



Revista Mexicana de Ciencias Forestales

ISSN: 2007-1132

ciencia.forestal2@inifap.gob.mx

Instituto Nacional de Investigaciones
Forestales, Agrícolas y Pecuarias
México

Bustamante García, Verónica; Carrillo Parra, Artemio; Prieto Ruíz, José Ángel; Corral-
Rivas, José Javier; Hernández Díaz, José Ciro

Química de la biomasa vegetal y su efecto en el rendimiento durante la torrefacción:
revisión

Revista Mexicana de Ciencias Forestales, vol. 7, núm. 38, noviembre-diciembre, 2016,
pp. 5-24

Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias
Distrito Federal, México

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=63450027007>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica

Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal

Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto



Ensayo Técnico / Technical Essay

Química de la biomasa vegetal y su efecto en el rendimiento durante la torrefacción: revisión

Chemistry of plant biomass upon yield during torrefaction: a review

Verónica Bustamante García¹, Artemio Carrillo Parra^{*2}, José Ángel Prieto Ruiz³,
José Javier Corral-Rivas² y José Ciro Hernández Díaz²

Resumen

La biomasa es una fuente de energía que presenta gran heterogeneidad estructural anatómica y química, con baja densidad energética, alto contenido de humedad e higroscopicidad, es hidrófila y con bajo poder calorífico. Para su aprovechamiento, la aplicación de tratamientos térmicos, conocidos como torrefacción promueven mayor eficiencia en la conversión a biocombustibles. En el presente trabajo se analizan la composición de la biomasa vegetal, su degradación térmica, rendimiento másico-energético y las propiedades químicas del producto final. Durante el proceso de torrefacción, se requiere de una atmósfera inerte e intervalos de temperatura de 200 a 300 °C. Este puede mejorar las características energéticas de la biomasa. Los productos sólidos, líquidos y gases obtenidos se emplean para generar energía calorífica. Los sólidos tienen menor contenido de oxígeno y humedad; lo que aumenta el poder calorífico, produce poco humo, no se fermenta, es hidrofóbico y resiste la pudrición. Los líquidos están conformados por agua, ácido acético, ácido furfural, ácido fórmico, metanol, ácido láctico, fenol, aldehídos y cetonas. Los gases generados son principalmente CO, CO₂, H₂ y CH₄. Finalmente, para caracterizar las propiedades y la calidad de los biocombustibles, se emplean técnicas de análisis proximales y elementales. El proceso de torrefacción mejora las propiedades químicas de la biomasa vegetal, al aumentar su calidad como combustible.

Palabras clave: Biocombustibles, bioenergía, densidad energética, pirólisis, poder calorífico, tratamiento térmico.

Abstract

Biomass is a source of energy that has great anatomical and chemical structural heterogeneity, low energy density, high moisture content and hygroscopicity, hydrophilic and with low calorific value. For their use, the application of thermal treatments, known as roasting, promote greater efficiency in the conversion to biofuels. In the present work the composition of the vegetal biomass, its thermal degradation, mass-energy yield and the chemical properties of the final product are analyzed. During the roasting process, an inert atmosphere and temperature intervals of 200 to 300 °C are required. This can improve the energy characteristics of the biomass. The solids, liquids and gases obtained are used to generate heat energy. Solids have lower oxygen and moisture content; Which increases the calorific value, produces little smoke, is not fermented, is hydrophobic and resists rotting. The liquids are made up of water, acetic acid, furfural acid, formic acid, methanol, lactic acid, phenol, aldehydes and ketones. The gases generated are mainly CO, CO₂, H₂ and CH₄. Finally, to characterize the properties and quality of biofuels, techniques of proximal and elemental analysis are used. The roasting process improves the chemical properties of vegetable biomass by increasing its quality as a fuel.

Key words: Biofuels, bioenergy, energy density, pyrolysis, calorific value, heat treatment.

Fecha de recepción/Reception date: 6 de noviembre de 2016; Fecha de aceptación/Acceptance date: 23 de diciembre de 2016.

¹ Doctorado Institucional en Ciencias Agropecuarias y Forestales, Universidad Juárez del Estado de Durango. México.

