrógeno en el suelo [187], la cual alcanza 2,4 $g_{CO_2, eq}MJ_T^{-1}$ en RC. Estas emisiones se ven reducidas al retirar los rastrojos del suelo (debido

a que la descomposición de los mismos genera emisiones), pero aumenta por uso adicional de fertilizantes para compensar la extracción de nitrógeno. Por tal motivo, comparando el escenario donde los rastrojos son retirados con la referencia donde los rastrojos permanecen en el campo y considerando que el cultivo de soja no requiere de fertilizantes con nitrógeno, el aprovechamiento de sus rastrojos genera una reducción de emisiones de N_2O ($-1,5 \text{ g}_{CO_2,eq} \text{ MJ}_T^{-1}$), la cual se aprecia en la figura 5.3. Según IPCC [187], las emisiones de N_2O generadas por los rastrojos que quedan en el campo y por la fertilización con nitrógeno pueden considerarse iguales (por unidad de masa de nitrógeno) en la metodología de estimación de Nivel 1. No obstante, estas emisiones dependen del clima, contenido de carbono orgánico del suelo, textura del suelo, drenaje y pH del suelo [187]. Por lo tanto, en caso de adicionarse nitrógeno con fertilizantes para compensar únicamente el nitrógeno extraído al cosechar los rastrojos, las emisiones de N_2O serían iguales al escenario de referencia (rastrojos dejados en el campo). El hecho de que las emisiones de N_2O sean positivas se debe a las ineficiencias en la fertilización, siendo necesario adicionar más nitrógeno con fertilizantes del estrictamente requerido por la planta en su crecimiento. En un extremo se encuentran los RC ($3,0 \text{ g}_{CO_2,eq} \text{ MJ}_T^{-1}$), con las mayores emisiones de N_2O debido a que la proporción de fertilizante a adicionar por kilogramo de rastrojo aprovechable es mayor que para el resto. Por el contrario, debido a que no se consideró erosión para el cultivo de arroz, las pérdidas de nitrógeno por unidad de masa aprovechable es menor y por lo tanto sus emisiones también son menores (RA: $0,7 \text{ g}_{CO_2,eq} \text{ MJ}_T^{-1}$). Otros procesos como la producción de fertilizantes y la generación de semillas también presentan emisiones de N_2O pero sensiblemente inferiores a las anteriores.

Para el RA se aprecia una componente muy importante de emisiones de metano ($11 \text{ g}_{CO_2,eq} \text{ MJ}_T^{-1}$), ampliamente superior al resto de las biomásas e inclusive al propio gas natural. La fuente principal de estas emisiones es la descomposición anaeróbica debido en la etapa de cultivo, donde el 10,7% se le asignaron a los rastrojos debido al criterio económico. Para el resto de los rastrojos, quienes presentan emisiones de metano con GWP entre 0,5 y $0,6 \text{ g}_{CO_2,eq} \text{ MJ}_T^{-1}$, los procesos principales que generan estas emisiones son los de producción de fertilizantes.

Una vez analizada la fuente de cada emisión de GEI, se desprende que RM es la biomasa que genera menos emisiones ($20,3 \text{ g}_{CO_2,eq} \text{ MJ}_T^{-1}$) debido a que su producción de rastrojos cosechable por unidad de superficie es elevada

(lo cual reduce los impactos de la maquinaria y la erosión) sumado a que su poder calorífico es elevado y por lo tanto se requiere menos masa por unidad funcional (ver tabla 5.8).

Comparado con los cuatro energéticos tradicionalmente utilizados como combustible en el sector industrial, se aprecia que el aprovechamiento de rastrojos genera menores emisiones de GEI que los combustibles fósiles (rastrojos entre 20,3 y 32,5 $g_{CO_2,eq}MJ_T^{-1}$, Fueloil 96, Propano 87 y GN 70 $g_{CO_2,eq}MJ_T^{-1}$) pero mayores que el chip de madera (9,1 $g_{CO_2,eq}MJ_T^{-1}$). Cuantificando el peso relativo de cada una de estas fuentes de energía en la matriz energética (térmica) del sector industrial del Uruguay, las emisiones para genera 1 MJ_T son de 49 $g_{CO_2,eq}$.

Se observa que las emisiones totales de GEI de la generación a partir de la combustión de chip es menor (o aproximadamente del mismo orden de magnitud) que las emisiones de CO_2 fósil o CO_2 por pérdida de SOC de cualquiera de los rastrojos, e inclusive menores que las emisiones de metano del aprovechamiento de rastrojos de arroz (ver figura 5.3). Las diferencias entre las emisiones de los ACV de los rastrojos y el chip de madera se deben principalmente a que los procesos de forestación y producción de chip generan menores emisiones de CO_2 fósil y menores pérdidas de carbono orgánico del suelo por kilogramo de biomasa. Según se aprecia en la figura 5.4, la etapa de transporte es más significativa en el ciclo de vida del chip que para los rastrojos. Esto se debe a que se consideró una humedad mayor para el chip (y por tanto la necesidad de transportar más masa), así como una distancia mayor entre la producción del chip y la industria donde se utiliza como combustible (75 km). Nótese que los procesos de producción de chip (etapa forestal) empleados en el análisis fueron creados a partir de procesos existentes en la base de datos de *Ecoinvent V3* [173]. Otros estudios de generación térmica a partir de leña (o chip) han determinado emisiones de 5 a 20 $g_{CO_2,eq}MJ_T^{-1}$ [13], 15 a 90 $g_{CO_2,eq}MJ_T^{-1}$ [197]. Por lo tanto, considerando que los resultados pueden presentar gran variabilidad, el análisis y la comparación entre rastrojos y biomásas tradicionales puede mejorarse ajustando más detalladamente el inventario de la forestación y producción de chips de eucalipto en el contexto local.

Las emisiones de GEI generadas en la producción de energía térmica a partir de cualquiera de los rastrojos analizados son inferiores al de la matriz energética del sector industrial. Por lo tanto, si bien no hay una aparente mejora en sustituir eucalipto por rastrojo, en caso de que nuevos requerimientos

térmicos, pensados para satisfacerse con fuentes fósiles, se adapten a uso de rastrojos bajaría el impacto de la matriz, más aun si se sustituyen consumos actuales de combustibles fósiles por rastrojos.

Formación de material particulado

La contaminación del aire con aerosoles puede afectar sustancialmente a la salud humana. Estos aerosoles se clasifican como primarios y secundarios. Los primarios refieren a material particulado menor a $2,5 \mu\text{m}$, quienes pueden alcanzar la parte superior de las vías respiratorias y pulmones. Los aerosoles secundarios se forman en el aire a partir de emisiones de SO_2 , NH_3 y NO_X [196]. Por lo tanto, dentro de los impactos de punto medio se cuantifica el potencial de formación de material particulado (PMFP por sus siglas en inglés) en términos de $\text{mg } PM_{2.5}, eq$.

Según los resultados obtenidos (tabla 5.9 y figura 5.5), la generación térmica a partir de gas natural es la menos severa ($18 \text{ mg } PM_{2.5}, eq \text{ MJ}_T^{-1}$), seguidos por el chip de madera y el propano (40 y $47 \text{ mg } PM_{2.5}, eq \text{ MJ}_T^{-1}$ respectivamente), mientras que el fueloil es de mayores emisiones con potencial de formación de material particulado ($173 \text{ mg } PM_{2.5}, eq \text{ MJ}_T^{-1}$) de todos los combustibles analizados. Los rastrojos, presentaron un potencial de formación entre 66 y $128 \text{ mg } PM_{2.5}, eq \text{ MJ}_T^{-1}$, donde el ciclo de vida del aprovechamiento de RT fue el de menos emisiones, mientras que el de RA es el de mayores emisiones. Según este factor de caracterización, el impacto asociado a las emisiones generadas por los ciclos de vida de RC, RSj, RSr y RT son similares a los generados por la matriz energética (térmica) industrial (ver gráficos de la figura 5.5). El hecho de que las emisiones de SO_2 , NH_3 y NO_X presenten pesos relativos similares (e inclusive superiores) al del propio material particulado en el PMFP es coherente con resultados observados en la bibliografía para biomasa similares [43].

En generación térmica a partir de chip de madera, las emisiones de PMFP se generan principalmente en la combustión del mismo, donde las emisiones de NO , SO_2 y $PM_{2.5}$ presentaron un peso relativo importante. Para el caso del fueloil, las principales emisiones se generan también en la combustión, donde SO_2 es la emisión ampliamente mayoritaria. En los ciclos de vida de los rastrojos, el peso relativo entre las etapas agrícolas (producción de la figura 5.5b) y combustión son más equitativas. El rastrojo de soja se distingue del resto

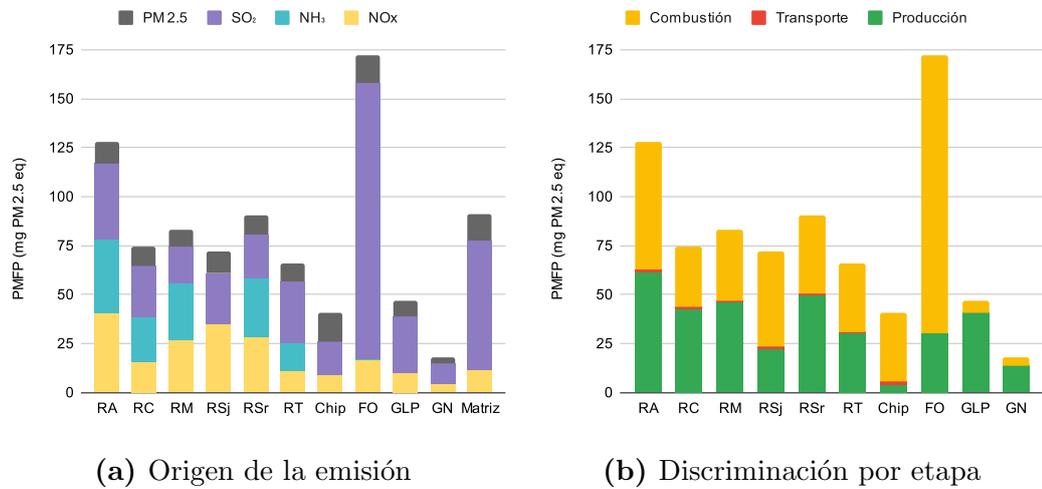


Figura 5.5: Potencial de formación de material particulado (PMFP)

(ver figura 5.5a) por no generar emisiones de NH_3 debido a que no requerir fertilización con Urea (o sustituto), pero con mayores emisiones de NO en la combustión por contener mayor cantidad de nitrógeno. Para el resto de los rastrojos, las emisiones de NH_3 , debido a la volatilización parcial del fertilizante en su aplicación, presentan una relevancia importante. Por otro lado, se aprecian menores emisiones de NO en la combustión comparado con el RSj debido a que el contenido de nitrógeno de este últimos es elevado. Para todos los rastrojos también son relevantes las emisiones de SO_2 y $PM_{2.5}$.

En los combustibles gaseosos, las emisiones de $PM_{2.5, eq}$ de la explotación y producción de los mismos es mayor a la generada en la combustión.

Agotamiento de la capa de ozono

Los daños en la capa de ozono aumentan la radiación ultravioleta lo cual en última instancia afecta la salud humana. Estos daños o agotamiento de la capa de ozono se cuantifican a nivel de punto medio como el potencial de agotamiento del ozono (ODP por sus siglas en inglés) de una sustancia comparada con CFC-11. Según se observa en los gráficos de la figura 5.6, las emisiones generadas que afectan la capa de ozono en los ciclos de vida de las biomásas son casi exclusivamente N_2O . Este es generado en la etapa agrícola y en la combustión de las biomásas, siendo más relevantes las emisiones directas en el campo. En la combustión, según fue estimado con los factores de emisión (tabla 5.3) todos los rastrojos generan emisiones muy similares entre

sí ($15 \mu\text{g } CFC_{11}$, eq.). En la etapa agrícola se observan grandes diferencias entre los rastrojos, las cuales se deben a las diferencias en los requerimientos de fertilización para compensar la extracción de nutrientes al retirar los rastrojos y otras pérdidas derivadas de la explotación como por ejemplo el aumento de la erosión (ver tabla 5.7). Para el caso particular del aprovechamiento de rastrojos de soja, el hecho de retirar los rastrojo y no requerir fertilización con nitrógeno resulta en una disminución de estas emisiones. De este modo, los rastrojos de cebada son los de mayor impacto. Por otro lado, para el caso de RA, donde se despreció la erosión, las emisiones de N_2O son mínimas comparado con otros rastrojos.

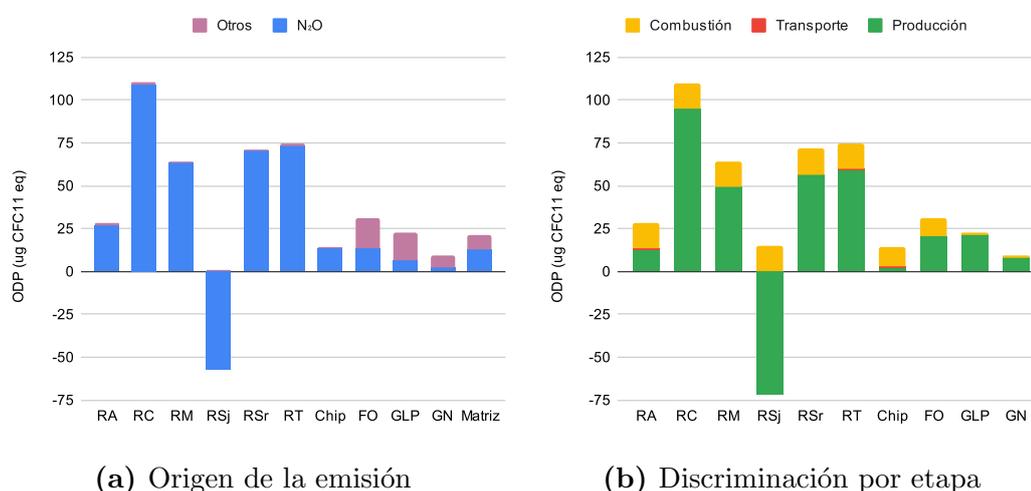


Figura 5.6: Potencial de agotamiento de la capa de ozono (ODP)

Formación de oxidantes fotoquímicos

Las emisiones de NO_X y compuestos orgánicos volátiles no metano (NM-VOC) pueden formar ozono por medio de reacciones fotoquímicas. El ozono es peligroso para la salud humana porque puede inflamar las vías respiratorias y dañar los pulmones [196]. El potencial de formación de oxidantes fotoquímicos, con influencia tanto en la salud humana (HOFP) como en el ecosistema (EOFP), se cuantifica como $\text{mg } NO_X, eq$. Los resultados obtenidos para esta categoría de impacto son mayores en el aprovechamiento de los rastrojos que en uso chip de madera, y para algunos de ellos (RA, RM, RSj y RSr) inclusive mayor que en la utilización de combustibles fósiles según se observa en la tabla 5.9 y en los gráficos de la figura 5.7. El hecho de que las emisiones

de los ciclos de vida de los rastrojos sea mayor radica principalmente en las emisiones de NO generadas en la combustión (ver figura 5.7b), donde se estimó que el 12,2% del nitrógeno que forma parte de las biomazas es emitido en forma de NO , despreciándose los mecanismos de formación dependientes de las temperaturas máximas alcanzadas [15, 189]. Por lo tanto, cuanto mayor es el contenido de nitrógeno en el combustible mayores son las emisiones de óxidos de nitrógeno y consecuentemente mayor es el potencial de formación de oxidantes fotoquímicos. De este modo, los rastrojos de arroz y soja son las biomazas de mayor impacto. Luego se encuentran RSr y RM. Por último, debido a su bajo contenido de nitrógeno, se ubican RC y RT, ambos con impactos menores que el fueloil.

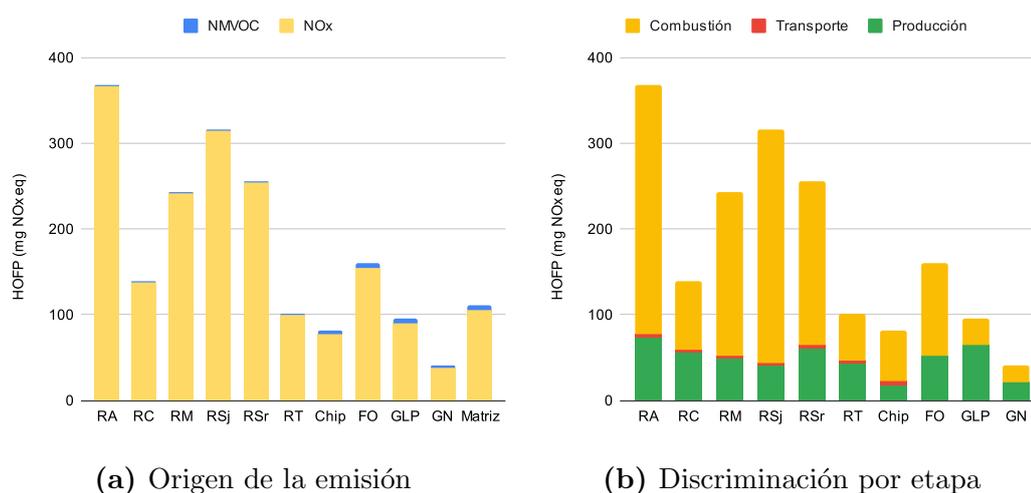


Figura 5.7: Potencial de formación de oxidantes fotoquímicos (HOFP y EOFP).

También se observan aportes significativos debido al uso de fertilizantes y a la maquinaria agrícola, generando entre 40 y 73 mg NO_X, eq . Las emisiones generadas por la etapa de transporte de los fardos no es significativa (3 a 4 mg NO_X, eq).

Respecto a la generación térmica a partir de chip de madera, se observa también que las emisiones de NO_X se deben principalmente a la combustión de la biomasa. En la combustión de chip también se identifican mayores emisiones de compuestos orgánicos volátiles sin metano ($NMVOC$) que en los rastrojos. Esta diferencia se debe a los factores de emisión empleados para el cálculo [188].

Acidificación terrestre

Para cada especie vegetal existe una acidez optima del suelo para su crecimiento. Si esta acidez cambia se ve afectado negativamente el ecosistema. Las emisiones atmosféricas que causan mayor acidificación del suelo son NO_X , NH_3 y SO_2 [196], cuantificándose el potencial de acidificación terrestre (TAP por sus siglas en inglés) como $mg\ SO_2, eq$ [166]. Según se aprecia en los gráficos de la figura 5.8, los ciclos de vida de los rastrojos alcanzan niveles elevados de TAP, siendo estos comparables al fueloil para algunos rastrojos y todos muy superiores a los determinados para el chip y los combustibles gaseosos. Los rastrojos de forma creciente en potencial de acidificación se ordenan como: $RSj < RT < RC < RM < RSr < RA$. Las fuentes de estas emisiones, para los rastrojos de cultivos cerealeros, se deben en primer lugar (superando el 50%) a la volatilización parcial de los fertilizantes generando emisiones de NH_3 (entre 200 y 310 $mg\ SO_2, eq$). Por lo tanto, debido a que el cultivo de soja no requiere de fertilizar con nitrógeno, el potencial de acidificación del aprovechamiento de sus rastrojos es el menor. En segundo lugar, las emisiones de SO_2 generadas en la combustión de los rastrojos y emisiones generadas en la producción de fertilizantes. En tercer lugar, emisiones de NO_X , las cuales se generan en la aplicación de fertilizantes y en la combustión de los rastrojos. Giuntoli et al. [43] obtuvieron resultados similares respecto al potencial de acidificación terrestre del uso de rastrojos de trigo, con diferencias notorias (respecto a este trabajo) de emisiones de amoníaco debido a el modelado de las mismas en la etapa agrícola.

Para el caso del chip y fueloil, las emisiones se generan principalmente en la combustión, mientras que para los combustibles gaseosos la etapa de explotación y producción es más relevante. Nótese que el uso de rastrojos como combustible (con excepción de RSj) tiene un potencial de acidificación de la tierra mayor al de la actual matriz energética (térmica) industrial. El cultivo de soja, al no requerir fertilización con nitrógeno no genera emisiones de NH_3 , razón por la cual su impacto en la acidificación terrestre es menor.

Eutrofización de agua dulce y marina

El impacto en eutrofización refiere a pérdidas en la calidad del agua, la cual se genera por emisiones de nutrientes, y se divide en dos categorías. Por un lado el potencial de eutrofización de agua dulce (FEP, por sus siglas en inglés)

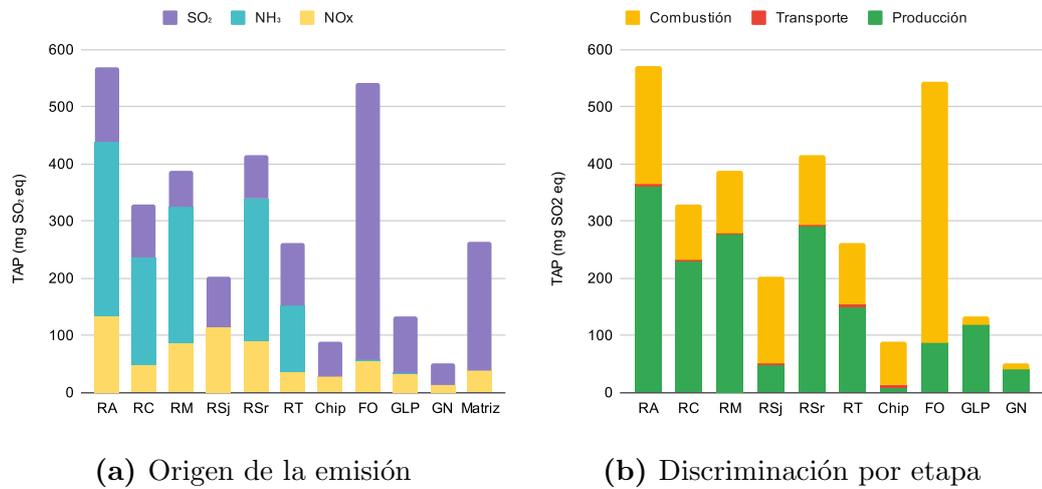


Figura 5.8: Potencial de acidificación terrestre (TAP).

cuantificado en $g P, eq$ y el potencial de eutrofización de agua marina (MEP, por sus siglas en inglés) cuantificado en $g N, eq$ [166]. Los resultados de ambos factores de caracterización se representan en los gráficos de la figura 5.9 y en la tabla 5.9.

Para los rastrojos se distinguen dos emisiones predominantes (fosfato y fósforo) que afectan el agua dulce, cuyos orígenes son bien diferenciados. El fosfato es emitido en la etapa agrícola y fue estimado en el lixiviado de fertilizantes y la erosión hídrica del suelo. El fósforo inventariado es emitido al suelo en la disposición final de las cenizas, el cual depende de la cantidad y composición de las cenizas. Estos resultados concuerdan tanto en origen de emisión como en etapa donde son generados con los resultados obtenidos por Giuntoli et al. [43].