² Instituto de Silvicultura e Industria de la Madera, Universidad Juárez del Estado de Durango. México. Correo-e: acarrilloparra@ujed.mx

³ Facultad de Ciencias Forestales, Universidad Juárez del Estado de Durango. México.

*Autor por correspondencia

Introducción

En los últimos años, el mayor reto ha sido lograr un equilibrio entre el desarrollo económico y la calidad del ambiente (REN21, 2016). La principal causa del deterioro ambiental es la demanda creciente de energía, provocada por los modelos económicos que imperan y el incremento significativo de los requerimientos de iluminación, calefacción, refrigeración y transporte (Demirbas, 2005). Después de la crisis del petróleo de 1973, se hizo evidente la importancia de diversificar las fuentes de combustibles y tecnologías respetuosas del ambiente (Maffeo, 2003).

El avance actual en el uso de energías renovables y eficiencia energética juegan un papel crucial en la reducción del consumo de combustibles fósiles, gases de efecto invernadero y la contaminación ambiental. En el 2014, la producción de energías renovables representó cerca de 58.5 % de la capacidad mundial de generación energética. En el 2016, China fue el líder en la capacidad instalada sobre el particular, con 83.3 billones de dólares (REN21, 2016). Las energías renovables que más se consumen y comercializan a nivel mundial, según su nivel de importancia, son: la eólica (51 %), la geotérmica (17 %), la bioenergía (12 %), la hidroeléctrica (10 %) y la solar (1.1 %) (Alemán-Nava *et al.*, 2014).

La biomasa, una fuente de energía renovable, es todo tipo de materia orgánica que tiene origen en un proceso biológico (Kumar *et al.*, 2015). En las plantas, durante la fotosíntesis (proceso de óxido reducción) se absorbe la energía solar en la clorofila y se transforma el dióxido de carbono (CO_2) del aire y el agua del suelo en carbohidratos que almacenan energía química, mediante el proceso de conversión fotoelectroquímica de la fotosíntesis (Bustamante-García *et al.*, 2013). Los carbohidratos se componen, principalmente, de hidratos de carbono, lípidos y protidos, los cuales están en una proporción variable, en función de la naturaleza de la biomasa.

Desafortunadamente, el uso de la biomasa como combustible presenta desventajas por su heterogeneidad en la estructura anatómica, física y química. Desde el punto de vista físico se caracteriza por tener alto contenido de humedad, baja densidad, gran volumen, amplia higroscopicidad, dificultad de almacenamiento y alta tenacidad (Zheng *et al.*, 2013). La composición química incluye mayores fracciones de hidrógeno, oxígeno y volátiles, así como menores cantidades de carbono y poder calorífico, en comparación con los combustibles fósiles.

Los inconvenientes de la biomasa como fuente de energía se pueden mejorar con pretratamientos termoquímicos (Shankar-Tumuluru *et al.*, 2012; Chen y Kuo, 2011; Arteaga-Pérez *et al.*, 2015). Según Rousset *et al.* (2013), los principales métodos utilizados para transformar la biomasa en energía son: biológicos (digestión anaeróbica, fermentación), químicos (esterificación), mecánicos (densificado y reducción gravimétrica)

Introduction

In recent years, the greatest challenge has been to achieve a balance between economic development and the quality of the environment (REN21, 2016). The main cause of the environmental deterioration is the increasing demand for energy, caused by the prevailing economic models and the significant increase in lighting, heating, cooling and transportation requirements (Demirbas, 2005). After the 1973 oil crisis, the importance of diversifying sources of fuel and environmentally friendly technologies became evident (Maffeo, 2003).

Current progress in the use of renewable energy and energy efficiency plays a crucial role in reducing the consumption of fossil fuels, greenhouse gases and environmental pollution. In 2014, the production of renewable energies represented about 58.5 % of the global capacity of energy generation. In 2016, China was the leader in the installed capacity on the matter, with 83.3 billion dollars (REN21, 2016). Renewable energies that are most consumed and traded globally, according to their level of importance are: wind (51 %), geothermal (17 %), bioenergy (12 %), hydroelectric (10 %) and Solar (1.1 %) (Alemán-Nava *et al.*, 2014).

Biomass, a source of renewable energy, is all kinds of organic matter that originates in a biological process (Kumar *et al.*, 2015). In plants, during photosynthesis (reduction oxide process) solar energy is absorbed in chlorophyll and carbon dioxide (CO_2) is transformed from air and soil water into carbohydrates that store chemical energy, through the photoelectrochemistry conversion process of photosynthesis (Bustamante-García *et al.*, 2013). Carbohydrates are composed mainly of carbohydrates, lipids and proteins, which are in a variable proportion, depending on the nature of the biomass.

Unfortunately, the use of biomass as fuel has disadvantages because of its heterogeneity in anatomical, physical and chemical structure. From the physical point of view, it is characterized by high moisture content, low density, high volume, high hygroscopicity, storage difficulty and high toughness (Zheng *et al.*, 2013). The chemical composition includes larger fractions of hydrogen, oxygen and volatiles, as well as lower amounts of carbon and calorific value compared to fossil fuels.

The disadvantages of biomass as an energy source can be improved with thermochemical pre-treatments (Shankar-Tumuluru *et al.*, 2012; Chen y Kuo, 2011; Arteaga-Pérez *et al.*, 2015). According to Rousset *et al.* (2013) the main methods used to transform biomass into energy are biological (aerobic digestion, fermentation), chemical (esterification), mechanical (densified and gravimetric reduction) and thermochemical (combustion, liquefaction, gasification, pyrolysis and torrefaction processes). Most of these help to break the amorphous and crystalline regions of the biomass (Shankar-Tumuluru *et al.*, 2012).

y termoquímicos (combustión, licuefacción, gasificación, pirólisis y torrefacción). La mayoría de estos ayudan a romper las regiones amorfas y cristalinas de la biomasa (Shankar-Tumuluru *et al.*, 2012).

La torrefacción es una pirólisis lenta que mejora las propiedades de la biomasa lignocelulósica para convertirla en combustible de buena calidad. Consiste en un calentamiento lento de la biomasa en una atmósfera inerte (ausencia de oxígeno), a una temperatura que varía de 200 a 300 °C (Chen *et al.*, 2015), durante un tiempo de residencia por algunos minutos hasta una hora (Rousset *et al.*, 2013). Las mejoras que se observan después de la torrefacción son reducción del contenido de humedad, aumento de la densidad energética, incremento de la relación C/O, mejora de la hidrofobicidad, la inflamabilidad, reactividad y molienda; se facilita el almacenamiento y transporte (Couhert *et al.*, 2009).

Con base en lo anterior, el objetivo de este documento es realizar una revisión bibliográfica detallada sobre la torrefacción de la biomasa, que incluye: a) composición química de la biomasa, b) degradación térmica, c) productos de la torrefacción, d) rendimiento másico, e) rendimiento energético, y f) propiedades químicas del combustible. La finalidad es proporcionar información reciente sobre dicho proceso, que se considera que en el futuro será una de las principales tecnologías para obtener combustibles con alto valor energético, a partir de biomasa vegetal.

Composición química de la biomasa vegetal

La unidad estructural de todo organismo vegetal es la célula, la cual está compuesta de una pared celular que es una capa resistente, pero generalmente flexible, aunque en ocasiones es rígida y proporciona soporte estructural a las plantas. Además, le da protección a las tensiones mecánicas y térmicas. Sus principales constituyentes son hemicelulosa, celulosa, lignina y componentes extraíbles (Montoya-Arbeláez *et al.* 2014).

Hemicelulosa. Es un polímero complejo, compuesto de grupos heterogéneos de polisacáridos como: pentosas (D-xilosa y L- arabinosa) y hexosas (D-glucosa, D-manosa y D-galactosa) que forman cadenas lineales ramificadas; y los ácidos 4-O-metilglucurónico, D-galacturónico y D-glucurónico con enlaces β -1, 3 (Sun y Tomkinson, 2003; Scheller y Ulvskov, 2010). Se estructura en cadenas de 500-3 000 unidades de azúcar es responsable de aproximadamente 15 a 35 % del peso seco de la madera de latifoliadas y de 20 a 32 % de las coníferas (Cuadro 1).