Respecto al potencial de eutrofización de agua marina, las emisiones son generadas exclusivamente en la etapa agrícola y se deben al lixiviado de fertilizantes, rastrojos y a la erosión del suelo. En el caso de los rastrojos de soja, al cosechar los mismos disminuye la cantidad de nitrógeno lixiviado en forma de nitrato, el cual no es compensado por aumento de fertilizantes a base de nitrógeno. Los ciclos de vida del rastrojo de arroz fueron considerados sin erosión, razón por la cual sus emisiones de nitrato también son menores.

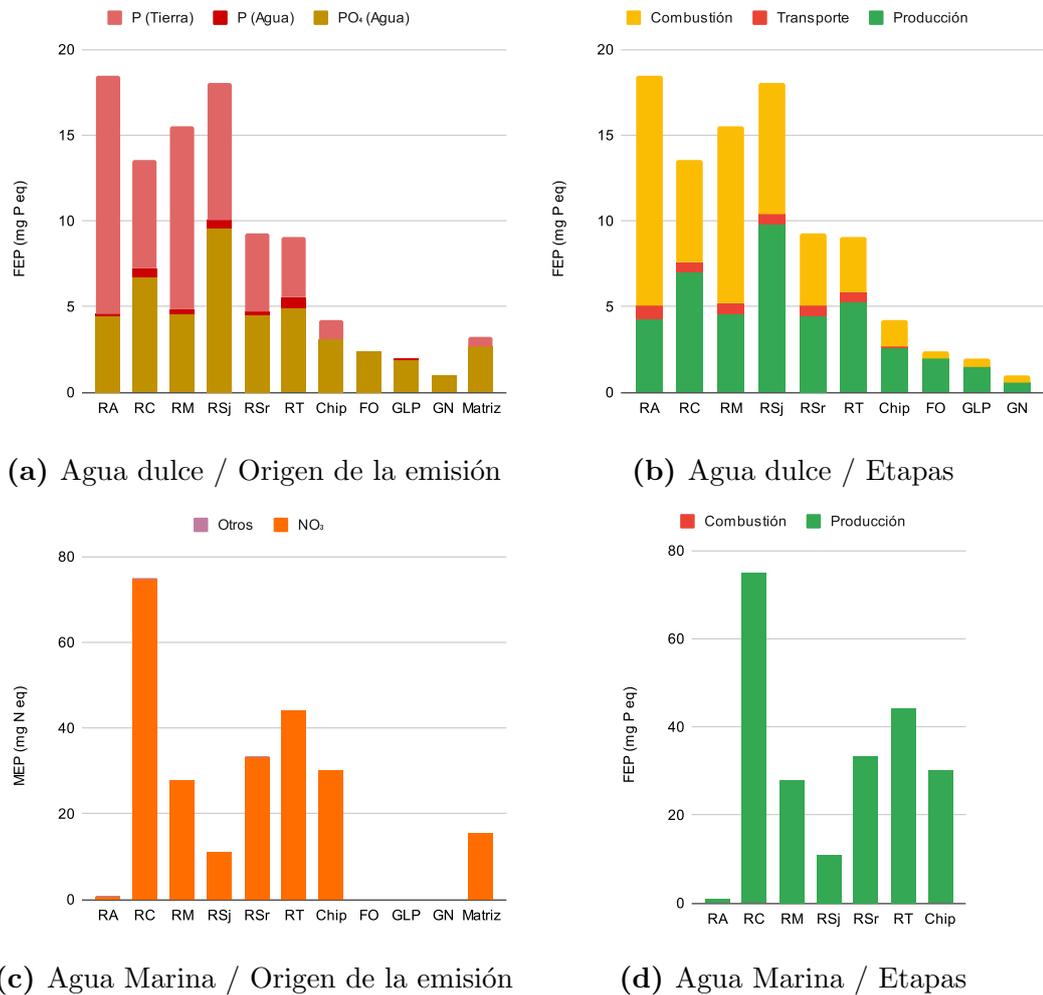


Figura 5.9: Potencial de eutrofización de agua dulce y marina (FEP y MEP)

Uso de la tierra

La categoría de impacto del uso de la tierra refiere a la pérdida relativa de especies causadas por cada uso específico de la tierra, como por ejemplo agricultura, forestación, etc [166], donde el factor de caracterización para este impacto se cuantifica en superficie equivalente de cultivo agrícola. Se pueden distinguir tres etapas en el uso de la tierra. Primero una transformación de la cobertura natural y acondicionamiento para el nuevo uso, luego un período de ocupación donde se utiliza la tierra para determinado fin, y por último un período de recuperación del suelo a un estado similar al original [196].

Si bien los rastrojos son un subproducto del cultivo de grano, el impacto por la ocupación de la tierra asignada a estas biomásas es similar, o inclusive superior, al impacto por la ocupación de la tierra necesaria para la forestación

de eucalipto (ver tabla 5.9). Para los rastrojos, la ocupación del terreno depende de dos factores determinantes. En primer lugar, el rendimiento del cada cultivo (y por ende el rendimiento de rastrojo cosechable). En segundo lugar el valor económico de cada grano y por lo tanto de la asignación de ocupación de terreno a los rastrojos utilizando el criterio económico. Para el caso del chip, la estimación de ocupación de terreno se realizó a partir de la productividad y tiempo de rotación típica de eucalipto en Uruguay. Sumado a esto, la cantidad de biomasa necesaria para generar una unidad funcional es levemente diferente, variando principalmente debido a su poder calorífico y la humedad considerada. De este modo, se estimó que los rastrojos requieren una ocupación entre 123 y 282 $\text{cm}^2\text{año}$ de superficie de cultivo, mientras que para el chip es necesaria una ocupación de 460 $\text{cm}^2\text{año}$ de superficie forestal (ver tabla 5.5). A pesar de que la superficie ocupada por el ciclo de vida de los chip es mayor a la de los rastrojos, la ponderación considerada por metodología ReCiPe 2016-H [196], diferenciando entre tipos de terreno ocupado, determina que el factor de caracterización del potencial de ocupación de la tierra del chip sea menor al de algunos rastrojos (RC y RT, ver tabla 5.9). Esta metodología considera mayores pérdidas de especies y mayores tiempos de recuperación del terreno cuando el mismo es utilizado para agricultura que para forestación [196]. Los rastrojos se ordenan de mayor a menor según LOP como: RC, RT, RSr, RSj, RM y RA. En la tabla 5.9 también se aprecia que el potencial de ocupación de la tierra de los combustibles fósiles es claramente inferior a de las biomásas.

Escasez de recursos fósiles

El agotamiento de combustibles fósiles, cuantificado como gramos de petróleo equivalente, para los rastrojos es aproximadamente entre 7 y 10 veces menor que para el fueloil. Los consumos de combustibles fósiles en los ciclos de vida de los rastrojos se relacionan con la etapa agrícola principalmente (debido a la maquinaria y a la producción de fertilizantes) y una fracción reducida debido al transporte de los fardos (ver gráficos de la figura 5.10). Como se verá más adelante, el consumo de recursos fósiles no es el impacto principal en puntuación única, siendo totalmente marginal en el aprovechamiento de rastrojos y poco significativo en la generación térmica a partir de fósiles (en comparación con los impactos sobre la salud humana).

Estos resultados de impactos en punto medio muestran que si bien las emi-

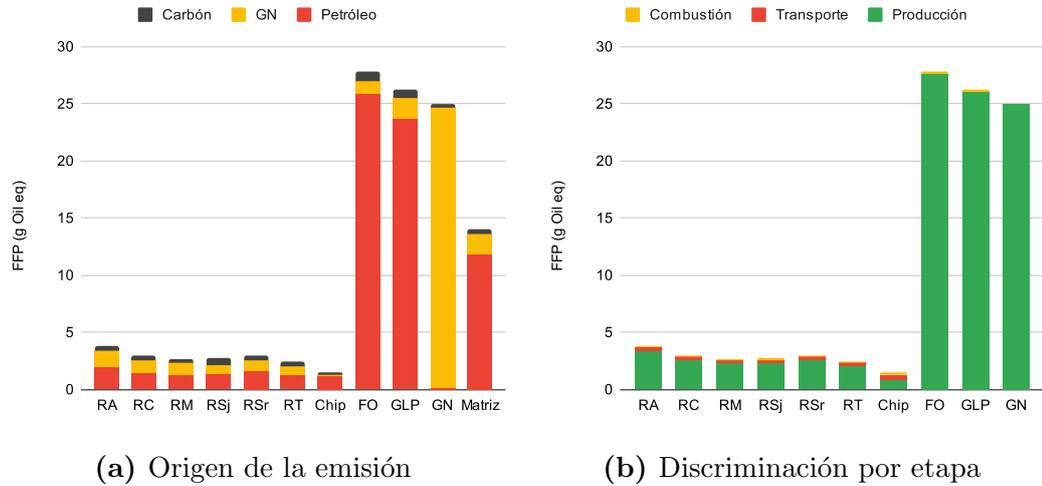


Figura 5.10: Potencial de combustibles fósiles (FFP).

siones de GEI del aprovechamiento de rastrojos como combustible es inferior al de los combustibles fósiles, también generan otros impactos ambientales (principalmente por la erosión y uso de fertilizantes, así como emisiones en la combustión), los cuales en algunos casos son superiores a los generados por el uso de combustibles fósiles. Por tal motivo y con la finalidad de unificar (o ponderar) los impactos de las diferentes categorías, a continuación se analizan los impactos en punto final.

5.3.3. Impactos en punto final

Los impactos en punto final, divididos en tres categorías correspondientes a tres áreas de protección (salud humana, ecosistema y recursos), se presentan en la tabla 5.10.

Tabla 5.10: Evaluación del impacto por factor de caracterización en punto final (ReCiPe2016-H).

Categoría de daño	Unidad	RA	RC	RM	RSj	RSr	RT	Chip	FO	GLP	GN	Matriz
Salud Humana	DALY x 10 ⁻⁹	118	77	76	74	83	66	36	203	113	78	106
Ecosistema	Especies-año x 10 ⁻¹²	426	600	336	383	437	535	470	421	297	217	319
Recursos	USD2013 x 10 ⁻³	1,467	1,11	1,01	1,0	1,1	0,9	0,6	12,3	11,6	8,9	6,1

Salud humana

Los impactos en la salud humana, representados en la figura 5.11, son generados por una gran variedad de emisiones, las cuales dependen del combustible

analizado.

Para el caso de los combustibles fósiles tomados como referencia, se aprecia que los impactos en la salud humana se deben principalmente a las emisiones de CO_2 (fósil), así como las emisiones de SO_2 para el fueloil. En una proporción menor también se identifica la influencia de emisiones de NO_X y CH_4 . Las emisiones de GEI, y por ende el cambio climático, afectan la salud humana dado que aumenta el riesgo de enfermedades (malnutrición) e inundaciones [166, 196]. En el ciclo de vida de la generación térmica a partir de chip de madera, los impactos se dividen entre las emisiones de SO_2 , $PM_{2.5}$, NO_X y CO_2 (fósil y por cambios en el uso de la tierra). Las emisiones de SO_2 , $PM_{2.5}$ y una fracción importante de NO_X son generadas en la combustión del chip, mientras que las emisiones de CO_2 corresponden a la etapa agrícola principalmente, con un pequeño aporte debido al transporte según se explicó en la sección anterior. La generación térmica a partir de chip de madera es la alternativa que presentará menores impactos en la salud humana dentro de las analizadas.

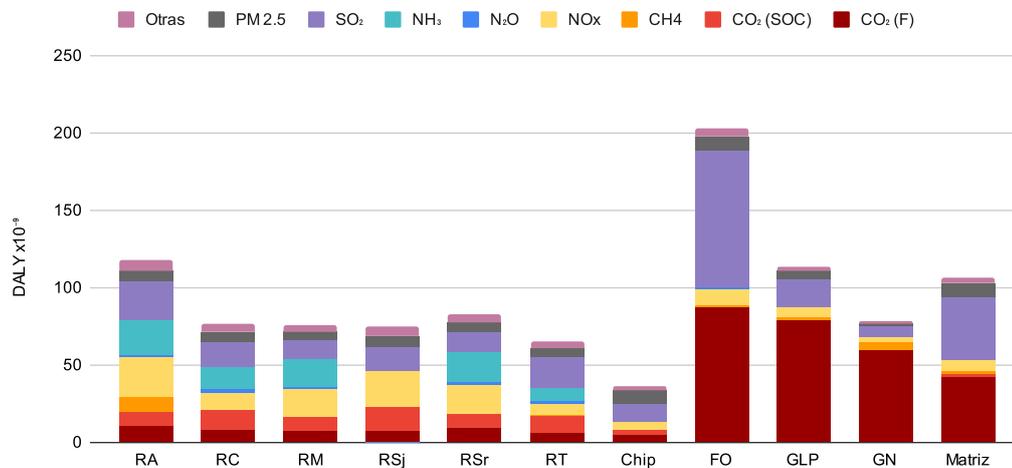


Figura 5.11: Impacto en la salud humana, $DALY \times 10^{-9}$ (ReCiPe2016-H).

Los ciclos de vida de los rastrojos, presentaron impactos en la salud humana entre 66 y $118 \times 10^{-9} DALY$ (disability adjusted life years)¹, donde RT fue el de menor incidencia y RA el de mayor, ordenándose de menor a mayor como: RT, RSj, RM, RC, RSr y RA. Para los rastrojos, las emisiones de mayor peso relativo son SO_2 , NO_X , CO_2 (fósil y debido a la pérdida de SOC) y NH_3 (a

¹DALY representa los años que se pierden o que una persona queda discapacitada debido a una enfermedad o accidente [166]

excepción de RSj). En menor medida se aprecian emisiones de $PM_{2.5}$. Para el caso puntal de los rastrojos de arroz también son significativas las emisiones de CH_4 generadas en la etapa de cultivo.

Ecosistema

Los daños en el ecosistema prestan una gran diferencia en el tipo de emisiones que los origina entre la generación de calor a partir de combustibles fósiles o biomásas (ver figura 5.12). Para los fósiles las emisiones de CO_2 (y el consecuente aumento de temperatura por el cambio climático) son el principal contribuyente a impactos en el ecosistema, seguidos por las emisiones de SO_2 .

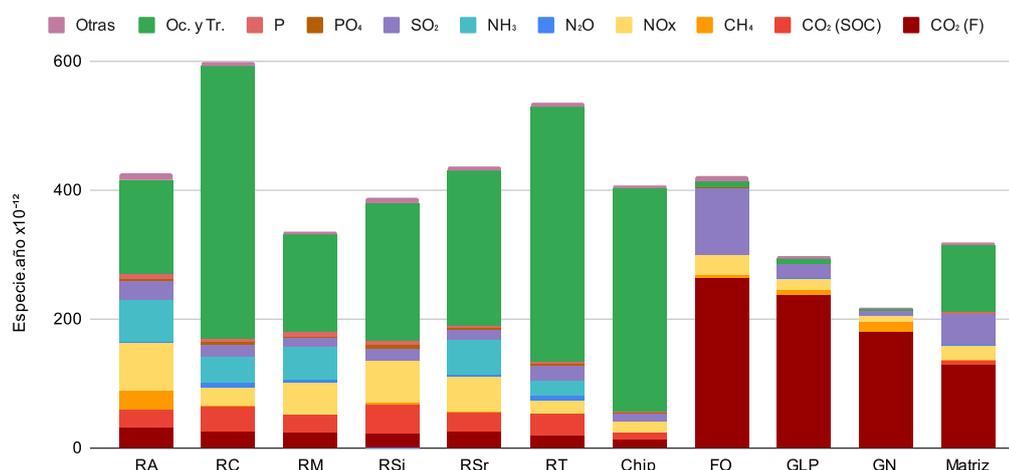


Figura 5.12: Impactos en el ecosistema (ReCiPe2016-H).

Para el caso de las biomásas, el mayor impacto en el ecosistema se debe a la ocupación y transformación de la tierra. Esta ocupación, en los ciclos de vida de los rastrojos se debe a la propia ocupación del cultivo y por la generación de semillas (ambas afectadas por el criterio de asignación económica de impactos). En el caso del eucalipto, son relevantes la ocupación de la tierra (190×10^{-12} especies·año) y la transformación (150×10^{-12} especies·año) debido a la necesidad de transformar una pastura natural en una superficie forestada, siendo la combinación de estos el principal impacto sobre el ecosistema del ciclo de vida del eucalipto. En un segundo escalón, según su peso relativo, se encuentran las emisiones también generadas en la etapa de cultivo, como CO_2 (principalmente por la pérdida de SOC), NO_x , NH_3 (generado en la aplicación de fertilizantes de nitrógeno), así como emisiones de la combustión (NO_x y

SO_2).

Recursos

Los recursos consumidos en los ciclos de vida analizados corresponden a petróleo y gas natural con un claro y esperable ahorro en el consumo de recursos entre la generación de calor a partir de las biomazas (fuente renovable) comparado con las fuentes fósiles (ver figura 5.13). Como fue mencionado anteriormente, el consumo de petróleo y gas natural en los procesos de aprovechamiento de rastrojos se da en las etapas de transporte, uso de maquinaria agrícola y en la producción de fertilizantes.

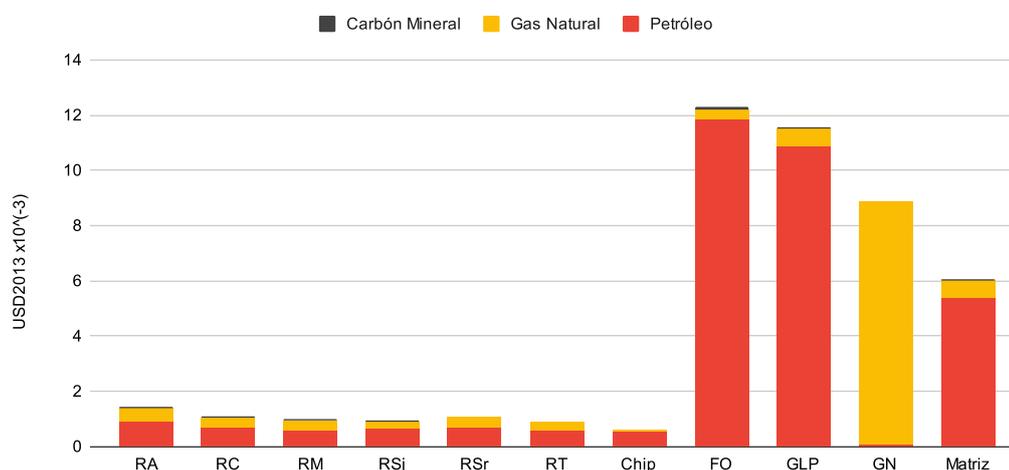


Figura 5.13: Impactos en los recursos (ReCiPe2016-H).

Puntuación única en punto final

Ponderando los impactos en la salud humana, ecosistema y recursos según la metodología de ReCiPe 2016-H [196], se obtienen los impactos en punto final como puntuación única representados en la figura 5.14. Según se observa en dicho gráfico, para todos los procesos de generación de calor a partir de combustión considerados, el impacto de mayor relevancia ocurre sobre la salud humana, en segundo lugar los daños al ecosistema y por último (casi despreciable para las biomazas) el consumo de recursos. Comparando entre los diferentes combustibles se aprecia que el fueloil es el que genera mayor impacto total. Los combustibles gaseosos presentan una ventaja clara sobre el uso de fueloil, especialmente el gas natural. Entre las biomazas, la ventaja del chip de

madera es clara respecto a la explotación de los residuos agrícolas. El impacto en puntuación única determinado para los rastrojos es similar al de los combustibles gaseosos y la matriz energética (térmica) del sector industrial. Bajo las hipótesis consideradas para los ciclos de vida, con un horizonte temporal de 100 años, los rastrojos se ordenan de menor a mayor impacto como RT, RSj, RM, RC, RSr y RA, donde algunas diferencias son prácticamente marginales. Por lo tanto, según la metodología de puntuación única en punto final, el aprovechamiento de rastrojos como combustible es ambientalmente más dañino que la forestación y uso de chip de madera como energético, y muy similar al gas natural en los mejores casos.

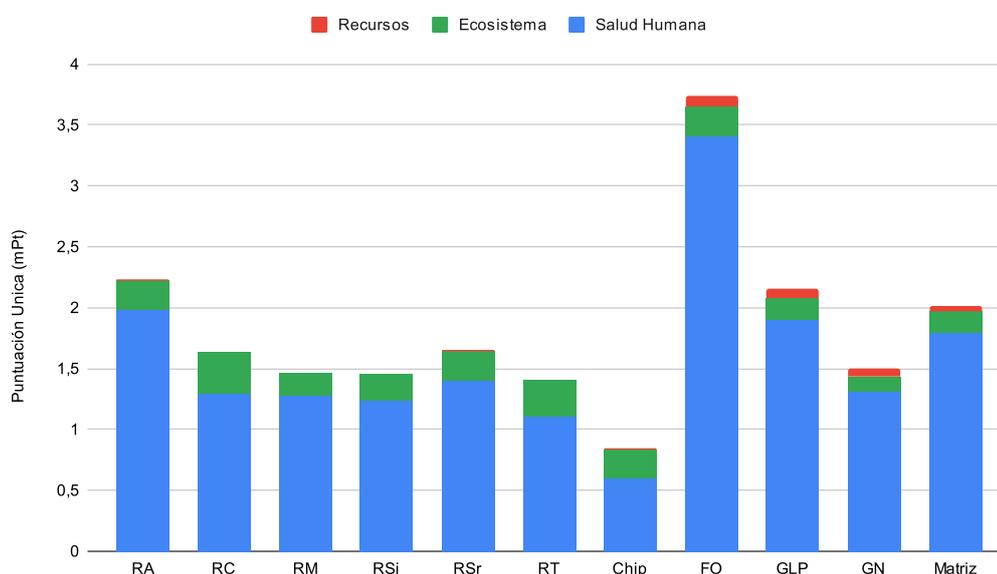


Figura 5.14: Evaluación del Impacto. Puntuación única.

Analizando las emisiones (figura 5.15), y su origen (figura 5.16), se observa que, en términos generales, las emisiones de mayor relevancia son: NO_x , NH_3 , SO_2 , CO_2 (por pérdida de SOC y fósil). En segundo lugar se encuentran la ocupación del terreno y las emisiones de material particulado, N_2O y CH_4 (con gran incidencia en RA). Estas emisiones son generadas mayoritariamente en la etapa agrícola (entre 50 y 75 % aproximadamente). El transporte de los fardos desde el campo hasta la industria no presenta un impacto significativo, por lo tanto, el complemento de las emisiones es generado en la propia industria, donde RA y RSj son los que obtuvieron mayor impacto debido a su elevado contenido de nitrógeno y consecuente emisiones de NO en la combustión.