Roasting is a slow pyrolysis that improves the properties of lignocellulosic biomass to convert it into good quality fuel. It consists of a slow heating of the biomass in an inert atmosphere (absence of oxygen), at a temperature ranging from 200 to 300 °C (Chen *et al.*, 2015), during a residence time from a few minutes to one hour (Rousset *et al.*, 2013). The improvements observed after torrefaction are reducing the moisture content, increasing the energy density, increasing the C / O ratio, improving hydrophobicity, flammability, reactivity and grinding; Storage and transport are facilitated (Couhert *et al.*, 2009).

Based on the above, the objective of this document is to carry out a detailed bibliographic review on the roasting of the biomass, which includes: a) chemical composition of the biomass, b) thermal degradation, c) roasting products, d) mass efficiency, e) energy efficiency, and f) chemical properties of the fuel. The purpose is to provide recent information about this process, which is considered in the future will be one of the main technologies to obtain fuels with high energy value from vegetable biomass.

Chemical composition of plant biomass

The structural unit of every plant organism is the cell, which is composed of a cell wall which is a resistant but generally flexible layer, although it is sometimes rigid and provides structural support to plants. In addition, it gives protection to mechanical and thermal stresses. Its main constituents are hemicellulose, cellulose, lignin and extractable components (Montoya-Arbeláez *et al.*, 2014).

Hemicellulose. It is a complex polymer composed of heterogeneous polysaccharide groups such as pentoses (D-xylose and L-arabinose) and hexoses (D-glucose, D-mannose and D-galactose) forming branched chain chains; And 4-O-methylglucuronic, D-galacturonic and D-glucuronic acids with β -1,3 links (Sun and Tomkinson, 2003; Scheller and Ulvskov, 2010). Its structures in chains of 500-3 000 units of sugar is responsible for approximately 15 to 35 % of the dry weight of broadleaf wood and 20 to 32 % of conifers (Table 1).



Cuadro 1. Composición química de diferentes tipos de biomasa vegetal.

Biomasa	Hemicelulosa (%)	Celulosa (%)	Lignina (%)	Extractivos (%)
Cáscara de arroz ¹	18.47	42.20	19.40	-
<i>Bambusa sinospinosa</i> McClure ²	14.44	62.33	13.01	2.52
Madera de <i>Fagus</i> ssp. ³	34.40	40.90	24.80	-
Paja ⁴	27.20	34.00	14.20	-
Madera de <i>Betula pendula</i> Roth ⁴	25.70	40.00	15.70	-
<i>Salix</i> spp. ⁵	14.10	49.30	20.00	-
Cáscara de coco ⁶	28.40	52.20	36.00	-
<i>Betula pendula</i> Roth ⁷	27.70	40.00	15.70	-
Latifoliadas ⁸	15-35	40-44	18-25	-
Coníferas ⁸	20-32	40-44	25-35	-
<i>Cryptomeria japonica</i> (Thunb. ex L. f.) D. Don ⁹	7.65	46.86	42.11	-
<i>Abies alba</i> Mill. ¹⁰	25.00	37.10	35.00	2.80
<i>Picea abies</i> (L.) H. Karst ¹⁰	20.00	42.40	35.10	2.40

Fuente: ¹ = Abdullah *et al.* (2010); ² = Chen *et al.* (2015a); ³ = Septien *et al.* (2012); ⁴ = Mohan *et al.* (2006); ⁵ = Bridgeman *et al.* (2008); ⁶ = Montoya-Arbeláez *et al.* (2014); ⁷ = Shankar-Tumulu *et al.* (2011); ⁸ = Shah y Gardner (2012); ⁹ = Lu *et al.* (2013); ¹⁰ = Peng *et al.* (2013).

Table 1. Chemical composition of different types of plant biomass.

Biomass	Hemicellulose (%)	Cellulose (%)	Lignin (%)	Extractives (%)
Rice shell ¹	18.47	42.20	19.40	-
<i>Bambusa sinospinosa</i> McClure ²	14.44	62.33	13.01	2.52
<i>Fagus</i> ssp. wood ³	34.40	40.90	24.80	-
Straw ⁴	27.20	34.00	14.20	-
<i>Betula pendula</i> Roth wood ⁴	25.70	40.00	15.70	-
<i>Salix</i> spp. ⁵	14.10	49.30	20.00	-
Cocconut shell ⁶	28.40	52.20	36.00	-
<i>Betula pendula</i> Roth ⁷	27.70	40.00	15.70	-
Broadleaves ⁸	15-35	40-44	18-25	-
Conifers ⁸	20-32	40-44	25-35	-
<i>Cryptomeria japonica</i> (Thunb. ex L. f.) D. Don ⁹	7.65	46.86	42.11	-
<i>Abies alba</i> Mill. ¹⁰	25.00	37.10	35.00	2.80
<i>Picea abies</i> (L.) H. Karst ¹⁰	20.00	42.40	35.10	2.40

Source: ¹ = Abdullah *et al.* (2010); ² = Chen *et al.* (2015a); ³ = Septien *et al.* (2012); ⁴ = Mohan *et al.* (2006); ⁵ = Bridgeman *et al.* (2008); ⁶ = Montoya-Arbeláez *et al.* (2014); ⁷ = Shankar-Tumulu *et al.* (2011); ⁸ = Shah and Gardner (2012); ⁹ = Lu *et al.* (2013); ¹⁰ = Peng *et al.* (2013).



La degradación térmica de la hemicelulosa en la torrefacción ocurre en el intervalo de temperaturas de 130 a 260 °C; la mayor pérdida en peso se produce por encima de los 180 °C (Mohan *et al.*, 2006), debido a su composición química y su relación con la lignina (Demirbas, 2009). En el Cuadro 1 se observa el porcentaje de hemicelulosa en diferentes tipos de biomasa, cuyos valores después de someterla a torrefacción, varían de 7.0 a 34.4 %. La biomasa agrícola es diferente a la leñosa, ya que los cultivos tienen un alto contenido de hemicelulosa, que se descompone fácilmente cuando se calienta (Wang *et al.*, 2011). Rowell (2012) indica que la hemicelulosa se origina de grupos acetilo y metilo, los cuales son responsables de la liberación de gases volátiles ligeros (CO y CO₂), durante un tratamiento térmico a temperaturas de 200 a 300 °C. Scheller y Ulvskov (2010) señalan que la proporción de alquitranes y carbón es menor que los obtenidos de la torrefacción de la celulosa.

Celulosa. Es el principal componente de la biomasa celulósica (almidones) y lignocelulósica (bagazo, hojas, frutos, etcétera); constituye entre 40 y 60 % del contenido de la pared celular de la madera de latifoliadas y coníferas (Cuadro 1). Es un polímero de alto peso molecular que forma las fibras de la biomasa; tiene una estructura de 7 000 a 15 000 moléculas de glucosa (Basu *et al.*, 2013). El polímero de D-glucosas está unido por enlaces glucosídicos β - (1 \rightarrow 4), para formar moléculas de celobiosa (Nhuchhen *et al.*, 2014). Se forma por una estructura de largas cadenas lineales (microfibrillas) unidas por puentes de hidrógeno con el oxígeno y fuerzas de van der Waals intramoleculares, que desarrolla una estructura fibrilar cristalina y una amorfa (Cuervo *et al.*, 2009).

La región cristalina es difícil de penetrar por disolventes y reactivos; además, es más resistente a la despolimerización térmica (Sjöström, 1993). La amorfa contiene agua de hidratación y mantiene agua libre dentro de la planta, es más accesible y susceptible a todas las reacciones; cuando se calienta, rápidamente, esta se convierte en vapor que puede romper la estructura de la celulosa (Shankar-Tumuluru *et al.*, 2011). Por lo tanto, de acuerdo al tipo de biomasa su contenido de celulosa después de la torrefacción varía de 34.00 a 62.33 % (Cuadro 1).

La celulosa es importante porque favorece la rigidez en las células vegetales, debido a la unión de las microfibrillas en una matriz de hidratos de carbono. Los grupos hidroxilos incrementan la capacidad de formar enlaces de hidrógeno y son responsables de su comportamiento higroscópico e influyen en el hinchamiento y contracción de la biomasa al absorber o perder humedad (Nhuchhen *et al.*, 2014); por lo tanto, al someterla a un tratamiento térmico, ocurren fenómenos de contracción que provocan variaciones dimensionales (Nhuchhen *et al.*, 2014). La degradación térmica de la celulosa comienza entre los 240 y 350 °C, lo que hace que se transforme en celulosa anhidro y levoglucosano (Mohan *et al.*, 2006).