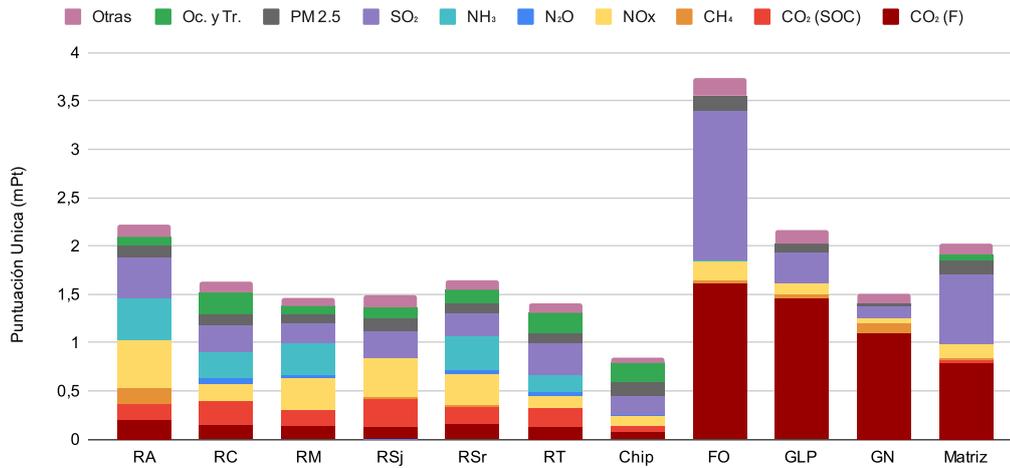


Figura 5.15: Evaluación del Impacto por origen. Puntuación única.

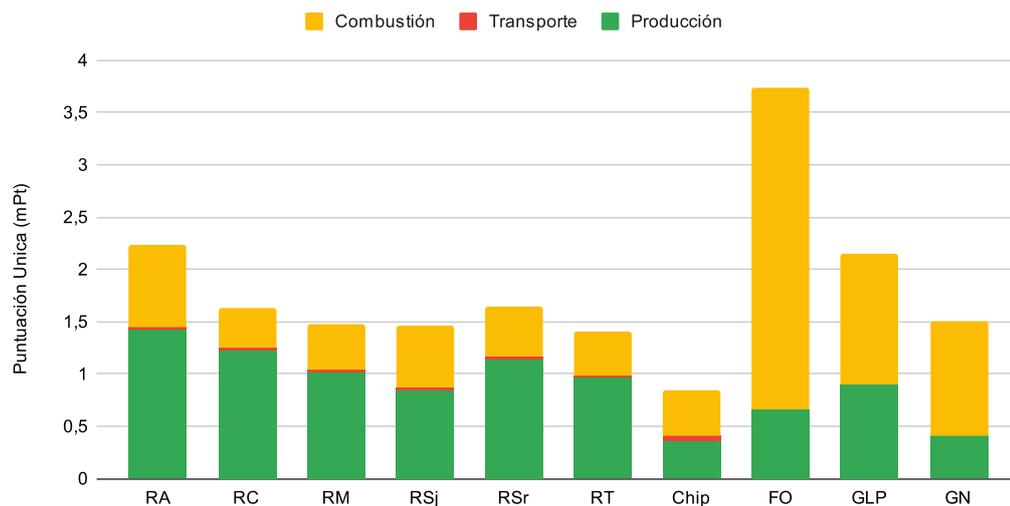


Figura 5.16: Evaluación del Impacto por etapas. Puntuación única.

Las emisiones cuantificadas con mayor peso según la puntuación única para el ciclo de vida del chip se originan también mayoritariamente en la etapa agrícola (forestal en este caso) y en la combustión. No obstante el transporte considerado para el chip (con mayor humedad que los fardos de rastrojo y una distancia mayor) presenta un impacto apreciable (figura 5.16). La ponderación hace que el consumo/agotamiento de recursos (fósiles) sea un término menor en la generación térmica a partir de fósiles, siendo más la propia combustión la etapa de mayor relevancia. Para estos combustibles, las emisiones más relevantes son las de CO_2 , SO_2 , NO_x y CH_4 .

Cambio en el horizonte temporal

El impacto ambiental generado por cada emisión depende fuertemente del horizonte temporal que se considere. Bajo la misma metodología de cálculo (ReCiPe 2016 [196]) pero ponderando los impactos de forma individualista con un horizonte temporal de 20 años, los resultados cambian notoriamente. En la figura 5.17 se presentan los resultados obtenidos para los mismos ciclos de vida, cambiando únicamente el horizonte temporal (y por ende la ponderación de impacto de cada emisión). Se observa que las emisiones de material particulado son las de mayor relevancia para todos los combustibles (excepto GN), siendo también relevantes las emisiones de gases de efecto invernadero (CO_2 y CH_4) así como la ocupación y transformación de la tierra. Por el contrario, las emisiones de NO_X , SO_2 y NH_3 pierden peso relativo sobre el total. Una de las razones de estos cambios es el criterio de considerar a largo plazo la formación de material particulado a partir de aerosoles secundarios generados por SO_2 y NO_X [196].

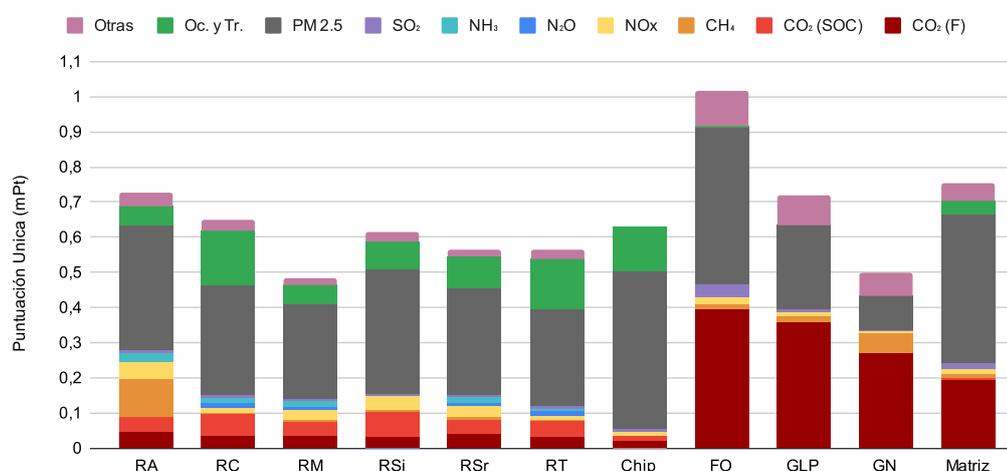


Figura 5.17: Evaluación del Impacto por emisión. Puntuación única ReCiPe 2016 Individualista.

Este cambio en la ponderación de los impactos de cada emisión da como resultado, en puntuación única, que los ciclos de vida de la generación de calor a partir de la combustión de rastrojos tenga un impacto similar a la del chip, el cual es superado (en término de menor impacto) por RM, RSr, RT y RSj. Aún así, el impacto del gas natural es menor que el de las biomásas (con excepción del RM). Nótese que el peso relativo del $PM_{2.5}$ es muy significativo y por ende

debería ser un aspecto a cuantificar con mayor precisión en el inventario de emisiones.

5.3.4. Emisiones relevantes y su mitigación

A partir del análisis anterior queda en manifiesto que las emisiones más relevantes de la generación térmica a partir de estos diez combustibles son: CO_2 (fósil y debido a cambios en el SOC), SO_2 , NH_3 , NO_X , N_2O , material particulado (<2.5), ocupación del terreno y CH_4 . Exclusivamente para los combustibles fósiles, también es relevante el consumo de petróleo y gas natural, aunque la ponderación aplicada hace que pase a tener un valor marginal dentro del cómputo global. En la tabla 5.11 se sintetiza el inventario de estas emisiones.

Tabla 5.11: Inventario de emisiones de mayor relevancia. Cantidad por 1 MJ térmico.

Origen	Comp.	Unidad	RA	RC	RM	RSj	RSr	RT	Chip	FO	GLP	GN	Matriz
CO_2 , Fósil	Aire	g	11,6	8,8	8,1	7,8	9,2	7,2	4,5	94,1	85,5	64,2	46,0
$CO_{2,soc}$	Aire	g	9,4	13,8	9,9	16,8	10,6	11,4	3,8	0,0	0,0	0,0	2,0
CH_4	Aire	mg	314	17,1	15,8	17,2	17,1	14,1	10,9	40,1	45,9	166	31,6
NO_X	Aire	mg	257	105	169	221	180	77,8	57,6	155	89,9	38,0	95,9
N_2O	Aire	mg	2,5	9,9	5,7	-5,2	6,4	6,7	1,2	1,3	0,6	0,2	1,2
NH_3	Aire	mg	156	95,2	121	0,5	126	59,5	0,3	0,4	0,4	0,1	0,3
SO_2	Aire	mg	132	91,5	64,7	88,6	76,2	109	60,0	486	100	37,1	226
MP <2.5 μm	Aire	mg	11,4	10,1	8,6	11,4	9,8	8,8	14,4	14,3	7,6	3,0	13,5
Ocupación	Rec.	cm ² a	186	554	183	267	290	515	573	16	15	5	303
Petroleo	Rec.	g	2,0	1,5	1,3	1,4	1,6	1,3	1,2	25,9	23,7	0,1	11,8
Gas Nat.	Rec.	l	1,7	1,2	1,2	0,9	1,2	0,9	0,2	1,2	2,1	29	2,1

Dentro de la etapa de combustión, entre las emisiones consideradas se destacan las de NO_X , SO_2 y material particulado. Para las emisiones de NO_X en la combustión de las biomásas se estimó que el 12,2% de la masa de nitrógeno de la biomasa genera NO [189]. Estas emisiones son elevadas debido al alto contenido de nitrógeno de los rastrojos, motivo por el cual las emisiones del rastrojo de arroz y soja fueron las mayores [53]. Es esperable que las emisiones de óxidos de nitrógeno de biomásas de crecimiento rápido como los rastrojos sean superiores al de las biomásas leñosas [17].

Por otro lado, otras fuentes consideran las emisiones de NO_X en la combustión a partir de factores de emisión [163, 188, 198] en función de la energía de entrada al sistema e independientemente de la composición de la biomasa. Estos factores de emisión, para los rastrojos, se estiman en $125 \text{ mg}_{NO_X} \text{ GJ}^{-1}$

y entre 3,1 y 4,3 $\text{g}_{NO_X}\text{kg}^{-1}$. Calculando los factores de emisión de la combustión de los rastrojos (en las unidades correspondientes), estos se encuentran entre 85 y 209 $\text{mg}_{NO_X}\text{GJ}^{-1}$ y 1,5 a 3,5 $\text{g}_{NO_X}\text{kg}^{-1}$ (tabla 5.8). Por lo tanto, la hipótesis de cálculo utilizada para la estimación de emisiones de NO_X conlleva a resultados del mismo orden de magnitud que otras metodologías.

Las emisiones de NO_X determinadas tienen un peso relativo importante en la salud humana y por lo tanto en la puntuación única. No obstante, los valores calculados se encuentran 125 y 610 $\text{mg}_{NO_2}\text{Nm}^3$, estando por debajo de los límites establecidos por el Ministerio de Ambiente [190, 191] y la reglamentación europea [199] para combustión de biomasa (900 y 650 $\text{mg}_{NO_X}\text{Nm}^3$ respectivamente¹). Las estrategias para reducir las emisiones de NO_X en sistemas de combustión generalmente se basan en reducir la temperatura del lecho y de la llama (por debajo de 1000°C [15]), así como generar una atmósfera con menor presencia de oxígeno y reducir el tiempo de residencia. Las técnicas para conseguir esto se basan en la recirculación de humos, refrigeración del lecho, entradas de aire en etapas (primario y secundario), entre otras [17]. Si bien para la estimación en el inventario se despreciaron los mecanismos termoquímicos a partir del N_2 del aire (quienes pueden alcanzar un 30 % del NO_X total [200]), estas estrategias pueden contribuir a reducir las mismas. También existen técnicas para reducir las emisiones de NO_X por medio de postratamientos con NH_3 o Urea [16]. Considerando que las emisiones de NO_X se generan por el nitrógeno que forma parte de la biomasa, otra alternativa para reducir las emisiones es limitar el uso de fertilizantes (principalmente el uso excesivo) y por ende reducir el contenido de nitrógeno en los rastrojos. Esto puede llevar a pérdidas de rendimiento de cosecha de grano, por lo que debe ser analizado con detenimiento por expertos del área agrícola. Pretatamientos que reduzcan el contenido de nitrógeno en la biomasa también repercuten positivamente en la reducción de óxidos de nitrógeno en la combustión [200].

Otra de las emisiones importantes de la combustión de los rastrojos son las de SO_2 , para las cuales se consideró que el 35 % del azufre del combustible se emite en forma de dióxido de azufre, mientras que el restante forma parte de las cenizas. Este cálculo tiene como resultado un factor de emisión entre 0,56 y 1,2 $\text{g}_{SO_2}\text{kg}^{-1}$ y 34 a 83 $\text{mg}_{SO_2}\text{GJ}^{-1}$. Otros estudios utilizan valores de 0,44 a 2,0 $\text{g}_{SO_2}\text{kg}^{-1}$ [163, 198] y 49 $\text{mg}_{SO_2}\text{GJ}^{-1}$ [188] para la combustión de biomasa similares. Las emisiones de SO_2 estimadas (95 a 205 $\text{mg } SO_2\text{Nm}^{-3}$) en estos

¹ Nm^3 de humos secos con 6 % de O_2 .

ciclos de vida también se encuentran por debajo de los límites establecidos por el Ministerio de Ambiente ($1400 \text{ mg } SO_2 \text{ Nm}^{-3}$ [190, 191]) e inclusive la reglamentación europea ($300 \text{ mg } SO_2 \text{ Nm}^{-3}$ [199]). Una de las vías para reducir las emisiones de SO_2 en la combustión de biomásas es el uso de aditivos [17].

Respecto a las emisiones de material particulado (de especial relevancia en los impactos a 20 años), para la combustión de rastrojos se utilizó un factor de emisión de $112 \text{ mg}_{PM_{10}} \text{ GJ}^{-1}$ y $2,3 \text{ mg}_{PM_{2.5}} \text{ GJ}^{-1}$ [43], lo cual es equivalente a $280\text{-}320 \text{ mg}_{PM_{10}} \text{ Nm}^{-3}$ y $5,7\text{-}6,6 \text{ mg}_{PM_{2.5}} \text{ Nm}^{-3}$. Los límites de la normativa dependen de la potencia instalada, siendo $350 \text{ mg}_{PM} \text{ Nm}^{-3}$ para la combustión de biomasa en Uruguay [190, 191] y $50 \text{ mg}_{PM} \text{ Nm}^{-3}$ en Europa [199], ambas para plantas de 1MW. Las emisiones de PM pueden reducirse con el uso de filtros de manga, ciclones, precipitadores electrostáticos, *scrubbers*, entre otras tecnologías [17, 200]. Sumado a las emisiones generadas en la combustión, las emisiones de material particulado de los ciclos de vida presentaron una gran componente generada por el uso de maquinaria agrícola y producción de fertilizantes.

Una de las emisiones más relevantes de estos sistemas son las de amoníaco, las cuales afectan la salud humana y el ecosistema. Las emisiones de NH_3 de los rastrojos están relacionadas con el uso de fertilizantes. La Urea, fertilizante considerado para enriquecer el suelo con nitrógeno, emite hasta un 30 % de su masa de nitrógeno en forma de NH_3 [169, 172, 187]. La fracción de nitrógeno que volatiliza depende del fertilizante utilizado, por ende estas emisiones pueden reducirse al sustituir la Urea por otro fertilizante (CAN: *calcium ammonium nitrate*, AN: *ammonium nitrate*, etc) o incluso utilizar inhibidores de Urea [180, 186]. De este modo, las emisiones de NH_3 pueden reducirse de 15 % (valor utilizado en para la estimación según la ecuación 5.8) respecto a la cantidad de nitrógeno adicionada al campo a 0,7 % (CAN) o 1,3 % (AN) [186]. Sumado a esto, la Urea también genera emisiones de CO_2 fósil, por lo que su sustitución por otro fertilizante también reduce las emisiones de CO_2 en la etapa agrícola (hasta $1,3 \text{ g}_{CO_2,eq} \text{ MJ}_T^{-1}$, ver tabla 5.7).

El uso de fertilizantes con nitrógeno también genera emisiones de N_2O y NO_X al aire, así como NO_3 al agua. Una alternativa para reducir la cantidad de nitrógeno necesario a adicionar con fertilizantes es incluir en el plan de manejo del suelo cultivos que fijan nitrógeno del aire.

Las emisiones de CO_2 debido a la pérdida de SOC en los rastrojos fue modelada con dos fuentes. Por un lado la pérdida de suelo por erosión, donde

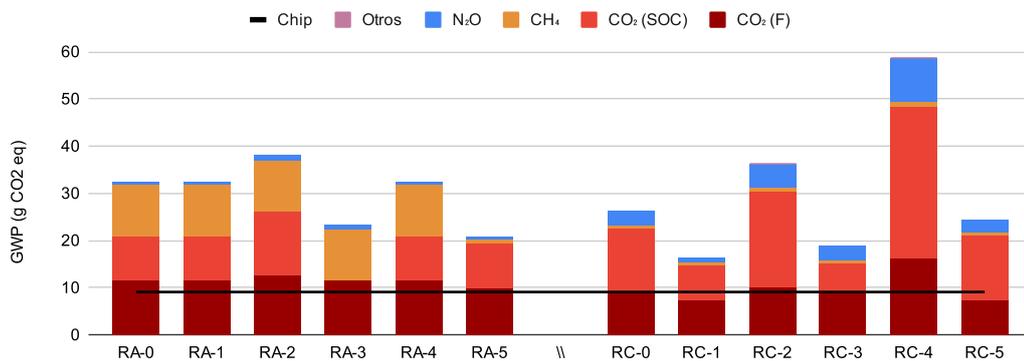
se consideró una pérdida de suelo de $2500 \text{ kg}_{\text{suelo}} \text{ ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$, siendo la mitad del valor máximo admisible (según el tipo de suelo). Debido a que la erosión es altamente dependiente de las condiciones locales (pendiente, precipitaciones, tipo de suelo) y del manejo agrícola (sistema de rotación, laboreo, etc), es pertinente evaluar la sensibilidad de los resultados respecto a la cantidad de suelo erosionado. En segundo lugar, son relevantes las emisiones de CO_2 debido a la reducción de SOC secuestrado al retirar los rastrojos del campo. La generación de SOC depende del coeficiente isohúmico (IHC), el cual se estimó en 5%. Este valor también depende de las condiciones locales así como de la biomasa residual considerada [19]. Por lo tanto también es pertinente evaluar la sensibilidad de los resultados de los ciclos de vida respecto al IHC . También relacionado con la erosión, se estimó necesaria la permanencia de $2000 \text{ kg}_{\text{Rastrojo}} \text{ ha}^{-1}$. Este valor puede depender de las condiciones locales y del propio rastrojo (según su velocidad de degradación). En este sentido también resulta relevante evaluar la sensibilidad de los resultados con la cantidad de rastrojo que debe permanecer en el suelo.

5.3.5. Análisis de escenarios

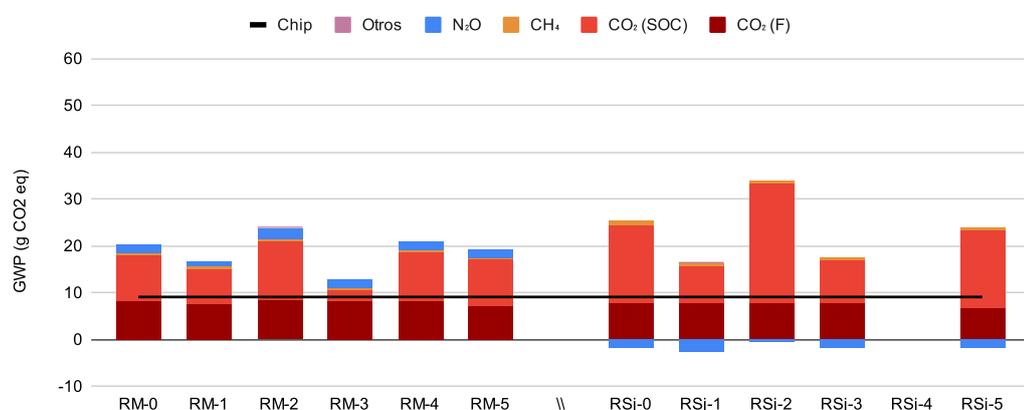
Como fue mencionado en la sección 5.2.4, se analizan cinco escenarios con variaciones en las hipótesis o criterios establecidos en la fase agrícola, los cuales tienen impacto relevante en los resultados finales. La comparación y análisis de las variaciones que implica cada escenario se realizan sobre el potencial de calentamiento global (GWP de punto medio) y en base a la puntuación única en los impactos de punto final, ambos con la metodología ReCiPe 2016-H [196]. Los resultados obtenidos para los ciclos de vida de los seis rastrojos en estudio se presentan en las figuras 5.18 (GWP) y 5.19 (PU).