The thermal degradation of hemicellulose in the torrefaction occurs in the temperature range of 130 to 260 °C; the highest weight loss occurs above 180 °C (Mohan *et al.*, 2006), due to its chemical composition and its relationship with lignin (Demirbas, 2009). Table 1 shows the percentage of hemicellulose in different types of biomass, whose values after roasting vary from 7.0 to 34.4 %. Agricultural biomass is different from woody biomass, since crops have a high hemicellulose content, which decomposes easily when heated (Wang *et al.*, 2011). Rowell (2012) indicates that hemicellulose originates from acetyl and methyl groups, which are responsible for the release of light volatile gases (CO and CO₂) during a temperature thermal treatment between 200 and 300 °C. Scheller and Ulvskov (2010), indicate that the proportion of tar and coal is lower than those obtained from the torrefaction of cellulose.

Cellulose. It is the main component of the cellulosic biomass (starches) and lignocellulosic (bagasse, leaves, fruits, etc.), constitutes between 40 and 60 % of the cell wall content of broadleaved and coniferous wood (Table 1). It is a high molecular weight polymer that forms the fibers of the biomass; it has a structure of 7 000 to 15 000 glucose molecules (Basu *et al.*, 2013). The D-glucose polymer is linked by β - (1 \rightarrow 4) glycosidic bonds to form cellobiose molecules (Nhuchhen *et al.*, 2014). It is formed by a structure of long linear chains (microfibrils) joined by hydrogen bridges with oxygen and intramolecular van der Waals forces, which develops a crystalline and amorphous fibrillar structure (Cuervo *et al.*, 2009).

The crystalline region is difficult to penetrate by solvents and reagents; moreover, it is more resistant to thermal depolymerization (Sjöström, 1993). The amorphous one contains water of hydration and maintains free water inside the plant, it is more accessible and susceptible to all reactions; when it is rapidly heated, it becomes steam that can break down the structure of cellulose (Shankar-Tumuluru *et al.*, 2011). Therefore, according to the type of biomass its cellulose content after torrefaction varied from 34.00 to 62.33 % (Table 1).

Cellulose is important because it favors stiffness in plant cells, due to the union of the microfibrils in a carbohydrate matrix. Hydroxyl groups increase the ability to form hydrogen bonds and are responsible for their hygroscopic behavior and influence the swelling and contraction of the biomass by absorbing or losing moisture; (Nhuchhen *et al.*, 2014). In order to obtain a thermal treatment, there are contraction phenomena that cause dimensional variations (Nhuchhen *et al.*, 2014). The thermal degradation of the cellulose begins between 240 and 350 °C, which transforms it into anhydrous cellulose and levoglucosan (Mohan *et al.*, 2006).

Lignin. It is a non-crystalline, amorphous, three-dimensional and branched polymer with a structural base of phenylpropane units (C₁₀H₁₅O₃)_n, with a large number of aromatic rings joined

Lignina. Es un polímero no cristalino, amorfo, tridimensional y ramificado con base estructural de unidades fenil-propano ($(C_{10}H_{15}O_3)_n$), con un gran número de ciclos aromáticos unidos entre ellos por ciclos de furano o enlaces éter (β -O-4-aryl) (Vanholme *et al.*, 2010). Se forma de la unión de varios ácidos, alcoholes fenilpropílicos y múltiples azúcares; se origina en la pared celular de muchas células vegetales, su contenido oscila entre 18 y 25 % en madera de latifoliadas y de 25 a 35 % en la de coníferas (Cuadro 1).

La lignina se localiza, principalmente, en la lámina media, donde se deposita durante la lignificación del tejido vegetal; cubre los espacios en la pared celular entre los componentes de celulosa, hemicelulosa y pectina (Brebu y Vasile, 2010). Por su naturaleza es hidrófoba y aromática; permite el transporte de agua, nutrientes y metabolitos; a su vez, proporciona dureza, rigidez y resistencia a la pared celular y actúa como puente de unión entre las células de la madera, y se le considera un pegamento, ya que une por unir células adyacentes (Bergman *et al.*, 2005a).

La estructura de la lignina tiene diversas estabilidades térmicas; por lo tanto, se rompe a diferentes temperaturas (Brebu y Vasile, 2010). Según Yang *et al.* (2007), se descompone a un intervalo amplio de temperaturas, que varían de 280 a 900 °C, debido a los diferentes grupos funcionales que la componen y la completa desvolatilización de la madera. Shah y Gardner (2012) registran que, a temperaturas de 250 a 500 °C, la lignina es el elemento estructural más difícil de descomponer térmicamente. La producción de fenoles se realiza mediante la división de enlaces éter y enlaces carbono-carbono (Demirbas, 2009; Mohan *et al.*, 2006).

Componentes extraíbles. La desvolatilización depende de la cantidad y ubicación de los extraíbles en la biomasa. Estos compuestos se dividen en componentes orgánicos e inorgánicos (minerales). Los orgánicos son responsables de las características de la biomasa, como el color, olor, gusto, densidad, higroscopicidad e inflamabilidad (Mohan *et al.*, 2006). Son compuestos solubles en diferentes solventes, como el alcohol benceno que solubiliza ceras, grasas y resinas; en agua fría se solubilizan los taninos, gomas, azúcares y materiales colorantes, mientras que en agua caliente los almidones. Se clasifican en ácidos volátiles, aceites esenciales, ácidos resinosos y polifenoles (Lima, 2013).

Los componentes inorgánicos (minerales) presentan algunos iones metálicos, esenciales para el óptimo desarrollo del árbol, su contenido varía de 2.5 a 12.0 % del peso de la biomasa. Altos contenidos de minerales se encuentran en las hojas, ramas, corteza, raíces; su cantidad es influenciada por las condiciones del suelo y edad (Mohan *et al.*, 2006). Los componentes más abundantes son el calcio, potasio y magnesio, en menor proporción fósforo, sodio, hierro, silicio, manganeso, cobre y zinc (Kim *et al.*, 2012).

together by cycles of furan or ether bonds (β -O-4-aryl) (Vanholme *et al.*, 2010). It is formed from the union of various acids, phenylpropyl alcohols and multiple sugars; it originates in the cell wall of many plant cells, its content ranges from 18 to 25 % in hardwood and 25 to 35 % in coniferous wood (Table 1).

Lignin is mainly located in the middle sheet, where it is deposited during the lignification of the plant tissue; it covers the spaces in the cell wall between the components of cellulose, hemicellulose and pectin (Brebu and Vasile, 2010). By its nature it is hydrophobic and aromatic; it allows water, nutrients and metabolites transport; in turn, provides hardness, stiffness and resistance to the cell wall and acts as a bridge between the cells of the wood, and is considered a glue, since it unites by joining adjacent cells (Bergman *et al.*, 2005a).

The structure of lignin has various thermal stabilities; therefore, it breaks at different temperatures (Brebu and Vasile, 2010). According to Yang *et al.* (2007), it decomposes to a wide range of temperatures, ranging from 280 to 900 °C, due to the different functional groups that compose it and complete devolatilization of the wood. Shah and Gardner (2012) report that, at temperatures of 250-500 °C, lignin is the most difficult structural element to decompose thermally. Phenols are produced by the separation of ether bonds and carbon-carbon bonds (Demirbas, 2009; Mohan *et al.*, 2006).

Extractable components. Devolatilization depends on the amount and location of the extractables in the biomass. These compounds are divided into organic and inorganic (mineral) components. Organic matter is responsible for the biomass characteristics, such as color, odor, taste, density, hygroscopicity and flammability (Mohan *et al.*, 2006). They are soluble compounds in different solvents, like benzene alcohol that solubilizes waxes, fats and resins; In cold water the tannins, gums, sugars and coloring materials are solubilized, while in warm water the starches. They are classified as volatile acids, essential oils, resin acids and polyphenols (Lima, 2013).

The inorganic (mineral) components present some metallic ions, essential for the optimum development of the tree, its content varies from 2.5 to 12.0 % of the weight of the biomass. High mineral contents are found in leaves, branches, bark, roots; Their quantity is influenced by soil and age conditions (Mohan *et al.*, 2006). The most abundant components are calcium, potassium and magnesium, to a lesser extent phosphorus, sodium, iron, silicon, manganese, copper and zinc (Kim *et al.*, 2012).