Escenario 1 y 2: Variación en la erosión del suelo

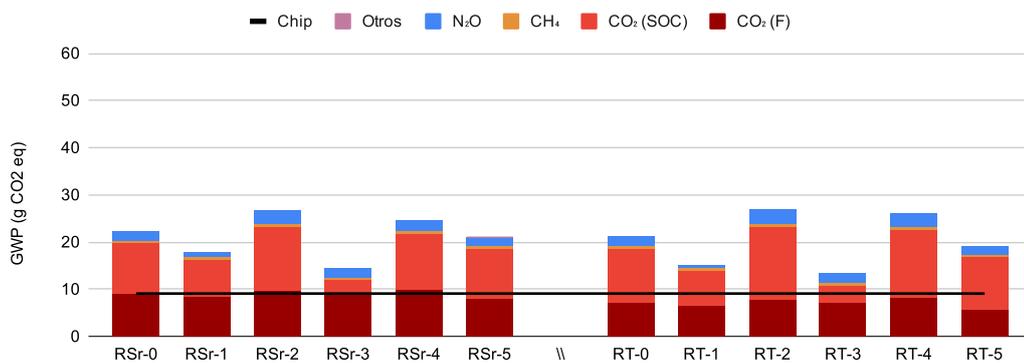
La erosión es uno de los parámetros más variables según las condiciones locales y particulares de cada cultivo o gestión agrícola. A partir de la erosión estimada en el caso base ($2500 \text{ kg}_{\text{suelo}} \text{ ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$) se analizan los casos límites entre 0 y $5000 \text{ kg}_{\text{suelo}} \text{ ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$. Según se aprecia en la figura 5.18 (columnas X-1 y X-2 para cada biomasa), las emisiones de $\text{CO}_{2,eq}$ se reducen o aumentan de forma proporcional a la cantidad de suelo erosionado. La erosión afecta más a los rastrojos con menor producción de biomasa por unidad de superficie, por



(a) Rastrojos de arroz y cebada



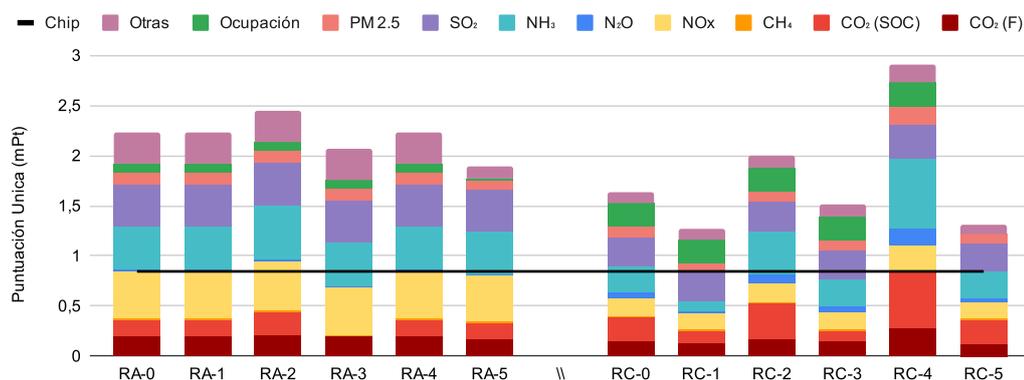
(b) Rastrojos de maíz y soja



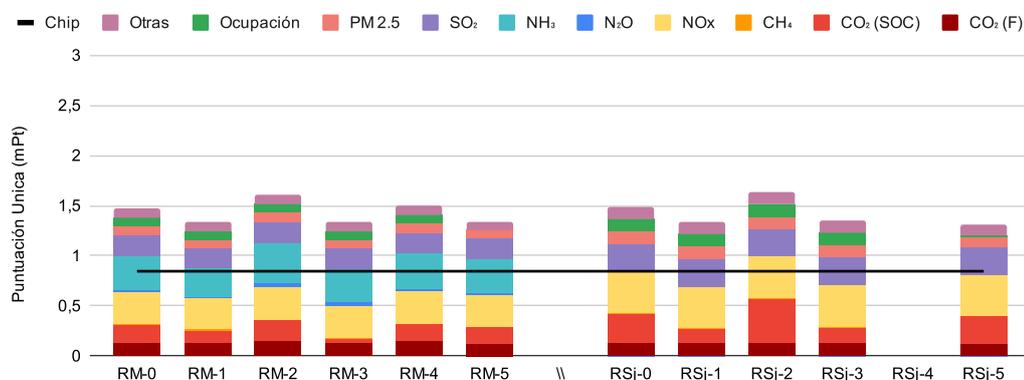
(c) Rastrojos de sorgo y trigo

Figura 5.18: Potencial de calentamiento global de los CVs de rastrojos en diferentes escenarios. X-0: Caso base; X-1: Sin erosión; X-2: Erosión $5000 \text{ kg}_{\text{Suelo}} \text{ha}^{-1} \text{año}^{-1}$; X3: $IHC = 0$; X-4: Rastrojo en campo 3000 kg ha^{-1} ; X-5: Rastrojos sin valor económico.

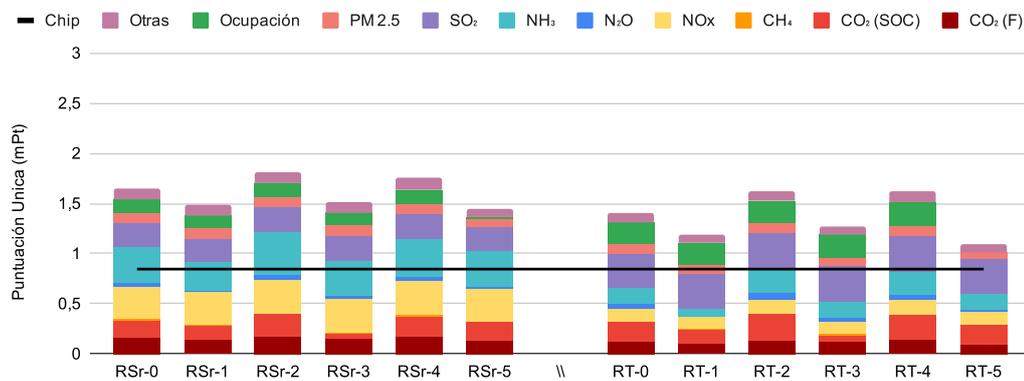
lo tanto RSj y RC son los que presentaron mayor oscilación, aumentando o disminuyendo las emisiones de GEI 42 % respecto al caso base para RSj y 38 %



(a) Rastrojos de arroz y cebada



(b) Rastrojos de maíz y soja



(c) Rastrojos de sorgo y trigo

Figura 5.19: Evaluación del impacto en Puntuación Única de los CVs de rastrojos en diferentes escenarios. X-0: Caso base; X-1: Sin erosión; X-2: Erosión $5000 \text{ kg}_{\text{Suelo}} \text{ ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$; X-3: $IHC = 0$; X-4: Rastrojo en campo 3000 kg ha^{-1} ; X-5: Rastrojos sin valor económico.

para RC. Para el resto de los rastrojos, la reducción o aumento de GEI al variar la erosión es menor a 28 % respecto al caso base. Particularmente para el caso

base de RA no se consideró erosión, por lo tanto los resultados obtenidos para RA-0 y RA-1 son iguales. Cambios en la erosión también generan modificaciones en la cantidad de fertilizante a adicionar y por lo tanto en las emisiones de N_2O (entre otras). Estas variaciones también se aprecian en los gráficos de la figura 5.18. La sensibilidad elevada de las emisiones de $CO_{2,eq}$ con las variaciones de SOC coinciden con resultados observados por otros autores [22]. Según los resultados obtenidos, aunque la erosión se reduzca al mínimo, las emisiones de $CO_{2,eq}$ de la generación térmica a partir de la combustión de rastrojos son mayores a la determinada para los chip de madera ($9,1 \text{ g}_{CO_{2,eq}} \text{ MJ}^{-1}$), donde RSj alcanza el valor mínimo ($13,8 \text{ g}_{CO_{2,eq}} \text{ MJ}^{-1}$).

Respecto a la puntuación única en punto final (figura 5.19), en caso de evitarse totalmente un aumento de erosión debido a la cosecha de los rastrojos, el impacto se reduce hasta un 22% respecto al caso base, donde los rastrojos de cebada son lo que presentan mayor variación. Para los casos donde la erosión aumenta al límite permitido, PU aumenta hasta un 22%. Las principales variaciones ocurren en el impacto sobre la salud humana, donde las emisiones que más se ven afectadas son CO_2 debido a la pérdida de suelo, así como N_2O y NH_3 por el aumento o reducción de uso de fertilizantes.

Escenario 3: Variación del coeficiente isohúmico

Variaciones en el coeficiente isohúmico (IHC) afectan directamente las emisiones de CO_2 asociadas al SOC no secuestrado (relativa al caso donde los rastrojos son dejados en el campo). En este escenario (X-3 en los gráficos de las figuras 5.18 y 5.19), donde se considera que el hecho de dejar los rastrojos en el campo o retirarlos secuestra la misma cantidad de SOC, genera una reducción GEI entre 7,5 y 9,4 $\text{g}_{CO_{2,eq}} \text{ MJ}^{-1}$ en comparación con el caso base. De todos modos, ningún rastrojo alcanza el valor de emisiones determinado para los chips de madera. Considerando los impactos del calentamiento global en la salud humana y en el ecosistema (punto final) se obtiene una reducción, cuantificada como puntuación única, de hasta 9% respecto al caso base de cada biomasa.

En caso de combinar los escenarios 1 y 3, es decir, considerar que el hecho de retirar los rastrojos no aumenta la erosión del suelo y que además si esos rastrojos permanecían en el campo no aumentaría el SOC secuestrado, los ahorros de GEI respecto al caso base (X-0) se encuentran entre 9,5 y 17 $\text{g}_{CO_{2,eq}} \text{ MJ}^{-1}$

($CO_2(SOC)$ en la figuras). En este escenario combinado, RSj genera menos emisiones GEI que el eucalipto, mientras que RM y RT generan GEI levemente superiores a la biomasa tradicional (RM 10,4 y RT 9,7 $g_{CO_2,eq} MJ^{-1}$).

Escenario 4: 3000 kg de rastrojo en campo

El hecho de dejar mayor cantidad de rastrojos en campo se traduce en menor cantidad de rastrojo cosechado. Por lo tanto aumentan los impactos asociado al uso de la maquinaria agrícola, además disminuye el porcentaje de asignación de impactos a los rastrojos con el criterio económico debido a que cambia la relación entre la ganancia económica por la venta de rastrojos y granos. También se ven afectados otras emisiones, como la erosión, la cual fue estimada por unidad de superficie y al reducirse la cantidad de biomasa cosechada aumenta el impacto de la erosión por kilogramo de rastrojo cosechado. Bajo estas consideraciones, la explotación de rastrojos de soja como combustible se torna inviable. Esto se debe al rendimiento de rastrojo de este cultivo es levemente superior a 3000 $kg ha^{-1}$ (ver tabla 5.4). Considerando además que los rastrojos de soja son los de mayor velocidad de descomposición por su elevada relación $N:C$, el aprovechamiento de esta biomasa residual es la de mayor incertidumbre.

Por debajo de RSj, la siguiente biomasa que presenta elevados impactos ambientales al aumentar la cantidad de rastrojo que debe quedar en campo es RC. La situación de esta biomasa es similar, donde la cantidad de rastrojo cosechable se reduce a 350 $kg ha^{-1}$ (aproximadamente un fardo cada dos hectáreas). Si bien disminuye en gran medida el porcentaje de asignación de impactos, pasando de 8,1 % a 2,3 %, otros impactos como la erosión y consecuentemente la cantidad de fertilizante a adicionar por kilogramo de rastrojo cosechado aumentan significativamente. Por lo tanto, bajo estas hipótesis, su explotación tampoco es viable.

En el otro extremo, la restricción de cosecha de rastrojo arroz está dada por la limitante de dejar al menos 40 % del rastrojo en el campo respecto al total generado. Para este cultivo, el 40 % del rastrojo generado fue estimado en 3450 $kg ha^{-1}$. Por lo tanto, el escenario 4 no presenta modificaciones en los resultados respecto al caso base para RA.

Los ciclos de vida de RM, RSr y RT en este escenario presentan un aumento en las emisiones, tanto de CO_2 equivalente como de PU, respecto al caso

base. No obstante, este aumento es menor que el obtenido considerando que la erosión del suelo es de $5000 \text{ kg}_{\text{suelo}} \text{ ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ (escenario 2).

Escenario 5: Rastrojos sin valor económico

Cambios en el valor económico de los rastrojos se traducen en modificaciones de la asignación de impactos en las etapas compartidas entre la producción de grano y rastrojo, es decir la ocupación del terreno, la producción de semillas y las etapas agrícolas hasta la cosecha (inclusive). Para el cultivo de arroz además se incluyen el consumo de agua y las emisiones de metano en la etapa de cultivo. Considerar los rastrojos sin valor económico, es decir, puramente un residuo del cultivo, implica eliminar estos rubros del inventario del ciclo de vida. De este modo se consideran los impactos desde el acondicionamiento del rastrojo para ser enfardado hasta la combustión del mismo y sus respectivas emisiones.

Bajo estas consideraciones, las emisiones de $CO_{2,eq}$ se reducen entre 6 y 9 % respecto al caso base para RC, RM, RSj, RSr y RT, mientras de emisiones para el aprovechamiento de RA es de 36 % debido a que no se consideran las emisiones de CH_4 de la etapa de cultivo.

En cuanto a las variaciones de PU, esta modificación en el criterio de asignación de impactos se ve reflejada con una reducción de impactos en punto final entre 9 y 23 %. A pesar de este cambio en el criterio de asignación de impactos, según la puntuación única, el ciclo de vida de los rastrojos aún es superior al del chip de eucalipto.

5.4. Conclusiones

En este capítulo se realizó el análisis de ciclo de vida de la generación térmica a partir de la combustión de rastrojos cosechables, comparando los impactos con las principales fuentes de energía utilizadas en el sector industrial (como fuente térmica). Se analizaron también escenarios alternativos variando algunas hipótesis tomadas en la realización del inventario del ciclo de vida de los rastrojos. La evaluación se realizó en base a impactos de punto medio y punto final de la metodología ReCiPe 2016 jerarquista (*hierarchist*). Dentro de los resultados obtenidos se destacan los siguientes:

- Las emisiones de mayor impacto, tanto en las categorías de punto me-

dio como final, son CO_2 (SOC), CO_2 (Fósil), NO_X , NH_3 , N_2O , SO_2 , CH_4 , $PM_{2.5}$, la ocupación y transformación del terreno y el consumo de combustibles fósiles (petróleo y gas natural).

- Las emisiones de CO_2 (SOC y Fósil), junto con otras que también contribuyen al calentamiento global (CH_4 y N_2O), es uno de los aspectos donde las biomásas (rastrosos y chip) presentan una ventaja apreciable respecto a los combustibles fósiles. No obstante, las emisiones de GEI de los rastrosos son ampliamente superiores a los del ciclo de vida del chip de eucalipto, principalmente debido a los criterios actualmente aceptados para asignar impactos difícilmente cuantificables. Tanto para los rastrosos como para el chip, estas emisiones se generan en la etapa agrícola (o forestal) y en menor medida debido al transporte. Uno de los principales motivos de estas emisiones es la pérdida de carbono orgánico del suelo, tanto por aumento de la erosión al dejar el suelo con menos cobertura, como el asociado a la materia orgánica del suelo no generada por retirar dicha biomasa. Para los ciclos de vida de los rastrosos también son significativas las emisiones asociadas a la producción y aplicación de fertilizantes (especialmente la Urea). En la generación térmica a partir de combustibles fósiles, las emisiones de GEI se generan principalmente en la propia combustión de los mismos, donde el gas natural es el que genera menor impacto.
- Las emisiones de NO_X , las cuales impactan sobre la formación de material particulado (aerosoles secundarios), acidificación terrestre y formación de oxidantes fotoquímicos, alcanzaron niveles más elevados en el aprovechamiento de rastrosos que en el chip e inclusive para los combustibles fósiles. Estas emisiones de NO_X en la generación térmica a partir de rastrosos se debe principalmente a la combustión de estas biomásas, las cuales presentan un contenido de nitrógeno elevado y por ende sus emisiones también son elevadas. Esto se aprecia fundamentalmente en la combustión de rastrosos de arroz y soja, siendo estas las biomásas de mayor contenido de nitrógeno. Sumado a esto, la etapa agrícola, principalmente por la fertilización con nitrógeno también genera emisiones de óxidos de nitrógeno. Las cantidades de NO_X determinadas tienen un peso importante en los impactos en la salud humana y en el ecosistema, y por lo tanto en la puntuación única de punto final. Estas emisiones puede reducirse ajustando la tecnología de combustión y por la aplicación

eficiente de fertilizantes.

- Las emisiones de NH_3 y N_2O , también con aporte significativo en los impactos de punto medio y final por su contribución al cambio climático, agotamiento de la capa de ozono, formación de material particulado y/o acidificación terrestre, son mayores en los ciclos de vida de aprovechamiento de rastrojos que los determinados para las otras fuentes de energía. Estas emisiones están relacionadas principalmente (casi exclusivamente) con la etapa agrícola de los rastrojos, más específicamente por la compensación necesaria de fertilizantes, con la finalidad de no perder rendimientos de la producción de grano, al cosechar los rastrojos. Particularmente para el cultivo de soja, el cual no requiere fertilización por nitrógeno al fijarlo del aire en su crecimiento, el hecho de retirar una fracción de rastrojos reduce las emisiones de N_2O en comparación con dejarlos en el campo.
- El dióxido de azufre, generado principalmente en la combustión de cada uno de los combustibles analizado, genera impactos significativos en la formación de aerosoles secundarios (material particulado) y en la acidificación terrestre. De este modo, respecto a las categorías de impacto final, afecta sensiblemente la salud humana y el ecosistema. El combustible que genera mayores emisiones de SO_2 es el fueloil. No obstante, las emisiones generadas en la combustión de rastrojos también son relevantes, siendo de las emisiones de mayor peso relativo en la puntuación única de estos combustibles.
- Las emisiones de CH_4 , entre las biomásas, solamente tienen un rol significativo en el ciclo de vida de los rastrojos de arroz. Estas emisiones están relacionadas con la etapa agrícola, más precisamente el hecho de que el cultivo arroz se encuentra inundado, generando metano por la descomposición anaerobia de la biomasa.
- Las emisiones de $PM_{2.5}$, las cuales se generan principalmente en la combustión de cada combustible, tiene mayor relevancia en los combustibles sólidos. Estas emisiones generan impactos en la salud humana al ser inhaladas, y debido a la cantidad estimada, estas emisiones son relevantes en la puntuación única de punto final. Al evaluarse los impactos con un horizonte temporal de 20 años (individualista), las emisiones de material particulado son las más relevantes de los ciclos de vida de las biomásas.

- La ocupación y transformación de la tierra de las biomásas afecta significativamente el ecosistema, siendo este el origen de las emisiones de mayor relevancia que impacta sobre el ecosistema en los ciclos de vida de biomásas analizadas. Sumado a esto, su peso relativo en la puntuación única también fue relevante. Entre los rastrojos, los de mayor ocupación de terreno fueron los de menor producción de rastrojo cosechable (y grano) por unidad de superficie, así como relación de la asignación de impactos económica mayor.
- Las biomásas presentaron una ventaja muy notoria en relación con el consumo de recursos respecto a los combustibles fósiles, lo cuál era esperable por su condición de fuente de energía renovable.
- Analizando los impactos con un horizonte temporal de 20 años, el aprovechamiento como combustible de los rastrojos de maíz, trigo, sorgo y soja generarían menores impactos que el uso tradicional de eucalipto.
- A partir del análisis de escenarios alternativos se desprende que las emisiones (y sus impactos asociados) pueden presentar grandes oscilaciones según las hipótesis tomadas para la realización del inventario de ciclo de vida de rastrojos. La erosión (y su estimación) resulta determinante no solo por como varían los impactos al cambiar la erosión, sino que también la cantidad de rastrojo que se debe dejar en el campo para mantener la erosión por debajo de niveles aceptables también afecta significativamente los resultados. El caso extremo lo presentaron los rastrojos de soja, quienes tienen poco margen en la cantidad de rastrojo cosechable, resultando inviable su cosecha en caso de requerir una mayor cantidad de rastrojo en campo. El hecho de cuantificar las emisiones potenciales de CO_2 por el carbono orgánico del suelo no secuestrado al cosechar el rastrojo también presentó aumentos significativos en las emisiones de GEI y PU. El escenario donde se consideró a los rastrojos como un residuo del cultivo (y por ende no se le asignaron impactos en las etapas indispensables para la producción de grano) fue el que presentó los mejores resultados según la puntuación única. De todos modos, en ningún escenario de los analizados, la generación térmica a partir de combustión de ninguno de los rastrojos genera menos impacto que el proceso análogo analizado utilizando chip de eucalipto como combustible.

Por todo lo mencionado anteriormente, en base a los resultados de estos

ACVs (con sus respectivas hipótesis) se puede concluir que el aprovechamiento de rastrojos como combustible (cualquiera de los analizados) genera mayores impactos ambientales (a 100 años) que la forestación y uso de chip de madera de eucalipto como combustible. No obstante, un ACV más detallado del uso de eucalipto como combustible, principalmente en las etapas previas a su combustión debería realizarse para mejorar la comparación entre biomásas. Nótese también que en el ciclo de vida de los rastrojos se consideró el cambio de estrategia entre dejar los rastrojos en el campo y cosecharlos para su uso como combustible, donde no fueron consideradas prácticas de quema directa (a cielo abierto) de rastrojos en el campo. El uso de rastrojos puede ser una alternativa ambientalmente viable en sustitución de combustibles fósiles, especialmente fueloil. La incorporación del uso de rastrojos como combustible en nuevas industrias lograría reducir las emisiones de GEI y los impactos en punto final del sector industrial. Los puntos claves en estos procesos son las emisiones de la combustión (NO_X , SO_2 y MP), la erosión del suelo agrícola y el uso de fertilizantes (producción y aplicación) para compensar la extracción de nutrientes. Cambios en la fertilización, optimizando el proceso, ya sea modificando el fertilizante o su eficiencia, reducirían emisiones de NH_3 , N_2O , NO_X , NO_3 , entre otros, en la etapa agrícola y pueden reducir el contenido de nitrógeno en los rastrojos, lo cual repercute en menos emisiones de NO_X en su combustión. Maximizando la cosecha de rastrojos pero manteniendo la erosión por debajo de los límites máximos admisibles también repercute en una disminución de emisiones de todo ciclo de vida. Mejorando los sistemas de combustión se pueden reducir, además del NO_X , las emisiones de material particulado y SO_2 . Las emisiones asociadas al transporte de los fardos no es significativa en el total.

Considerando las emisiones de gases de efecto invernadero y los impactos en punto final (puntuación única), los rastrojos con fines energéticos se pueden ordenar de mejor a peor como: RT, RM, RSj, RC, RSr y RA.

Capítulo 6

Conclusiones

En este trabajo se estudió, desde un punto de vista integral, el uso como combustible de las biomásas residuales generadas por los principales cultivos del Uruguay (arroz, cebada, maíz, soja, sorgo y trigo), comparándolas con la biomasa más ampliamente utilizada en el país (madera de eucalipto, en su versión de chip). Se determinó la disponibilidad y potencial energético de los rastrojos, sus características como combustible, se analizó el comportamiento de las cenizas generadas en la combustión de las mezclas de rastrojo y eucalipto, y por último se realizó un análisis de ciclo de vida de la generación térmica a partir de la combustión de los rastrojos, comparándolo con los combustibles de mayor uso en el sector industrial (eucalipto, fueloil, gas natural y GLP). Si bien en cada capítulo se presentan conclusiones particulares de la temática abordada, a continuación sintetizan los principales resultados transversales a todo el estudio.

En primer lugar, se destaca el hecho de que la cantidad de rastrojo generada por estos cultivos tiene el potencial energético suficiente para satisfacer la totalidad de la demanda de leña del Uruguay. Más específicamente, los rastrojos cosechables de los cultivos de soja, trigo o arroz (contemplando que una fracción de ellos debe permanecer en el campo), de forma individual, en la última década, eran capaces de cubrir la demanda de leña del sector residencial o industrial. Estos tres cultivos son los que generan mayor cantidad de rastrojos a nivel nacional, y por ende son los de mayor potencial energético. No obstante, por unidad de superficie cultivada, los cultivos de arroz, maíz y sorgo son los que presentan mayor densidad energética. A partir de los mapas de la densidad energética de estas seis biomásas, se desprende que la región de

mayor potencial es el litoral *Oeste*, extendiéndose hacia el centro del país. En estas regiones predominan los cultivos de soja, trigo, sorgo, cebada y maíz. Se identifica otro foco relevante de disponibilidad de biomasa residual en el litoral *Este* debido principalmente a los cultivos de arroz.

Una vez identificada (y cuantificada) la existencia de biomásas residuales que pueden generar cambios sustanciales en la matriz energética, se procedió a determinar sus características como combustible a partir de una serie de análisis físico-químicos. Si bien existen en la bibliografía varios estudios que analizan biomásas similares, el análisis de los rastrojos de estos cultivos generados en Uruguay (y con el abordaje realizado en este trabajo) no tiene precedentes. En comparación con la madera de eucalipto, los rastrojos presentaron peores cualidades como combustible, donde se destaca principalmente la cantidad y calidad de las cenizas generadas en su combustión. Las biomásas residuales generan mayor cantidad de cenizas y las mismas funden a menor temperatura (entre otras propiedades), lo cual implica mayores problemas y desafíos tecnológicos en la operación de los sistemas de combustión. Sumado a esto, los rastrojos también tienen mayor contenido de nitrógeno (y en algunos casos azufre), lo cual deriva en emisiones contaminantes. Si bien otras propiedades o características, como por ejemplo el poder calorífico, contenido de volátiles y matriz carbonosa, composición estructural y degradación térmica, presentan diferencias con el eucalipto, las mismas no son tan significativas ni influyentes como la cantidad y calidad de las cenizas.

Comparando los rastrojos entre sí, desde el punto de vista de la combustión, los de soja presentaron algunas ventajas respecto al resto, como por ejemplo mayor temperatura de fusión de cenizas, y por lo tanto pueden ser considerados como de mejores cualidades. Por debajo de estos se ubican los rastrojos de trigo y sorgo. Luego, en un tercer escalón se ubican los rastrojos de cebada y maíz con una leve mejoría de RC respecto a RM. Por último, claramente se ubica el rastrojo de arroz, con desventajas claras en la mayoría de las propiedades analizadas.

Otro aporte original de este trabajo es el análisis de las mezclas de rastrojos con madera de eucalipto. Considerando que las cenizas son el principal problema en la combustión de rastrojos, se analizaron las propiedades de las cenizas generadas en la co-combustión de eucalipto y rastrojos. A partir de la composición elemental (en sus óxidos principales) y las temperaturas de fusión determinadas experimentalmente, se identificaron tres zonas, sobre el diagra-

ma ternario de composición (ver figura 4.6), según su comportamiento en la temperatura de fusión. A partir del diagrama se pueden identificar mezclas de biomásas que generan cenizas ubicadas en las zonas de peor desempeño, es decir, mezclas de biomásas que generan sinergias negativas en términos de temperatura de fusión de sus cenizas. Por lo tanto, la co-combustión de eucalipto y algunos rastrojos (arroz, cebada, maíz y trigo) puede generar cenizas con temperaturas de fusión inferiores a ambas de forma independiente. Para la mayoría de las mezclas, la composición elemental de sus cenizas fue similar al promedio ponderado de las cenizas generadas de forma independiente (contemplando masa y composición). De este modo, conociendo la composición elemental de las cenizas de biomásas sin mezclar, se puede estimar el comportamiento de las mezclas (que no es proporcional a la mezcla). También se analizaron tendencias entre índices empíricos y las temperaturas de fusión, destacándose la vinculación (parabólica) con $R_{B/A}$ (o el contenido de silicio), donde se observó un valor para el cual las temperaturas de fusión se minimizan. La combinación de Si y K es la peor en términos de temperatura de fusión baja dado que facilita la formación de silicatos de potasio con puntos eutécticos bajos.

Complementario al enfoque técnico de las propiedades como combustible de los rastrojos, se realizó la comparación del impacto ambiental de los ciclos de vida de la generación de calor a partir de la combustión de rastrojos con chip de eucalipto, fueloil, gas natural y GLP. Este análisis se realizó con un enfoque diferente a otros ACV sobre rastrojos identificados en la bibliografía, aquí se profundizó en las etapas agrícolas y en la compensación de nutrientes necesaria al cosechar los rastrojos, además de las emisiones generadas en su combustión. Si bien los resultados obtenidos pueden variar según la metodología de ponderación de impactos, así como respecto a algunas hipótesis o consideraciones tomadas para la generación del inventario, en rasgos generales se destaca que el aprovechamiento de rastrojos como fuente de energía genera mayores impactos ambientales que el chip de eucalipto¹. Las emisiones que inducen este resultado son generadas principalmente en la etapa agrícola y en la propia combustión. Dentro de las emisiones de la combustión se destacan las de NO_X y SO_2 (debido a que los rastrojos tiene mayor contenido de

¹El proceso forestal de eucalipto utilizado para el ACV fue una adaptación de los procesos análogos de Ecoinvent. Los resultados comparativos podrían variar al ajustarse con mayor precisión este proceso al contexto de Uruguay.

nitrógeno y azufre que la madera de eucalipto). En la etapa agrícola, la cosecha de rastrojos y el consecuente aumento de fertilización repercuten en emisiones de CO_2 (por aumento de la erosión y por disminución de SOC secuestrado), así como emisiones de NH_3 y N_2O , entre otras. Sumando a esto, las emisiones de material particulado son sensiblemente más significativas en la combustión de biomásas que de otros combustibles (principalmente gases). Un cambio en el horizonte temporal de los impactos genera cambios en los resultados, donde los rastrojos de maíz, trigo, sorgo y soja generarían menos impacto (en puntuación única) que el eucalipto. Comparado con combustibles fósiles utilizados en el sector industrial, los rastrojos generan impactos similares al de los gases y notoriamente inferiores al del fueloil. Considerando las emisiones de gases de efecto invernadero y los impactos en punto final (puntuación única), los rastrojos con fines energéticos se pueden ordenar de mejor a peor como: RT, RM, RSj, RC, RSr y RA.

Como reflexión final, en base a los resultados obtenidos en esta investigación y contemplando la coyuntura actual de la matriz energética del Uruguay, si bien el potencial energético de los rastrojos es muy elevado, el aprovechamiento de estas biomásas, desde el punto de vista de la situación energética actual del Uruguay, no parece ser una alternativa atractiva, considerando sus características como combustible, ni del impacto ambiental generado por todo el ciclo de vida de su explotación (cuando se compara con el uso de biomásas tradicionales). No obstante, optimizaciones en el uso de fertilizantes, así como la realización de pretratamientos de los rastrojos previo a ser utilizado como combustible, pueden mejorar sus propiedades como combustible (cenizas y emisiones contaminantes) y reducir las emisiones generadas en el campo, lo cual eventualmente derivaría en mejores desempeños. Además, un análisis con mayor profundidad del ciclo de vida de la producción de calor a partir de la combustión leña (o chip) de eucalipto puede cambiar sustancialmente la comparación. Sumado a esto, el análisis económico de estas biomásas, contemplando el hecho de que gran parte de la forestación se destina a la producción de pulpa de celulosa (más aún con una tercer planta de celulosa en construcción), así como la perspectiva social, donde la forestación requiere menor mano de obra que la producción de granos, pueden generar cambios en los resultados generales haciendo que el aprovechamiento de rastrojos como combustible sea de interés.

A partir de los resultados de esta tesis se han publicado dos trabajos en

congresos y se está trabajando para publicar otros cuatro en revistas y/o congresos:

- Characterization of Residual Biomass from Agricultural and Agroindustrial Activities, COBEM 2017 [105].
- Potencial energético de rastrojos cerealeros, CAAE 2019 [47].
- Caracterización de rastrojos como combustible.
- Propiedades de las cenizas de rastrojos.
- Comportamiento de la fusión de cenizas de mezclas de biomasas.
- Análisis de ciclo de vida de la generación térmica a partir de rastrojos.

Trabajos futuros

En el transcurso de toda la investigación han quedado muchas aristas abiertas, en las cuales es interesante continuar profundizado, así como interrogantes o diferentes enfoques para analizar los mismos temas. Algunas de estas temáticas son de interés abordarlas en trabajos futuros con la finalidad de complementar este trabajo así como generar nuevas líneas de estudio. En el mismo orden cronológico del texto, se destacan lo siguiente puntos:

- Los mapas de distribución del potencial energético fueron creados a partir de los datos del Censo del 2011, por lo tanto es de interés actualizar esos resultados una vez se realice un nuevo Censo Nacional.
- Complementario a los mapas de potencial energético, resulta relevante georeferenciar los focos de consumo de biomasa tradicional (industrias y ciudades) con la finalidad de matchear disponibilidad y consumo para identificar localizaciones y cultivos que minimicen el transporte.
- Con la finalidad de mejorar las características de los rastrojos como combustible es de interés analizar pretratamientos (como por ejemplo el lixiviado), así como la variación de las propiedades dependiendo del tiempo de permanencia en el campo entre la cosecha del grano y la cosecha del rastrojo.
- A fin de minimizar los problemas asociados a las bajas temperaturas de fusión de cenizas, analizar a escala de laboratorio y/o industrial el uso de aditivos.

- Profundizar en el análisis de los fenómenos de corrosión generados por las cenizas de rastrojos y las formas de mitigarlos.
- Pensando en la aplicación tanto industrial como residencial, analizar experimentalmente las condiciones más propicias (distribución granulométrica, humedad, etc.) para producir briquetas y/o pellets con cada uno de los rastrojos.
- Realizar ensayos de combustión en una planta piloto y/o en una instalación industrial con la finalidad de identificar los problemas tecnológicos más relevantes y analizar posibles soluciones.
- Teniendo como objetivo el uso energético de los rastrojos, analizar otras rutas de conversión termo-química como la gasificación y/o pirólisis.
- Realizar análisis térmicos con otras tasas de calentamiento a fin de estudiar la cinética de la pirólisis y combustión de estas biomásas.
- Complementar el análisis realizado sobre las temperaturas de fusión de cenizas generadas a partir de mezclas de biomásas, de forma tal de abarcar mayor cantidad de puntos (y más distribuidos) en el diagrama ternario. Complementar el análisis con XRD, STA.
- Debido a la gran dependencia del impacto ambiental, en los ciclos de vida analizados, con la gestión agrícola, erosión del suelo, así como estimación y uso de fertilizantes, el estudio realizado puede mejorarse planteando rotaciones de cultivos y analizando con mayor profundidad la erosión generada al cosechar los rastrojos para cada plan de gestión agrícola específico. Este análisis debe realizarse en el marco de un trabajo interdisciplinario con aporte del área agrícola.
- También para mejorar la comparación entre el ciclo de vida de la leña (o chip) de eucalipto y los rastrojos, resulta muy importante relevar adecuadamente la cadena productiva de la forestación y acondicionamiento como combustible de la madera de eucalipto en las condiciones nacionales.
- Como fue mencionado anteriormente, el enfoque técnico y ambiental debería complementarse con un análisis económico y social del aprovechamiento de rastrojos como combustible.

Referencias bibliográficas

- [1] Hannah Ritchie and Max Roser. Energy. *Our World in Data*, 2020. URL: <https://ourworldindata.org/energy>.
- [2] Luís Augusto Barbosa Cortez, Electo Eduardo Silva Lora, and Edgardo Olivares-Gómez. *Biomassa para energia*. Editora da Unicamp, 2008.
- [3] Naciones unidas. Objetivos de Desarrollo Sostenible. www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/, 2019.
- [4] DNE-MIEM. Balance Energético 2019. Technical report, Dirección Nacional de Energía - MIEM, 2019.
- [5] DNE. Balance Nacional De Energía Útil Del Sector Industrial. Technical report, Dirección Nacional de Energía - Ministerio de Industria, Energía y Minería, 2016.
- [6] MGAP-MIEM-MVOTMA. Probio - Producción de Electricidad a Partir de Biomasa., 2013. URL: <http://www.probio.dne.gub.uy/cms/>.
- [7] MIEM-MVOTMA-MGAP. Proyecto Biovalor. Generando valor con residuos agro-industriales., 2020. <https://biovalor.gub.uy/>.
- [8] P Basu. *Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory*. Elsevier Inc., 2010.
- [9] S. V. Vassilev, D. Baxter, L. K. Andersen, and C. G. Vassileva. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 89:913–933, 2010.
- [10] S. V. Vassilev, D. Baxter, L. K. Andersen, C. G. Vassileva, and T. J. Morgan. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. *Fuel*, 94:1–33, 2012.

- [11] Junmeng Cai, Yifeng He, Xi Yu, Scott W. Banks, Yang Yang, Xingguang Zhang, Yang Yu, Ronghou Liu, and Anthony V. Bridgwater. Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76:309–322 Contents, 2017.
- [12] R. Saidur, E. A. Abdelaziz, A. Demirbas, Hossain M. S., and S Mekhilef. A review on biomass as a fuel for boilers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15:2262–2289, 2011.
- [13] Francesco Cherubini, Neil D. Bird, Annette Cowie, Gerfried Jungmeier, Bernhard Schlamadinger, and Susanne Woess-Gallasch. Energy- and greenhouse gas-based LCA of biofuel and bioenergy systems: Key issues, ranges and recommendations. *Resources, Conservation and Recycling*, 53(8):434–447, 2009.
- [14] Francesco Cherubini and Anders Hammer Strømman. Life cycle assessment of bioenergy systems: State of the art and future challenges. *Bioresource Technology*, 102(2):437–451, 2011.
- [15] J. Werther, M. Saenger, E. U. Hartge, T. Ogada, and Z. Siagi. Combustion of agricultural residues. *Progress in Energy and Combustion Science*, 26(1):1–27, 2000.
- [16] I. Horvat and D. Dović. Combustion of agricultural biomass - Issues and solutions. *Transactions of Famena*, 42(1):75–86, 2018.
- [17] José Luis Míguez, Jacobo Porteiro, Frank Behrendt, Diana Blanco, David Patiño, and Alba Dieguez-Alonso. Review of the use of additives to mitigate operational problems associated with the combustion of biomass with high content in ash-forming species. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 141(February), 2021.
- [18] Soil Quality National Technology Development Team. Crop Residue Removal For Biomass Energy Production: Effects on Soils and Recommendations. *Soil Quality - Agronomy Technical Note*, 19, 2006. USDA - NRCS.
- [19] C. M. Sastre, Y. González-Arechavala, and A. M. Santos. Global warming and energy yield evaluation of Spanish wheat straw electricity ge-

- neration - A LCA that takes into account parameter uncertainty and variability. *Applied Energy*, 154:900–911, 2015.
- [20] Massimo Monteleone, Anna Rita Bernadette Cammerino, Pasquale Garofalo, and Mitra Kami Delivand. Straw-to-soil or straw-to-energy? An optimal trade off in a long term sustainability perspective. *Applied Energy*, 154:891–899, 2015.
- [21] IPCC. Capítulo 5 Tierras de Cultivo. *Directrices del IPCC de 2006 para los inventarios nacionales de gases de efecto invernadero*, pages 1–74, 2006.
- [22] Carly Whittaker, Aiduan Li Borrión, Linda Newnes, and Marcelle McManus. The renewable energy directive and cereal residues. *Applied Energy*, 122(2014):207–215, 2014.
- [23] Neil Bird. Using a Life Cycle Assessment Approach to Estimate the Net Greenhouse Gas Emission of Bioenergy. Technical report, International Energy Agency, 2011.
- [24] B. Batidzirai, M. Valk, B. Wicke, M. Junginger, V. Daioglou, W. Euler, and A. P.C. Faaij. Current and future technical, economic and environmental feasibility of maize and wheat residues supply for biomass energy application: Illustrated for South Africa. *Biomass and Bioenergy*, 92:106–129, 2016.
- [25] Avebiom. Asociación Española de Valorización Energética de la Biomasa. 2021. <https://www.avebiom.org/>.
- [26] European Parliament. Renewable energy directive. *Official Journal of the European Union*, 140:16–62, Abril 2009. Directive 200928/EC of the European Parliament and of the council.
- [27] Oficina de estadísticas agropecuarias (DIEA)/ Ministerio de ganadería agricultura y pesca (MGAP). Anuario estadístico agropecuario 2020. Technical report, Ministerio de ganadería agricultura y pesca (MGAP), 2020. <https://descargas.mgap.gub.uy/DIEA/Anuarios/Anuario2020/ANUARIO2020.pdf>.

- [28] Carlos Faroppa. Evaluación de la disponibilidad de residuos o subproductos de biomasa a nivel nacional. Technical report, Energy Consulting Services SA, Montevideo, 2010.
- [29] Iván López Moreda. The potential of biogas production in Uruguay. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 54:1580–1591, 2016.
- [30] DNE. Mapas energéticos. Technical report, Dirección Nacional de Energía, 2017.
- [31] Pedro Curto, Gabriel Pena, Carlos Mantero, Guillermo Siri, Nestor Tancredi, Alejandro Amaya, Avaro Durante, Agustín Ibañez, Federico Ernst, Lidio Braga, and Mario Flores. Cuantificación y evaluación del potencial energético de residuos agrarios y agroindustriales no tradicionales. Technical report, UdelaR, Montevideo, 2017.
- [32] DIEA. Anuario Estadístico Agropecuario 2017. Technical report, Ministerio de Ganadería, Agricultura y Pesca, 2018.
- [33] DIEA. Censo general agropucuario 2011. Technical report, Ministerio de Ganadería, Agricultura y Pesca, 2012.
- [34] Amanullah and Inamullah. Dry Matter Partitioning and Harvest Index Differ in Rice Genotypes with Variable Rates of Phosphorus and Zinc Nutrition. *Rice Science*, 23(2):78–87, 2016.
- [35] Murray Unkovich, Jeff Baldock, and Matthew Forbes. Variability in harvest index of grain crops and potential significance for carbon accounting: Examples from Australian agriculture. *Advances in Agronomy*, 2010.
- [36] Jianling Fan, Brian Mcconkey, Henry Janzen, Lawrence Townley-smith, and Hong Wang. Field Crops Research Harvest index – yield relationship for estimating crop residue in cold continental climates. *Field Crops Research*, 204:153–157, 2017.
- [37] Marcelo German Bongiovanni. Crecimiento de cultivares de soja de gm iii al viii en fechas de siembra de octubre a diciembre, en villa mercedes, campañas agrícolas 1998/99 y 1999/00, 2001.

- [38] A. R. Kemanian, C. O. Stöckle, D. R. Huggins, and L. M. Viega. A simple method to estimate harvest index in grain crops. *Field Crops Research*, 103:208–216, 2007.
- [39] Liang Tang, Hong Gao, Hirooka Yoshihiro, Homma Koki, Nakazaki Tetsuya, Tian sheng Liu, Shiraiwa Tatsuhiko, and Zheng jin Xu. Erect panicle super rice varieties enhance yield by harvest index advantages in high nitrogen and density conditions. *Journal of Integrative Agriculture*, 16(7):1467–1473, 2017.
- [40] Q.A. Khaliq, M.A. Karim, M.A. Saleque, M.M. Haque, A.J.M.S. Karim, and M.A.A. Mamun. Evaluation of different fertilizer management guidelines for boro rice cultivation in south central coastal region of Bangladesh. *Annals of Agrarian Science*, 16(4):466–475, 2018.
- [41] Ministerio de Ganadería Agricultura y Pesca. Resolución N° 397/18, 2018.
- [42] Senado y la Cámara de Representantes de la República Oriental del Uruguay. Uso y conservación de los suelos y de las aguas, 1981.
- [43] Jacopo Giuntoli, Aikaterini K. Boulamanti, Sara Corrado, Mahsa Motegh, Alessandro Agostini, and David Baxter. Environmental impacts of future bioenergy pathways: The case of electricity from wheat straw bales and pellets. *GCB Bioenergy*, 5(5):497–512, 2013.
- [44] Carmen Rocío Rodríguez Pleguezuelo, Víctor Hugo Durán Zuazo, José Luis Muriel Fernández, and Dionisio Franco Tarifa. Descomposición de hojarasca y reciclado del nitrógeno de frutales tropicales y subtropicales en terrazas de cultivo en la costa de Granada (SE España). *Comunicata Scientiae*, 2(1):42–48, 2011.
- [45] UNE-ISO. UNE-EN ISO 14918: Biocombustibles sólidos - Determinación del poder calorífico, 2011.
- [46] Jørgen Hinge. Elaboration of a Platform for Increasing Straw Combustion in Sweden, based on Danish Experiences. Technical report, Danish Technological Institute, Stockholm, 2009.

- [47] Gabriel Pena-Vergara, Germán Navarrete, and Pedro Curto. Potencial energético de rastrojos cerealeros. In *II Congreso de Agua, Ambiente y Energía*. Asociación de Universidades Grupo Montevideo, 2019. Montevideo, Uruguay.
- [48] Gerardo Almeida. Estudio de casos sobre combustibles forestales. Technical report, 2001.
- [49] Sjaak van Loo and Jaap Koppejan. *Handbook biomass combustion co-firing.pdf*. Earthscan, 2008.
- [50] A. A. Khan, W. De Jong, P. J. Jansens, and H. Spliethoff. Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. *Fuel Processing Technology*, 90:21–50, 2009.
- [51] Daya Ram Nhuchhen. Prediction of carbon, hydrogen, and oxygen compositions of raw and torrefied biomass using proximate analysis. *Fuel*, 180:348–356, 2016.
- [52] S. V. Vassilev, D. Baxter, L. K. Andersen, and C. G. Vassileva. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification. *Fuel*, 105:40–76, 2013.
- [53] B. M. Jenkins, L. L. Baxter, T. R. Miles Jr, and Miles T. R. Combustion properties of biomass. *Fuel Processing Technology*, 54:17–46, 1998.
- [54] Vishnu Menon and Mala Rao. Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals and biorefinery concept. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38(4):522–550, 2012.
- [55] Yengkhom Disco Singh, Pinakeswar Mahanta, and Utpal Bora. Comprehensive characterization of lignocellulosic biomass through proximate, ultimate and compositional analysis for bioenergy production. *Renewable Energy*, 103:490–500, 2017.
- [56] Stanislav V. Vassilev, Christina G. Vassileva, Yun Cai Song, Wen Ying Li, and Jie Feng. Ash contents and ash-forming elements of biomass and their significance for solid biofuel combustion. *Fuel*, 208:377–409, 2017.

- [57] Stanislav V. Vassilev, David Baxter, and Christina G. Vassileva. An overview of the behaviour of biomass during combustion: Part I. Phase-mineral transformations of organic and inorganic matter. *Fuel*, 112:391–449, 2013.
- [58] Stanislav V. Vassilev, David Baxter, Lars K. Andersen, and Christina G. Vassileva. An overview of the composition and application of biomass ash.: Part 2. Potential utilisation, technological and ecological advantages and challenges. *Fuel*, 105:19–39, 2013.
- [59] Stanislav V. Vassilev, David Baxter, and Christina G. Vassileva. An overview of the behaviour of biomass during combustion: Part II. Ash fusion and ash formation mechanisms of biomass types. *Fuel*, 117(Part A):152–183, 2014.
- [60] Ayhan Demirbas. Combustion characteristics of different biomass fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 30(2):219–230, 2004.
- [61] Andrzej Bryś, Joanna Bryś, Ewa Ostrowska-Ligeża, Agnieszka Kaleta, Krzysztof Górnicki, Szymon Głowacki, and Piotr Koczoń. Wood biomass characterization by DSC or FT-IR spectroscopy. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 126(1):27–35, 2016.
- [62] S R Turns. *An introduction of Combustion: Concepts and applications*. Turns, S. R., 2012.
- [63] S A Channiwala and P P Parikh. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel*, 81:1051–1063, 2002.
- [64] J Parikh, S A Channiwala, and Ghosal G.K. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. *Fuel*, 84:487–494, 2005.
- [65] Juan F. Saldarriaga, Roberto Aguado, Aitor Pablos, Maider Amutio, Martin Olazar, and Javier Bilbao. Fast characterization of biomass fuels by thermogravimetric analysis (TGA). *Fuel*, 140:744–751, 2015.
- [66] Harun Uzun, Zeynep Yıldız, Jillian L. Goldfarb, and Selim Ceylan. Improved prediction of higher heating value of biomass using an artificial neural network model based on proximate analysis. *Bioresource Technology*, 234:122–130, 2017.

- [67] Jianfeng Shen, Shuguang Zhu, Xinzhi Liu, Houlei Zhang, and Junjie Tan. The prediction of elemental composition of biomass based on proximate analysis. *Energy Conversion and Management*, 51(5):983–987, 2010.
- [68] Ayşe ÖzyuğUran and Serdar Yaman. Prediction of Calorific Value of Biomass from Proximate Analysis. *Energy Procedia*, 107(September 2016):130–136, 2017.
- [69] Ayse Ozyuguran, Aysen Akturk, and Serdar Yaman. Optimal use of condensed parameters of ultimate analysis to predict the calorific value of biomass. *Fuel*, 214(October 2016):640–646, 2018.
- [70] Jigisha Parikh, S.A. Channiwala, and G.K. Ghosal. A correlation for calculating elemental composition from proximate analysis of biomass materials. *Fuel*, 86:1710–1719, 2007.
- [71] Daya Ram Nhuchhen and P Abdul Salam. Estimation of higher heating value of biomass from proximate analysis : A new approach. *Fuel*, 99:55–63, 2012.
- [72] A. Garcia-Maraver, J. Mata-Sanchez, M. Carpio, and J. A. Perez-Jimenez. Critical review of predictive coefficients for biomass ash deposition tendency. *Journal of the Energy Institute*, 90:214–228, 2017.
- [73] Shurong Wang, Gongxin Dai, Haiping Yang, and Zhongyang Luo. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 62:33–86, 2017.
- [74] Furukawa h. Isikgor and C. Remizi Becer. Lignocellulosic Biomass: A Sustainable Platform for Production of Bio-Based Chemicals and Polymers. *Polymer Chemistry*, pages 547–563, 2015.
- [75] E. Lora and O. Venturini. *Biocombustiveis*, volume 1. Lora, E. and Venturini, O., 2012.
- [76] Michael E. Brown. *Introduction to thermal analysis*. Kluwer Academic Publishers, 2001.
- [77] Zhihua Chen, Mian Hu, Xiaolei Zhu, Dabin Guo, Shiming Liu, Zhiquan Hu, Bo Xiao, Jingbo Wang, and Mahmood Laghari. Bioresource Tech-

- nology Characteristics and kinetic study on pyrolysis of five lignocellulosic biomass via thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, 192:441–450, 2015.
- [78] Thossaporn Onsree, Nakorn Tippayawong, Anqing Zheng, and Haibin Li. Pyrolysis behavior and kinetics of corn residue pellets and eucalyptus wood chips in a macro thermogravimetric analyzer. *Case Studies in Thermal Engineering*, 12(May):546–556, 2018.
- [79] Erika Mészáros, Gábor Várhegyi, and Emma Jakab. Thermogravimetric and Reaction Kinetic Analysis of Biomass Samples from an Energy Plantation. *Energy and Fuels*, pages 1–29, 2004.
- [80] Nebojša G. Manić, Bojan Ž. Janković, Dragoslava D. Stojiljković, Vladimir V. Jovanović, and Miloš B. Radojević. Tga-Dsc-Ms Analysis of Pyrolysis Process. *Thermal Science*, 23:1457–1472, 2019.
- [81] Yesid Javier Rueda-Ordóñez and Katia Tannous. Isoconversional kinetic study of the thermal decomposition of sugarcane straw for thermal conversion processes. *Bioresource Technology journal*, 196(11241):136–144, 2015.
- [82] Morten Gunnar Grønli. Thermogravimetric Analysis and Devolatilization Kinetics of Wood. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, pages 4201–4208, 2002.
- [83] Nourelhouda Boukaous, Lokmane Abdelouahed, Mustapha Chikhi, Abdeslam-Hassen Meniai, Chetna Mohabeer, and Taouk Bechara. Combustion of Flax Shives, Beech Wood, Pure Woody Pseudo-Components and Their Chars: A Thermal and Kinetic Study. *Energies*, 11, 2018.
- [84] D. A. Mortari, I. Avila, A. M. Dos Santos, and P. M. Crnkovic. Study of Thermal Decomposition and Ignition Temperature of Bagasse, Coal and Their Blends. *Revista de Engenharia Térmica*, 9(1-2):81, 2010.
- [85] H. Viana, A. Rodrigues, D. M.M. Lopes, R. Godina, L. J.R. Nunes, and J. C.O. Matias. Pinus Pinaster and Eucalyptus Globulus Energetic Properties and Ash Characterization. *Proceedings - 2018 IEEE International Conference on Environment and Electrical Engineering and 2018 IEEE*

Industrial and Commercial Power Systems Europe, IEEEIC/I and CPS Europe 2018, pages 1–4, 2018.

- [86] Aneta Magdziarz, Ajay K. Dalai, and Janusz A. Koziński. Chemical composition, character and reactivity of renewable fuel ashes. *Fuel*, 176:135–145, 2016.
- [87] Zhijia Liu, Tao Zhang, Jian Zhang, Hongzhong Xiang, Xiaomeng Yang, Wanhe Hu, Fang Liang, and Bingbing Mi. Ash fusion characteristics of bamboo, wood and coal. *Energy*, 161:517–522, 2018.
- [88] ASTM. ASTM-D1857: Standard Test Method for Fusibility of Coal and Coke Ash, 2004.
- [89] B. Urbanek, A. Szydełko, and K. Czajka. Risks of boiler operation during slagging and fouling process – a new methods for the determination of ash sintering temperatures. *Challenges of Modern Technology*, 4(2):47–52, 2013.
- [90] Chunxiang Chen, Yingxin Bi, Yuting Huang, and Haozhong Huang. Review on slagging evaluation methods of biomass fuel combustion. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 155(December 2020):105082, 2021.
- [91] Yanqing Niu, Houzhang Tan, and Shi’En Hui. Ash-related issues during biomass combustion: Alkali-induced slagging, silicate melt-induced slagging (ash fusion), agglomeration, corrosion, ash utilization, and related countermeasures. *Progress in Energy and Combustion Science*, 52:1–61, 2016.
- [92] Xiwen Yao, Kaili Xu, and Yu Liang. Comparing the Thermo-Physical Properties of Rice Husk and Rice Straw as Feedstock for Thermochemical Conversion and Characterization of their Waste Ashes from Combustion. *BioResources*, 11(4):10549–10564, 2016.
- [93] Paula Teixeira, Helena Lopes, Ibrahim Gulyurtlu, Nuno Lapa, and Pedro Abelha. Evaluation of slagging and fouling tendency during biomass co-firing with coal in a fluidized bed. *Biomass and Bioenergy*, 39:192–203, 2012.

- [94] Diego Luis Franco Jacome. *Avaliação das características físico-químicas das cinzas de bagaço e palha de cana-de-açúcar*. PhD thesis, Unicamp, 2018.
- [95] Juan Luis Rodríguez, Xana Álvarez, Enrique Valero, Luis Ortiz, Natalia de la Torre-Rodríguez, and Carolina Acuña-Alonso. Design of solid bio-fuels blends to minimize the risk of sintering in biomass boilers. *Journal of the Energy Institute*, 93(6):2409–2414, 2020.
- [96] D. Vamvuka and D. Zografos. Predicting the behaviour of ash from agricultural wastes during combustion. *Fuel*, 83:2051–2057, 2004.
- [97] D. Vamvuka and E. Kakaras. Ash properties and environmental impact of various biomass and coal fuels and their blends. *Fuel Processing Technology*, 92(3):570–581, 2011.
- [98] Miguel J. Fernández, Irene Mediavilla, Ruth Barro, Elena Borjabad, Raquel Ramos, and Juan E. Carrasco. Sintering reduction of herbaceous biomass when blended with woody biomass: predictive and combustion tests. *Fuel*, 239(August 2018):1115–1124, 2019.
- [99] UNE-ISO. UNE-EN ISO 18134-1: Biocombustibles sólidos - Determinación del contenido de humedad - Método de secado en estufa - Parte 1: Humedad total - Método de referencia, 2016.
- [100] UNE-ISO. UNE-EN ISO 14780: Biocombustibles sólidos - Preparación de muestras, 2012.
- [101] UNE-ISO. UNE-EN ISO 18134-2: Biocombustibles sólidos - Determinación del contenido de humedad - Método de secado en estufa - Parte 2: Humedad total - Método simplificado, 2016.
- [102] UNE-ISO. UNE-EN ISO 18134-3: Biocombustibles sólidos - Determinación del contenido de humedad - Método de secado en estufa - Parte 3: Humedad de la muestra para análisis general, 2016.
- [103] UNE-ISO. UNE-EN ISO 18122: Biocombustibles sólidos - Determinación del contenido de ceniza, 2016.
- [104] UNE-ISO. UNE-EN ISO 18123: Biocombustibles sólidos - Determinación del contenido en materia volátil, 2016.

- [105] Gabriel Pena-vergara, Alvaro Durante, Pedro Curto-risso, Nestro Tancredi, Alejandro Amaya, Ana Claudia Pina, and Edgar Franco. Characterization of residual biomass from agricultural and agroindustrial activities. In *COBEM 2017*. Associação Brasileira de Engenharia e Ciências Mecânicas, 2017. Curitiba, Brasil.
- [106] Francesco Cherubini. The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. *Energy Conversion and Management*, 51(7):1412–1421, 2010.
- [107] Francesco Cherubini and Sergio Ulgiati. Crop residues as raw materials for biorefinery systems - A LCA case study. *Applied Energy*, 87(1):47–57, 2010.
- [108] G. Pena-Vergara, F. J. Borges Gomes, L. Colodette, and W. A. Bizzo. Characterization and energy potential assesment of foresty residues from the paper and pulp industry. *5th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation*, 2014.
- [109] José Otávio Brito, Luiz E. G. Barrichelo, Hilton Thadeu Z. do Couto, Edsion C. M. Fazzio, Lenine Corradini, Marco A. Carrera, and Antonio José Migliorini. Avaliação das características dos resíduos de exploração florestal do eucalipto para fins energéticos. Technical report, Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais., 1979.
- [110] Waldir Antonio Bizzo, Paulo César Lenço, Danilo José Carvalho, and João Paulo Soto Veiga. The generation of residual biomass during the production of bio-ethanol from sugarcane, its characterization and its use in energy production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29:589–603, 2014.
- [111] Luis Ortíz, Alejandro Tejada, Antonio Vázquez, and Gonzalo Piñeiro Veiras. Aprovechamiento de la Biomasa Forestal producida por la Cadena Monte-Industria. Parte III: Producción de elementos densificados. *Revista CIS-Madera*, 10:17–32, 2003.
- [112] Gabriel Pena-Vergara. Caracterização e Avaliação do Potencial Energético dos Resíduos Florestais da Indústria de Papel e Celulose 39/2014. Master’s thesis, Universidad Estadual de Campinas (Unicamp), 02 2014.

- [113] Xin Huang, Jing Pei Cao, Xiao Yan Zhao, Jing Xian Wang, Xing Fan, Yun Peng Zhao, and Xian Yong Wei. Pyrolysis kinetics of soybean straw using thermogravimetric analysis. *Fuel*, 169:93–98, 2016.
- [114] Paolo Ghetti, Leandro Ricca, and Luciana Angelini. Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products. *Fuel*, 75(5):565–573, 1996.
- [115] S. Pérez, C.J. Renedo, A. Ortiz, M. Mañana, and D. Silió. Energy evaluation of the Eucalyptus globulus and the Eucalyptus nitens in the north of Spain (Cantabria). *Thermochimica Acta*, 451(1-2):57–64, 2006.
- [116] Larry L. Baxter. Ash deposition during biomass and coal combustion: A mechanistic approach. *Biomass and Bioenergy*, 4(2):85–102, 1993.
- [117] Benjamin F. Mann, Hongmei Chen, Elizabeth M. Herndon, Rosalie K. Chu, Nikola Tolic, Evan F. Portier, Taniya Roy Chowdhury, Errol W. Robinson, Stephen J. Callister, Stan D. Wullschleger, David E. Graham, Liyuan Liang, and Baohua Gu. Indexing permafrost soil organic matter degradation using high-resolution mass spectrometry. *PLoS ONE*, 10(6):1–16, 2015.
- [118] A. Ergüdenler and A. E. Ghaly. A comparative study on the thermal decomposition of four cereal straws in an oxidizing atmosphere. *Bioresource Technology*, 50(3):201–208, 1994.
- [119] Wilson B. Musinguzi, Mackay A.E. Okure, Liang Wang, Adam Sebbit, and Terese Løvås. Thermal characterization of Uganda’s Acacia hockii, Combretum molle, Eucalyptus grandis and Terminalia glaucescens for gasification. *Biomass and Bioenergy*, 46:402–408, 2012.
- [120] Ritesh Kumar, K K Padey, N Chandrasshekar, and Sanjai Mohan. Study of age and height wise variability on calorific value and other fuel properties of Eucalyptus hybrid, Acacia auriculaeformis and Casuarina equisetifolia. *Biomass and Bioenergy*, 35:1339–1344, 2011.
- [121] G Almeida, J O Brito, and P Perré. Alterations in energy properties of eucalyptus wood and bark subjected to torrefaction: The potential of mass loss as a synthetic indicator. *Bioresource Technology*, 101:9778–9784, 2010.

- [122] Henning Jørgense, Jan Bach Kristensen, and Claus Felby. Enzymatic conversion of lignocellulose into fermentable sugars: challenges and opportunities. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 6(3):246–256, 2007.
- [123] A. Saddawi, J. M. Jones, A. Williams, and C. Le Coeur. Commodity fuels from biomass through pretreatment and torrefaction: Effects of mineral content on torrefied fuel characteristics and quality. *Energy and Fuels*, 26(11):6466–6474, 2012.
- [124] Kricka Tajana, Bil Nikola, Zija, Jurisic Vanja, Voca Neven, and Matin Ana. Energy analysis of main residual biomass in Croatia. *African Journal of Agricultural Research*, 7(48):6383–6388, 2012.
- [125] John W. Eaton, Soren Hauberg David Bateman, and Rik Wehbring. *GNU Octave version 3.8.1 manual: a high-level interactive language for numerical computations*. CreateSpace Independent Publishing Platform, 2014. URL: gnu.org/software/octave/doc/interpreter.
- [126] Yesid Javier Rueda-Ordóñez, Katia Tannous, and Edgardo Olivares-gómez. An empirical model to obtain the kinetic parameters of lignocellulosic biomass pyrolysis in an independent parallel reactions scheme. *Fuel Processing Technology*, 140:222–230, 2015.
- [127] Yesid Javier Rueda-Ordóñez and Katia Tannous. Thermal decomposition of sugarcane straw, kinetics and heat of reaction in synthetic air. *Bioresource Technology*, 211:231–239, 2016.
- [128] Ruirui Xiao, Wei Yang, Xingshun Cong, Kai Dong, Jie Xu, and Dengfeng Wang. Thermogravimetric analysis and reaction kinetics of lignocellulosic biomass pyrolysis. *Energy*, 201:117537, 2020.
- [129] Junmeng Cai, Di Xu, Zhujun Dong, Xi Yu, Yang Yang, Scott W. Banks, and Anthony V. Bridgwater. Processing thermogravimetric analysis data for isoconversional kinetic analysis of lignocellulosic biomass pyrolysis: Case study of corn stalk. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82(September 2017):2705–2715, 2018.
- [130] Zhihua Chen, Quanjie Zhu, Xun Wang, Bo Xiao, and Shiming Liu. Pyrolysis behaviors and kinetic studies on Eucalyptus residues using ther-

- mogravimetric analysis. *Energy Conversion and Management*, 105:251–259, 2015.
- [131] Mauro Mureddu, Federica Dessì, Alessandro Orsini, Francesca Ferrara, and Alberto Pettinau. Air- and oxygen-blown characterization of coal and biomass by thermogravimetric analysis. *Fuel*, 212(October 2017):626–637, 2018.
- [132] Thomas Grotkjær, Kim Dam-Johansen, Anker D. Jensen, and Peter Glarborg. An experimental study of biomass ignition. *Fuel*, 82(7):825–833, 2003.
- [133] X. Huang, X. Jiang, X. Han, and H. Wang. Combustion Characteristics of Fine- and Micro-pulverized Coal in the Mixture of O₂/CO₂. *Energy and Fuels*, 22, 2008.
- [134] J. M. Jones, A. Saddawi, B. Dooley, E. J. S. Mitchell, J. Werner, D.j. Waldron, S. Weatherstone, and A. Williams. Low temperature ignition of biomass. *Fuel Processing Technology*, 134:372–377, 2015.
- [135] Jianbiao Chen, Yanhong Wang, Xuemei Lang, Xiu’e Ren, and Shuanshi Fan. Comparative evaluation of thermal oxidative decomposition for oil-plant residues via thermogravimetric analysis: Thermal conversion characteristics, kinetics, and thermodynamics. *Bioresource Technology*, 243:37–46, 2017.
- [136] Jianli Huang, Jingyong Liu, Jiacong Chen, Wuming Xie, Jiahong Kuo, Xingwen Lu, Kenlin Chang, Shaoting Wen, Guang Sun, Haiming Cai, Musa Buyukada, and Fatih Evrendilek. Combustion behaviors of spent mushroom substrate using TG-MS and TG-FTIR: Thermal conversion, kinetic, thermodynamic and emission analyses. *Bioresource Technology*, 266:389–397, 2018.
- [137] Yuan Zhang, Liping Kang, Hongmei Li, Xianzhang Huang, Xiaoyu Liu, Lanping Guo, and Luqi Huang. Characterization of moxa floss combustion by TG/DSC, TG-FTIR and IR. *Bioresource Technology*, 288(April):121516, 2019.
- [138] Gábor Várhegyi. Aims and methods in non-isothermal reaction kinetics. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 79:278–288, 2007.

- [139] Chuihan Chen, Wei Miao, Cheng Zhou, and Hongjuan Wu. Bioresource Technology Thermogravimetric pyrolysis kinetics of bamboo waste via Asymmetric Double Sigmoidal (Asym2sig) function deconvolution. *Bioresource Technology*, 225:48–57, 2017.
- [140] H Yang, R Yan, H Chen, D Ho Lee, and C Zheng. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86:1781–1788, 2007.
- [141] Jun Yi Yeo, Bridgid Lai Fui Chin, Jun Kit Tan, and Ying Sheng Loh. Comparative studies on the pyrolysis of cellulose, hemicellulose, and lignin based on combined kinetics. *Journal of the Energy Institute*, 92(1):27–37, 2019.
- [142] Jie Zhao, Qingcheng Wang, Lihui Yu, and Liyan Wu. TG–DSC analysis of straw biomass pyrolysis and release characteristics of noncondensable gas in a fixed-bed reactor. *Drying Technology*, 35(3):347–355, 2017.
- [143] Jaeyong Park, Asim Riaz, Rizki Insyani, and Jaehoon Kim. Understanding the relationship between the structure and depolymerization behavior of lignin. *Fuel*, 217(October 2017):202–210, 2018.
- [144] A. Álvarez, C. Pizarro, R. García, J. L. Bueno, and A. G. Lavín. Determination of kinetic parameters for biomass combustion. *Bioresource Technology*, 216:36–43, 2016.
- [145] Jean Constantino Gomes da Silva, Jaqueline Gondim de Albuquerque, Wendell Venicio de Araujo Galdino, Silvia Layara Floriani Andersen, and Rennio Felix de Sena. Single-step and multi-step thermokinetic study – Deconvolution method as a simple pathway for describe properly the biomass pyrolysis for energy conversion. *Energy Conversion and Management*, 209(December 2019):112653, 2020.
- [146] Elisa Lopez-Capel, Saran P. Sohi, John L. Gaunt, and David A. C. Manning. Use of Thermogravimetry–Differential Scanning Calorimetry To Characterize Modelable Soil Organic Matter Fractions. *Soil Science Society of America Journal*, 69(1):136–140, 2005.
- [147] Martín Miguel Torres Brunengo. *Lutitas Pirobotuminosas con residuos de biomasa Evaluación de la co-combustión de Lutitas Pirobotuminosas con residuos de biomasa*. PhD thesis, Universidad de la República, 2019.

- [148] C. Asquer, G. Cappai, A. Carucci, G. De Gioannis, A. Muntoni, M. Pirredda, and D. Spiga. Biomass ash characterisation for reuse as additive in composting process. *Biomass and Bioenergy*, 123(February):186–194, 2019.
- [149] Fenghai Li, Meng Li, Huimin Zhao, and Yitian Fang. Experimental investigation of ash deposition behaviour modification of straws by lignite addition. *Applied Thermal Engineering*, 125:134–144, 2017.
- [150] Gabriel Pena-Vergara, Luis Roberto Castro, Carlos Alberto Gasparetto, and Waldir Antonio Bizzo. Energy from planted forest and its residues characterization in Brazil. *Energy*, 239:122243, 2022.
- [151] Faris Matakah, Parviz Soroushian, Saqib Ul Abideen, and Amirpasha Peyvandi. Use of non-wood biomass combustion ash in development of alkali-activated concrete. *Construction and Building Materials*, 121:491–500, 2016.
- [152] H. P. Nielsen, L. L. Baxter, G. Sclippab, C. Morey, F. J. Frandsen, and K. Dam-Johansen. Deposition of potassium salts on heat transfer surfaces in straw-fired boilers: A pilot-scale study. *Fuel*, 79(2):131–139, 2000.
- [153] J.B. Kitto and S.C. Stultz. *Steam its generation and use*. The Babcock and Wilcox Company, 41 edition, 2005.
- [154] Yanqing Niu, Yiming Zhu, Houzhang Tan, Xuebin Wang, Shi'en Hui, and Wenzhi Du. Experimental study on the coexistent dual slagging in biomass-fired furnaces: Alkali- and silicate melt-induced slagging. *Proceedings of the Combustion Institute*, 35(2):2405–2413, 2015.
- [155] Liang Wang, Øyvind Skreiberg, Michael Becidan, and Hailong Li. Sintering of rye straw ash and effect of additives. *Energy Procedia*, 61(1876):2008–2011, 2014.
- [156] Fenghai Li, Bing Yu, Guixiu Wang, Hongli Fan, Tao Wang, Mingxi Guo, and Yitian Fang. Investigation on improve ash fusion temperature (AFT) of low-AFT coal by biomass addition. *Fuel Processing Technology*, 191(October 2018):11–19, 2019.

- [157] Xueli Chen, Jianye Tang, Xiaojun Tian, and Li Wang. Influence of biomass addition on Jincheng coal ash fusion temperatures. *Fuel*, 160:614–620, 2015.
- [158] Hongli Fan, Fenghai Li, Qianqian Guo, and Mingxi Guo. Effect of high silicon-aluminum coal ashes on sintering and fusion characteristics of a potassium-rich biomass ash. *Journal of the Energy Institute*, 93(5):1781–1789, 2020.
- [159] Guangjun Lu, Kai Zhang, and Fangqin Cheng. The fusion characteristics of ashes from anthracite and biomass blends. *Journal of the Energy Institute*, 91(5):797–804, 2018.
- [160] Verena E.M. Schmitt and Martin Kaltschmitt. Effect of straw proportion and Ca- and Al-containing additives on ash composition and sintering of wood-straw pellets. *Fuel*, 109:551–558, 2013.
- [161] L. Y. Yu, L. W. Wang, and P. S. Li. Study on prediction models of biomass ash softening temperature based on ash composition. *Journal of the Energy Institute*, 87(3):215–219, 2014.
- [162] Marek Pronobis. Evaluation of the influence of biomass co-combustion on boiler furnace slagging by means of fusibility correlations. *Biomass and Bioenergy*, 28(4):375–383, 2005.
- [163] Xiaoyu Shang, Siqi Song, and Jingwei Yang. Comparative Environmental Evaluation of Straw Resources by LCA in China. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2020, 2020.
- [164] ISO 14040. Environmental Management—Life Cycle Assessment—Principles and Framework, 2006.
- [165] ISO 14044. Environmental Management—Life Cycle Assessment—Requirements and Guidelines, 2006.
- [166] Mark A.J. Huijbregts, Zoran J.N. Steinmann, Pieter M.F. Elshout, Gea Stam, Francesca Verones, Marisa Vieira, Michiel Zijp, Anne Hollander, and Rosalie van Zelm. ReCiPe2016: a harmonised life cycle impact assessment method at midpoint and endpoint level. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 22(2):138–147, 2017.

- [167] W. W. Wilhelm, J. M.F. Johnson, J. L. Hatfield, W. B. Voorhees, and D. R. Linden. Crop and Soil Productivity Response to Corn Residue Removal: A Literature Review. *Agronomy Journal*, 96(1):1–17, 2004.
- [168] J. Giuntoli, A. Agostini, S. Caserini, E. Lugato, D. Baxter, and L. Marelli. Climate change impacts of power generation from residual biomass. *Biomass and Bioenergy*, 89(2016):146–158, 2016.
- [169] RSB. GHG Calculation Methodology. Technical report, RSB - Roundtable on Suitable Biomaterials, Geneva, Switzerland, 2012. URL: <http://www.rsb.org>.
- [170] ARENA Australian Renewable Energy Agency. Life Cycle Assessment (LCA) of Bioenergy Products and Projects. 2016. <https://arena.gov.au/assets/2017/02/AU21285-ARENA-LCA-Guidelines-AW2.pdf>.
- [171] Stefan Muench and Edeltraud Guenther. A systematic review of bioenergy life cycle assessments. *Applied Energy*, 112:257–273, 2013.
- [172] T Nemecek, X Bengoa, V Rossi, S Humbert, J Lansche, and P Mouron. World Food LCA Database: Methodological guidelines for the life cycle inventory of agricultural products. Version 2.0. Technical Report July, Quantis and Agroscope, Lausanne and Zurich, 2014.
- [173] Ecoinvet. Ecoinvent database V.3.7, 2020.
- [174] Cámara Nercantil de Productos del País. Precios de Cereales y Oleoginosas, 2021. <http://www.camaramercantil.com.uy/softis/documentos/dl/ceroleag/>.
- [175] IPCC. Metodologías Genéricas Aplicables a Múltiples. *Directrices del IPCC 2006 para los Inventarios Nacionales de Gases de Efecto Invernadero Volumen 4 Agricultura, Silvicultura y Otros Usos de la Tierra.*, pages 1–66, 2006.
- [176] Thomas Nemecek, Julian Schnetzer, and Jürgen Reinhard. Updated and harmonised greenhouse gas emissions for crop inventories. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 21(9):1361–1378, 2016.

- [177] S. Chowdhury, M. Farrell, G. Butler, and N. Bolan. Assessing the effect of crop residue removal on soil organic carbon storage and microbial activity in a no-till cropping system. *Soil Use and Management*, 31(4):450–460, 2015.
- [178] Douglas W. Pribyl. A critical review of the conventional SOC to SOM conversion factor. *Geoderma*, 156(3-4):75–83, 2010.
- [179] Victoria Mancassola, Mariana Hill, Carlos Clérico, and Gabriela Sánchez. Estimación de la relación de pérdida de suelo (RPS) para cultivos hortícolas en el sur de Uruguay Estimation of Soil Loss Ratio (SLR) for Horticultural Crops in Southern Uruguay. *Agrociencia Uruguay*, 4:95–108, 2016.
- [180] Harold F. Reetz. *Fertilizers and their efficient use*. International Fertilizer Industry Association (IFA), 2016.
- [181] Vaclav Smil. *Cycles of Life : Civilization and the Biosphere*. New York, United States, 2000.
- [182] Alejandro Morón and A Quincke. Avances de resultados en el estudio de la calidad de los suelos en agricultura en el departamento de Soriano. *Jornada Técnica El efecto de la Agricultura en la Calidad de los Suelos y Fertilización de Cultivos*, pages 5–9, 2010.
- [183] Fernando O. García and Adrián A. Correndo. Cálculo de Requerimientos Nutricionales: Cereales, oleaginosas, industriales, forrajeras y horatizas. *IPNI - International Plant Nutrition Institute*, 02 2016. URL: <http://lacs.ipni.net/article/LACS-1024>.
- [184] Mauricio Bustamante-Silveira, Guillermo Siri-Prieto, and Leonidas Carrasco-Letelier. Water footprints of bioethanol cropping systems in uruguay. *Agricultural Water Management*, 252:106870, 2021.
- [185] Mauricio Bustamante and Guillermo Siri. Water footprints of bioethanol cropping systems in Uruguay.
- [186] Yara International ASA. Reducing Ammonia Emissions from Agriculture. 2017.

- [187] IPCC. Emisiones de N₂O de los suelos gestionados y emisiones de CO₂ derivadas de la aplicación de Cal y Urea. *Directrices del IPCC 2006 para los Inventarios Nacionales de Gases de Efecto Invernadero. Volumen 4: Agricultura, Silvicultura y Otros Usos de la Tierra.*, 4:1–56, 2006.
- [188] M. Nielsen, O. K. Nielsen, and M. Thomsen. Emissions from decentralised CHP plants 2007 - Energinet.dk Environmental project no. 07/1882. Project report 5 – Emission factors and emission inventory for decentralised CHP production. Technical Report 768, NATIONAL ENVIRONMENTAL RESEARCH INSTITUTE, 2010.
- [189] Grzegorz Maj. Emission factors and energy properties of agro and forest biomass in aspect of sustainability of energy sector. *Energies*, 11(6), 2018.
- [190] DINAMA. Propuesta Técnica - Reglamento de calidad del aire. Technical report, Dirección Nacional de Medio Ambiente - Ministerio de Vivienda, Ordenamiento Territorial y Medio Ambiente, 2020.
- [191] Ministerio de Ambiente. Decreto de emisiones al aire, 2021.
- [192] José Cataldo, Nicolás Rezzano, Mauro D’Angelo, Matteo Deambrosi, Ignacio Franchi, Magdalena Hill, and Pablo Fernández. Informe Final Inventario de Emisiones Atmosféricas 2015. Technical report, IMFIA-Facultad de Ingeniería - Udelar, 2019.
- [193] Mathias Mayer, Cindy E. Prescott, Wafa E.A. Abaker, Laurent Augusto, Lauric Cécillon, Gabriel W.D. Ferreira, Jason James, Robert Jandl, Klaus Katzensteiner, Jean Paul Laclau, Jérôme Laganière, Yann Nouvellon, David Paré, John A. Stanturf, Elena I. Vanguelova, and Lars Vesterdal. Influence of forest management activities on soil organic carbon stocks: A knowledge synthesis. *Forest Ecology and Management*, 466(April):118127, 2020.
- [194] Lucas E. Nave, Eric D. Vance, Christopher W. Swanston, and Peter S. Curtis. Harvest impacts on soil carbon storage in temperate forests. *Forest Ecology and Management*, 259(5):857–866, 2010.

- [195] Maria Magdalena Parascanu. *Life cycle assessment of biomass wastes valorization through thermochemical and biochemical processes*. PhD thesis, University of Castilla-La Mancha, 2019.
- [196] MAJ Huijbregts, Z J N Steinmann, P M F M Elshout, G Stam, F Verones, M D M Vieira, M Zijp, and R van Zelm. ReCiPe 2016. *National Institute for Public Health and the Environment*, page 194, 2016.
- [197] Alessandro Paletto, Silvia Bernardi, Elisa Pieratti, Francesca Teston, and Manuela Romagnoli. Assessment of environmental impact of biomass power plants to increase the social acceptance of renewable energy technologies. *Heliyon*, 5(7):e02070, 2019.
- [198] Per H. Nielsen. Heat and power production from straw, 2004. URL: <http://www.lcafood.dk/processes/energyconversion/heatandpowerfromstraw.htm>.
- [199] Parlamento Europeo y el Consejo de la Unión Europea. Directiva (Ue) 2015/2193 Del Parlamento Europeo Y Del Consejo. *Diario Oficial de la Unión Europea*, 2015:19, 2015.
- [200] A. Williams, J. M Jones, L. Ma, and M. Pourkashanian. Pollutants from the combustion of solid biomass fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38(2):113–137, 2012.

APÉNDICES

Apéndice 1

Análisis térmicos simultáneos

1.1. Gráficos de los análisis térmicos simultáneos

En este apéndice se presentan los resultados de los análisis térmicos simultáneos (termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido) realizados a las siete biomásas, realizados en el Laboratorio de Alto Impacto del CURE-Udelar. Para estos análisis se utilizó un equipo NETZSCH STA 449 Jupiter F5, realizando los mismos en atmósfera oxidante (aire sintético) e inerte (nitrógeno de alta pureza), con un flujo de 50 ml min^{-1} y utilizando crisol de alúmina con tapa perforada. Los análisis se realizaron con una rampa de temperatura de 10 K min^{-1} , desde temperatura ambiente hasta 950°C , partiendo de una masa inicial entre 6 y 7 mg, de granulometría entre 250 y $425\mu\text{m}$.

Para cada biomasa se presentan las curvas (en atmósfera inerte y oxidante de forma superpuesta) de termogravimetría (TG), derivada primera de la termogravimetría (DTG) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) con su correspondiente línea base. A su vez, se resumen los principales resultados de cada biomasa, los cuales fueron determinados según fue explicitado en la sección [3.5.6](#).

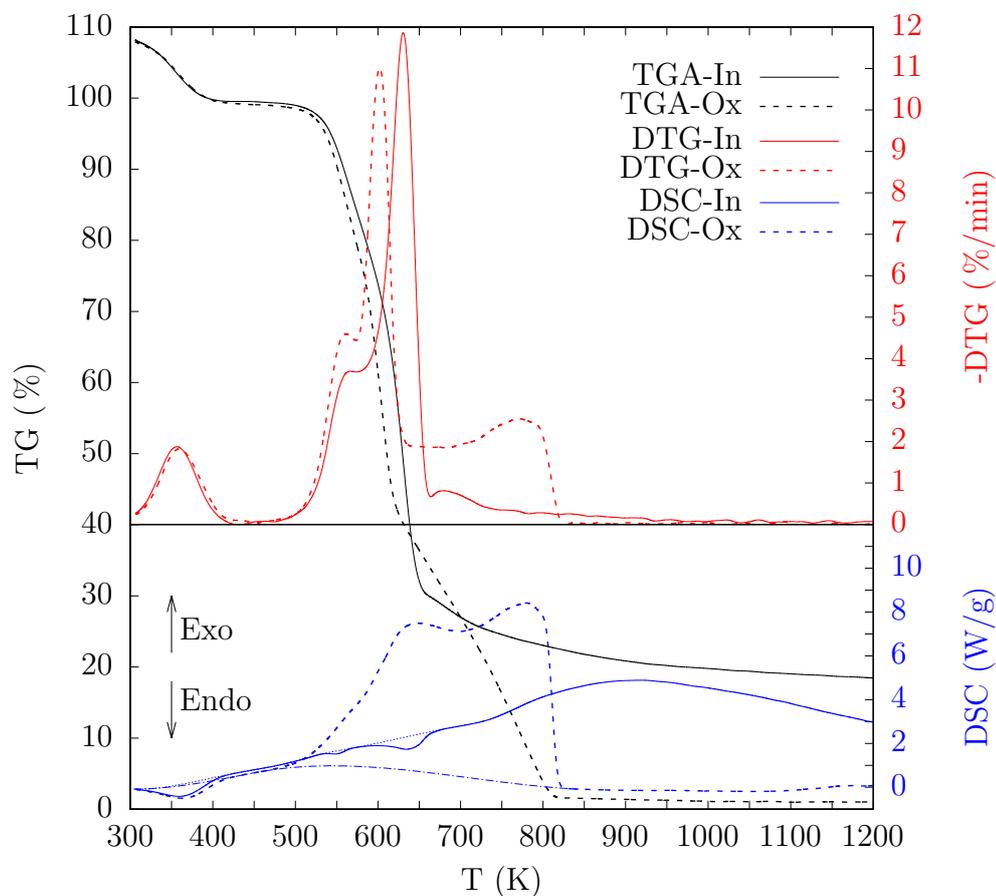


Figura 1.1: Análisis térmicos simultáneos de Eucalipto.

Tabla 1.1: Tabla resumen STA de Eucalipto.

<i>Atmósfera inerte</i>	A	B	C	D	E	F	G	H	I	DSC _{P1}	DSC _{P2}	DSC _{P3}
T (K)	477	520	567	631	631	655	-	-	760	550	635	-
m (%)	99,2	98,1	86,9	49,1	49,1	30,4	-	-	24,1	Endo	Endo	-
DTG (% min ⁻¹)				11,9								
<i>Atmósfera oxidante</i>	A'	B'	C'	D'	E'	F'	G'	H'	I'	DSC' _{P1}	DSC' _{P2}	
T(K)	473	519	561	602	602	623	708	770	820	648	780	
m (%) / DSC (W g ⁻¹)	99	97,6	85,4	59,3	59,3	42,1	25,4	11,2	1,6	7,49	8,41	
DTG (% min ⁻¹)				11,0								
Ign(K)	511											
S (% min ⁻² °C ⁻³ × 10 ⁷)	10,0											
R (%)	89,1											
Q (MJ kg ⁻¹)	10,1											

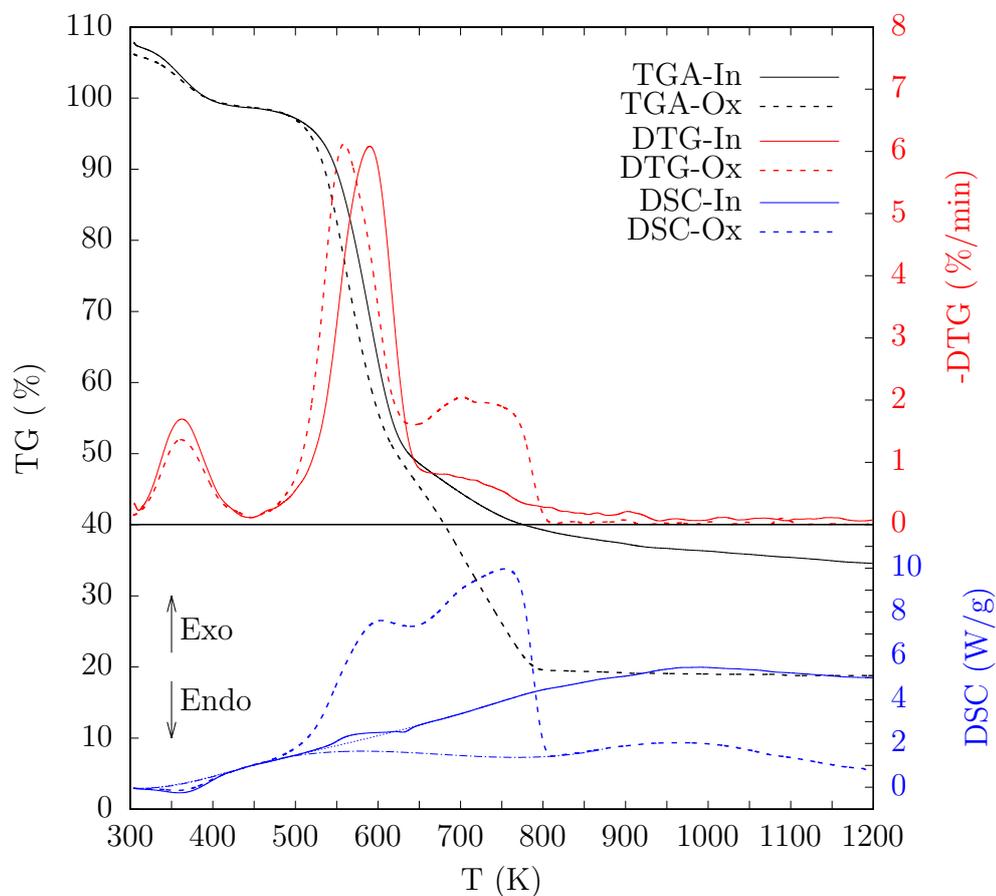


Figura 1.2: Análisis térmicos simultáneos de Rastrojo de Arroz.

Tabla 1.2: Tabla resumen STA de Rastrojo de Arroz.

<i>Atmósfera inerte</i>	A	B	C	D	E	F	G	H	I	DSC _{P1}	DSC _{P2}	DSC _{P3}
T(K)	445	521	-	590	-	636	-	-	809	573	631	-
m(%)/DSC(W g ⁻¹)	98,6	95,4	-	69,1	-	50,1	-	-	39	Exo	Endo	-
DTG(% min ⁻¹)				6,1								
<i>Atmósfera oxidante</i>	A'	B'	C'	D'	E'	F'	G'	H'	I'	DSC' _{P1}	DSC' _{P2}	
T(K)	447	510	-	559	-	620	653	702	800	604	754	
m(%)/DSC(W g ⁻¹)	98,5	96	-	77,3	-	50,5	44,8	35,7	19,6	7,6	10,0	
DTG(% min ⁻¹)				6,1				2,1				
Ign(K)	509											
S(% min ⁻² °C ⁻³ × 10 ⁷)	4,7											
R(%)	76,3											
Q(MJ kg ⁻¹)	10,1											

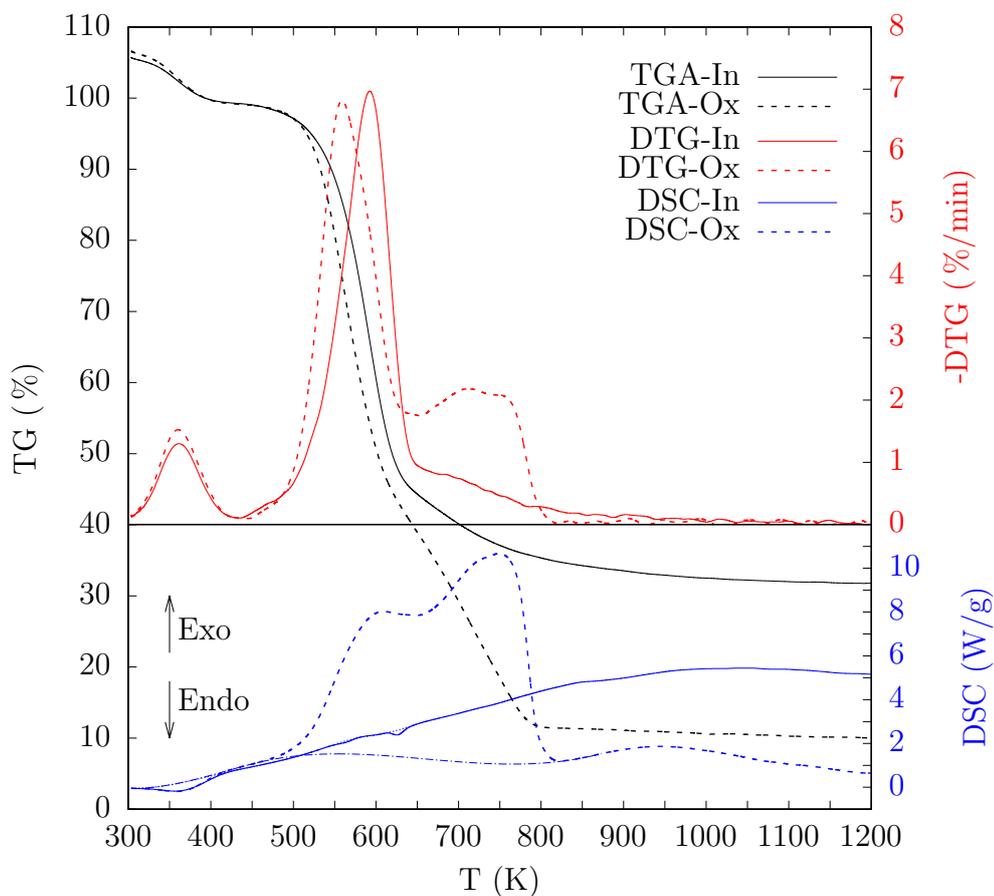


Figura 1.3: Análisis térmicos simultáneos de Rastrojo de Cebada.

Tabla 1.3: Tabla resumen STA de Rastrojo de Cebada.

<i>Atmósfera inerte</i>	A	B	C	D	E	F	G	H	I	DSC _{P1}	DSC _{P2}	DSC _{P3}
T(K)	433	517	-	592	-	635	-	-	832	563	631	-
m(%)/DSC(W g ⁻¹)	99,2	95,5	-	65,8	-	46,1	-	-	34,6	Endo	Endo	-
DTG(% min ⁻¹)				7,0								
<i>Atmósfera oxidante</i>	A'	B'	C'	D'	E'	F'	G'	H'	I'	DSC _{P1}	DSC _{P2}	
T(K)	445	507	559	559	578	621	657	712	19,6	609	749	
m(%)/DSC(W g ⁻¹)	99,0	96,5	74,6	74,6	62	44,3	37,7	26,6	798,15	8,0	10,7	
DTG(% min ⁻¹)				6,8				2,2				
Ign(K)	513											
S(% min ⁻² °C ⁻³ × 10 ⁷)	5,6											
R(%)	75,2											
Q(MJ kg ⁻¹)	11,1											

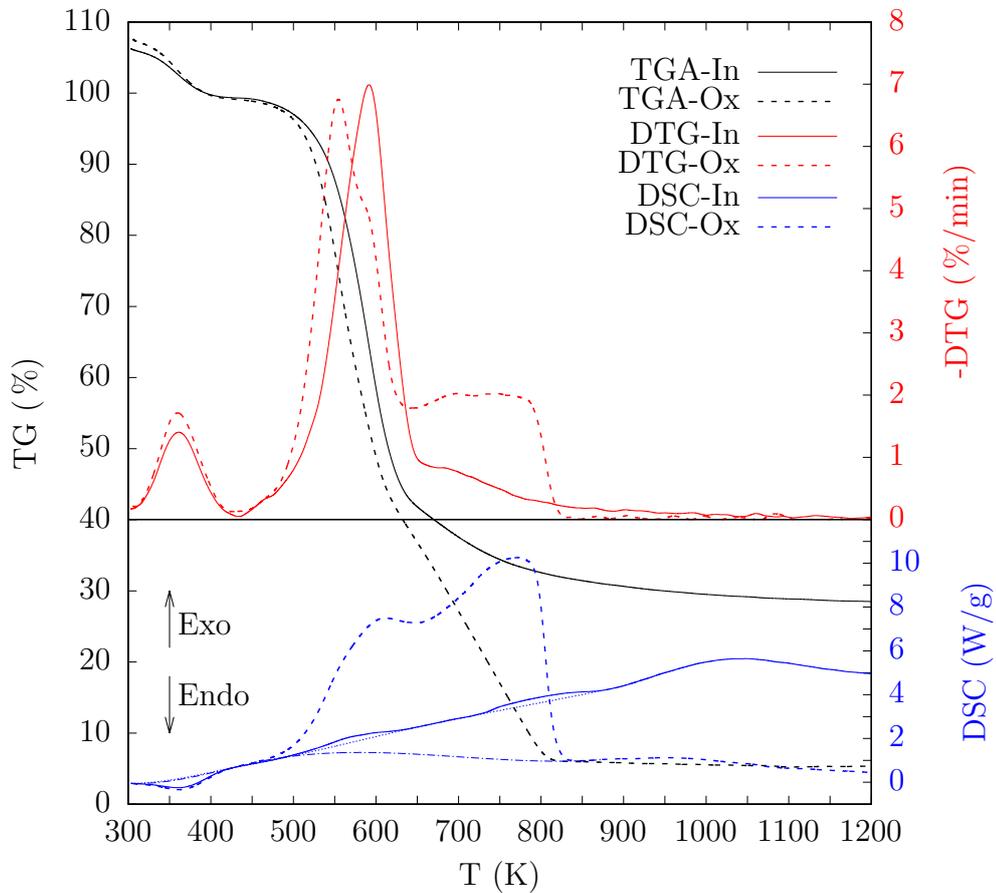


Figura 1.4: Análisis térmicos simultáneos de Rastrojo de Maíz.

Tabla 1.4: Tabla resumen STA de Rastrojo de Maíz.

<i>Atmósfera inerte</i>	A	B	C	D	E	F	G	H	I	DSC _{P1}	DSC _{P2}	DSC _{P3}
T(K)	433	516	-	592	-	637	-	-	837,45	573	-	787
m(%)/DSC(W g ⁻¹)	99,3	95,1	-	64,4	-	43,2	-	-	31,5	Exo	-	Exo
DTG(% min ⁻¹)				7,0								
<i>Atmósfera oxidante</i>	A'	B'	C'	D'	E'	F'	G'	H'	I'	DSC' _{P1}	DSC' _{P2}	
T(K)	441	502	555	555	584	621	642	698	818,25	611,36	772	
m(%)/DSC(W g ⁻¹)	99,0	96,1	74,7	74,7	56,5	42,2	38,3	489	6,1	7,5	10,3	
DTG(% min ⁻¹)				6,8				2,0				
Ign(K)	492											
S(% min ⁻² °C ⁻³ × 10 ⁷)	6,4											
R(%)	73,1											
Q(MJ kg ⁻¹)	11,6											

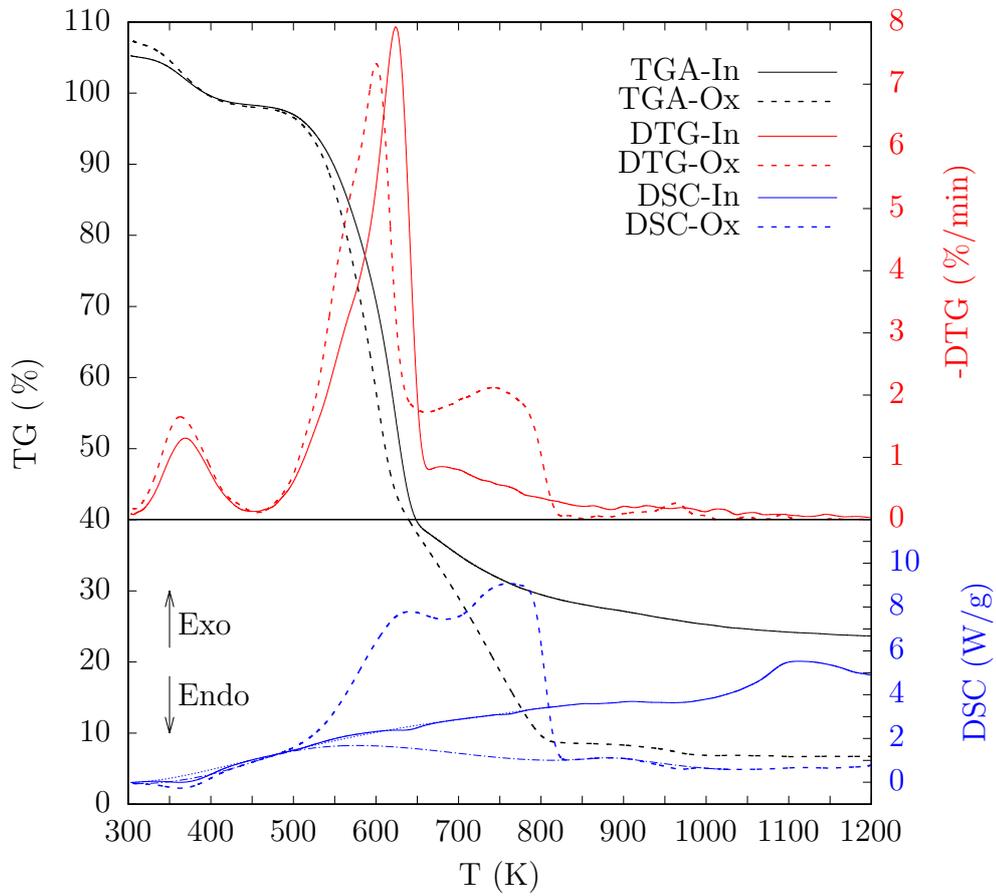


Figura 1.5: Análisis térmicos simultáneos de Rastrojo de Soja.

Tabla 1.5: Tabla resumen STA de Rastrojo de Soja.

<i>Atmósfera inerte</i>	A	B	C	D	E	F	G	H	I	DSC _{P1}	DSC _{P2}	DSC _{P3}
T(K)	452	499	570	624	624	653			879	559	639	762
m(%) / DSC(W g ⁻¹)	98,0	96,6	83,3	54,3	54,3	39,0			27,4	Exo	Endo	Endo
DTG(% min ⁻¹)				7,9								
<i>Atmósfera oxidante</i>	A'	B'	C'	D'	E'	F'	G'	H'	I'	DSC' _{P1}	DSC' _{P2}	
T(K)	455	507	575	600	600	629	672	743	816	642	761	
m(%) / DSC(W g ⁻¹)	98,0	95,6	74,1	57,9	57,9	42,1	34,2	20,3	8,7	7,8	9,1	
DTG(% min ⁻¹)				7,3					2,1			
Ign(K)	505											
S(% min ⁻² °C ⁻³ × 10 ⁷)	6,2											
R(%)	85,9											
Q(MJ kg ⁻¹)	9,6											

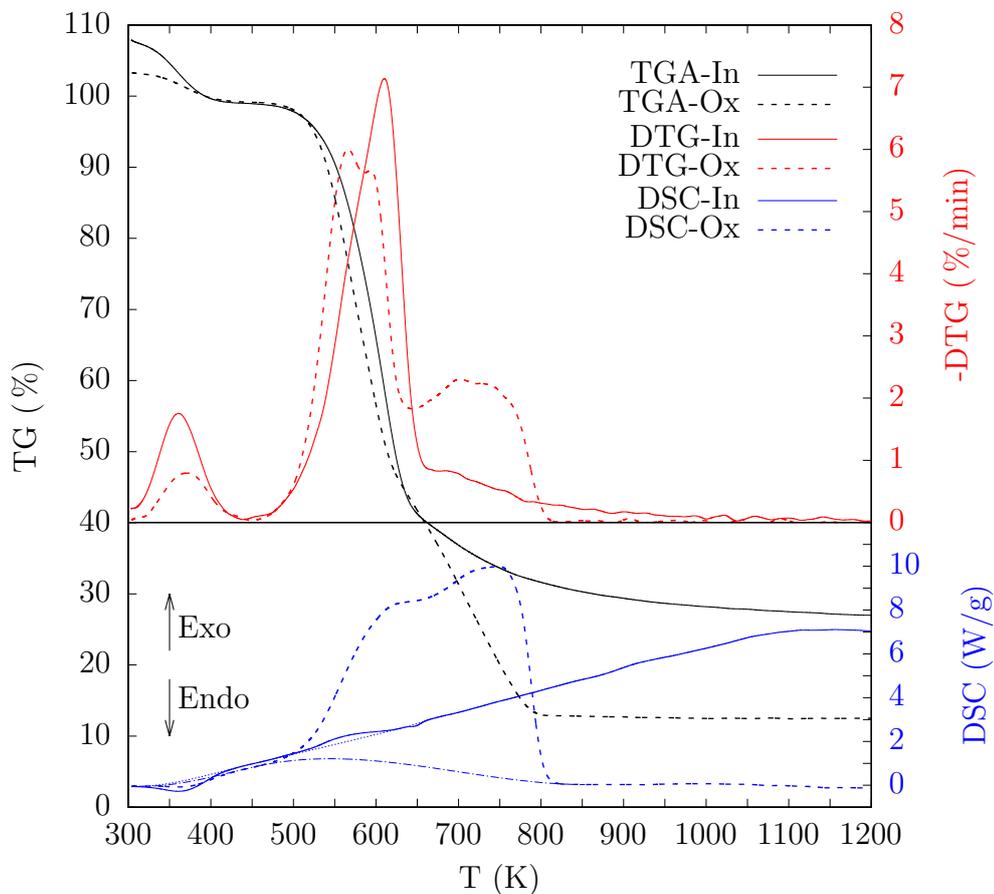


Figura 1.6: Análisis térmicos simultáneos de Rastrojo de Sorgo.

Tabla 1.6: Tabla resumen STA de Rastrojo de Sorgo.

<i>Atmósfera inerte</i>	A	B	C	D	E	F	G	H	I	DSC _{P1}	DSC _{P2}	DSC _{P3}
T(K)	440	518	-	610	-	646	-	-	835	565	684	-
m(%)/DSC(W g ⁻¹)	99,0	96,0	-	58,9	-	41,6	-	-	30,5	Exo	Endo	-
DTG(% min ⁻¹)				7,1								
<i>Atmósfera oxidante</i>	A'	B'	C'	D'	E'	F'	G'	H'	I'	DSC' _{P1}	DSC' _{P2}	
T(K)	450	510	566	566	593	625	658	702	802	640	748	
m(%)/DSC(W g ⁻¹)	99,1	97,3	76,6	76,6	60,6	46,7	40,2	31,0	12,9	8,4	10,0	
DTG(% min ⁻¹)				6,0				2,3				
Ign(K)	523											
S(% min ⁻² °C ⁻³ × 10 ⁷)	4,5											
R(%)	83,9											
Q(MJ kg ⁻¹)	11,5											

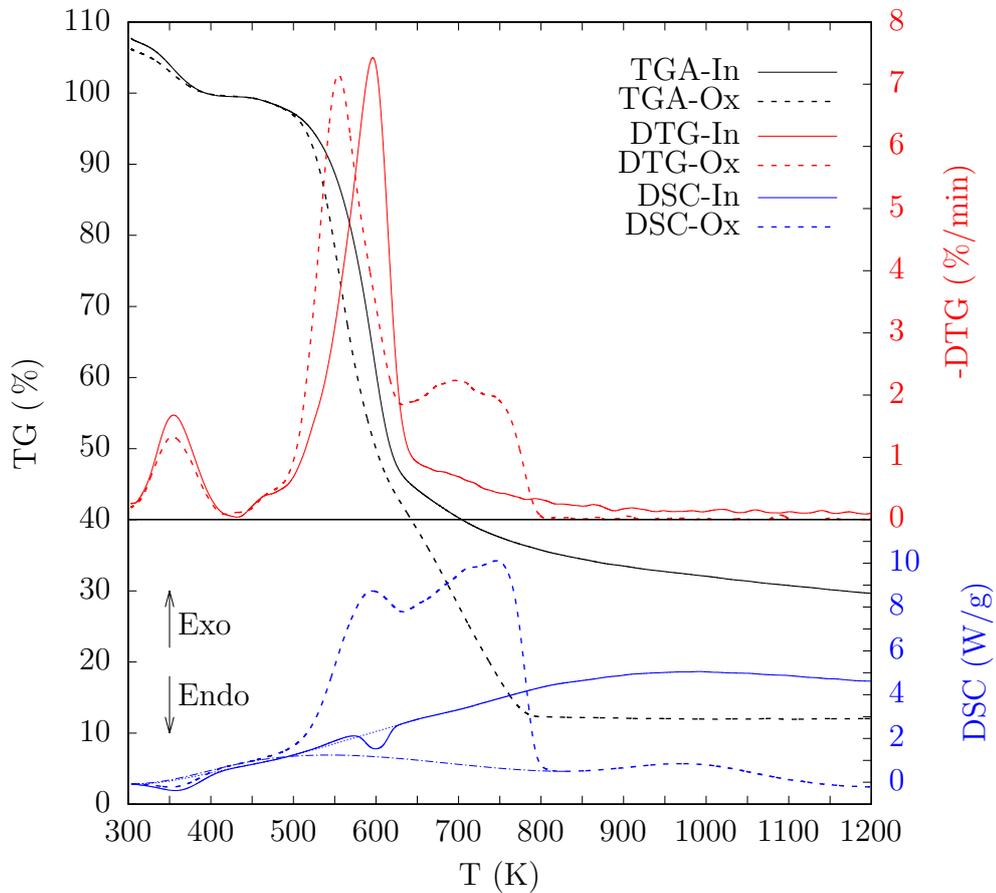


Figura 1.7: Análisis térmicos simultáneos de Rastrojo de Trigo.

Tabla 1.7: Tabla resumen STA de Rastrojo de Trigo.

<i>Atmósfera inerte</i>	A	B	C	D	E	F	G	H	I	DSC _{P1}	DSC _{P2}	DSC _{P3}
<i>Atmósfera inerte</i>												
T(K)	431	518		596		630	-	-	827	572	600	-
m(%)/DSC(W g ⁻¹)	99,3	95,1	-	63,8		46,3	-	-	34,8	Exo	Endo	-
DTG(% min ⁻¹)				7,4								
<i>Atmósfera oxidante</i>	A'	B'	C'	D'	E'	F'	G'	H'	I'	DSC' _{P1}	DSC' _{P2}	
T(K)	433	504	555	555	-	621	648	697	793	596	745	
m(%)/DSC(W g ⁻¹)	99,5	96,5	75,1	75,1	-	44,1	38,9	28,5	12,4	8,73	10,1	
DTG(% min ⁻¹)				7,2				2,2				
Ign(K)	506											
S(% min ⁻² °C ⁻³ × 10 ⁷)	6,1											
R(%)	86,4											
Q(MJ kg ⁻¹)	11,6											

1.2. Composición Próxima a partir de la Termogravimetría

A partir de las curvas de TG en base seca, se determinó el contenido de cenizas como la masa residual a 823 K (550°C) en atmósfera oxidante; la materia volátil, como la masa volatilizada hasta los 973 K (700°C) en atmósfera inerte y el carbono fijo por diferencia. Los resultados obtenidos de composición próxima con esta metodología y a partir del análisis próximo (sección 3.5.3) se presentan en la tabla 1.8.

Tabla 1.8: Composición próxima. Comparación de resultados entre TGA y Análisis Próximo (AP)

		ED	RA	RC	RM	RSj	R.Sr	RT
<i>CF</i>	TGA/AP	18,4/13,3	17,0/17,4	21,3/15,5	23,7/16,5	17,1/14,3	15,6/15,0	20,2/15,7
<i>V</i>	TGA/AP	80,0/86,3	63,5/64,1	67,3/77,1	70,2/78,7	74,3/78,7	71,6/78,0	67,6/75,1
<i>Ash</i>	TGA/AP	1,6/0,4	19,5/18,5	11,4/7,4	6,1/4,7	8,6/7,0	12,8/7,0	12,2/9,2

Los resultados muestran una tendencia a aumentar la cantidad de cenizas y de carbono fijo a partir de TGA, comparado con el análisis próximo, en detrimento del porcentaje de volátiles. En la determinación de materia volátil del análisis próximo, si bien el crisol se encuentra tapado, la tapa no garantiza en su totalidad que la atmósfera sea inerte durante los 7 minutos que está expuesta a alta temperatura [103], por lo que puede haber una oxidación parcial de la matriz carbonosa. Sumado a esto, la tasa de calentamiento es muy superior a la utilizada en TGA (10 K min^{-1}), lo que genera mayor fracción de volátiles [81]. Respecto a las cenizas, las diferencias pueden deberse a dos factores. Por un lado, el uso del crisol destapado en el análisis próximo y el crisol con tapa perforada en TGA puede generar una diferencia en arrastre de cenizas (*fly ash*). Por otro lado, para los análisis TGA se utilizó una fracción granulométrica más restringida que para el análisis próximo, lo cual puede generar desvíos.

Apéndice 2

Resultados EDS vs XRF

Analizando los resultados de la composición elemental de las cenizas determinadas con las técnicas de MEB-EDS y XRF, se aprecia una tendencia promedio (comparativa) del equipo XRF a subestimar los elementos livianos y sobrevalorar los pesados respecto al MEB-EDS. En el gráfico de la figura 2.1 se presenta el cociente de las masas determinadas por cada análisis (MEB-EDS:XRF), para los elementos identificado en ambos análisis, en función de peso atómico de cada elemento. Se observa una tendencia decreciente del cociente a medida que aumenta el peso atómico. El equipo MEB-EDS trabaja en vacío mientras que en el equipo XRF utilizado se encuentra aire entre el sensor y la muestra. Los elementos más livianos liberan menos energía al ser excitados, donde el aire filtra parte de esta energía. Esta es una de las razones por las cuales se identificaron estas diferencias en los resultados.

Apéndice 3

Inventario de Ciclo de Vida

En este apéndice se complementa la información desarrollada en la sección 5.3.1 referida a los resultados del inventario de los ciclos de vida. En la tabla 3.1 se sintetizan valores relacionados a las etapas agrícolas de los rastrojos (CO_2 capturado en el crecimiento, semillas, agroquímicos, empaques y maquinaria agrícola), mientras que en la tabla 3.2 se sintetizan resultados relacionados al transporte de la biomasa y las cenizas, el consumo de energía eléctrica en la planta industrial y las cenizas generadas.

Tabla 3.1: Inventario relacionado a actividades agrícolas.

	Unidad	RA	RC	RM	RSj	RSr	RT
CO_2 capturado	$g_{CO_2}MJ^{-1}$	129	116	120	122	125	120
Semillas	$mg MJ^{-1}$	184	381	44	115	73	362
Glifosato	$mg MJ^{-1}$	9	43	22	29	19	41
Empaques	$g MJ^{-1}$	1,7	0,5	1,0	0,2	0,1	1,2
Riego	cm^3MJ^{-1}	10	0	0	0	0	0
Excéntrica	cm^2MJ^{-1}	522	0	0	0	0	0
Disco	cm^2MJ^{-1}	184	0	0	0	0	0
Pulverizador	cm^2MJ^{-1}	552	1.694	659	1.432	729	1.611
Sembradora	cm^2MJ^{-1}	184	424	220	286	365	403
Pulv. de fertilizante	cm^2MJ^{-1}	368	847	440	573	729	805
Cosechadora	cm^2MJ^{-1}	184	424	220	286	365	403
Mower conditioner	dm^2MJ^{-1}	17	52	19	71	23	31
Turning/Raking	dm^2MJ^{-1}	34	0	0	0	46	0
Enfardado y carga	Fardo $\times 10^{-4}MJ^{-1}$	1,5	1,1	1,2	1,1	1,2	1,1

Tabla 3.2: Inventario relacionado al transporte y combustión de biomasa.

	Unidad	ED	RA	RC	RM	RSj	RSr	RT
Transporte en campo	kg km MJ ⁻¹		1,04	0,77	0,83	0,80	0,86	0,79
Transp. hasta industria	kg km MJ ⁻¹	7,5	5,2	3,9	4,1	4,0	4,3	3,9
Transp. de cenizas.	kg km MJ ⁻¹	0,01	0,82	0,26	0,17	0,26	0,25	0,33
Electricidad	Wh MJ ⁻¹	5,6	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1
Infraestructura ind.	Unidad x10 ⁻⁹	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9
<i>Cenizas</i>								
Carbono	mg MJ ⁻¹	7,5	0	2,0	13	103	0	0
Sodio	mg MJ ⁻¹	4,6	132	47	16	5,1	12	26
Magnesio	mg MJ ⁻¹	27	199	76	125	350	145	70
Aluminio	mg MJ ⁻¹	0	0	0	1,4	0,5	3,4	0
Silicio	mg MJ ⁻¹	0	4.966	1.050	346	161	1.388	1.719
Fosforo	mg MJ ⁻¹	11	139	63	107	80	46	36
Sulfuro	mg MJ ⁻¹	2	96	63	37	82	54	144
Cloro	mg MJ ⁻¹	0	218	25	17	24	19	10
Potasio	mg MJ ⁻¹	40	1.683	815	868	260	449	885
Calcio	mg MJ ⁻¹	37	345	405	135	1.263	253	127
Titanio	mg MJ ⁻¹	0,4	0	0	0	3,2	0,6	0,6
Manganeso	mg MJ ⁻¹	3,8	114	1,5	0	0	10	2,3
Hierro	mg MJ ⁻¹	0	0	4,3	10	2,6	16	0,9