Torrefaction Products

In the torrefaction process different products are obtained: uniform solids, condensable organic compounds (liquids) and non-condensable gases (van der Stelt *et al.*, 2011). Bergman *et al.* (2005b) state that the quantity and type of products

Productos de la torrefacción

En el proceso de torrefacción se obtienen diferentes productos: sólidos uniformes, compuestos orgánicos condensables (líquidos) y gases no condensables (van der Stelt *et al.*, 2011). Bergman *et al.* (2005b), afirman que la cantidad y tipo de productos generados dependen de las condiciones operativas como la velocidad de calentamiento, la temperatura y el tiempo de residencia, así como de las propiedades físicas, anatómicas y químicas de la biomasa.

Productos sólidos. La producción de sólidos o también conocida como rendimiento másico, se define como la relación del peso seco de la biomasa sin tratar y el peso del producto sólido seco libre de cenizas (Basu *et al.*, 2013). La descomposición térmica de la hemicelulosa, celulosa y lignina influye, ampliamente, en la pérdida de masa de los materiales lignocelulósicos. Chew y Doshi (2011), a partir de un análisis espectrométrico de masas, documentan que la pérdida de peso de la biomasa se debe a la reducción de la hemicelulosa y de lignina (Na *et al.*, 2013).

Wang *et al.* (2011) observaron que al aumentar la temperatura en la torrefacción de tallos de *Gossypium herbaceum* L. y *Triticum aestivum* L. disminuye el rendimiento másico o de sólidos, pero aumentan las fracciones volátiles. En el Cuadro 2 se indica que el rendimiento de sólidos varía por el tipo de biomasa y la temperatura máxima que alcanza el proceso de torrefacción, ya que conforme se incrementa la temperatura disminuye el rendimiento. En general, el rendimiento másico después del proceso presenta un alto contenido de carbono y alta densidad energética. Shankar-Tumuluru *et al.* (2011) señalan que la fase sólida varía de color marrón a negro y puede utilizarse para bioenergía, ya que está compuesta por una estructura de azúcares, productos originados de la reacción, carbón y cenizas (Bergman *et al.*, 2005b).

generated depends on operating conditions such as heating rate, temperature and residence time, as well as the physical, anatomical and chemical properties of the biomass.

Solid products. The production of solids or also known as mass yield is defined as the dry weight ratio of the untreated biomass and the weight of the ash-free dry solid product (Basu *et al.*, 2013). The thermal decomposition of hemicellulose, cellulose and lignin has a large influence on the loss of mass of the lignocellulosic materials. Chew and Doshi (2011), based on a mass spectrometric analysis, document that the weight loss of biomass is due to the reduction of hemicellulose and lignin (Na *et al.*, 2013).

Wang *et al.* (2011) observed that increasing the temperature in the torrefaction of stems of *Gossypium herbaceum* L. and *Triticum aestivum* L. decreases the mass or solids yield, but increases the volatile fractions. Table 2 shows that the solids yield varies by the type of biomass and the maximum temperature reached by the torrefaction process, as the temperature increases yield decreases. In general, the post-process mass yield has a high carbon content and high energy density. Shankar-Tumuluru *et al.* (2011) indicate that the solid phase varies from brown to black and can be used for bioenergy, since it is composed of a structure of sugars, products originating from the reaction, coal and ash (Bergman *et al.*, 2005b).



Cuadro 2. Rendimiento de los productos obtenidos de la torrefacción en función de la temperatura y biomasa.

Biomasa	Temperatura (%)	Rendimiento másico (peso seco %)	Rendimiento líquido (peso seco %)	Rendimiento gaseoso (peso seco %)
Tallo de <i>Gossypium herbaceum</i> L. ¹	200	63.89	4.14	31.97
Tallo de <i>Gossypium herbaceum</i> L. ¹	250	33.80	13.80	52.40
Tallo de <i>Gossypium herbaceum</i> L. ¹	300	30.04	17.28	52.68
Tallo de <i>Triticum aestivum</i> L. ²	200	47.56	3.93	48.51
Tallo de <i>Triticum aestivum</i> L. ²	250	42.24	9.69	49.07
Tallo de <i>Triticum aestivum</i> L. ²	300	31.61	11.57	56.82
<i>Salix</i> ssp. ³	280	87.50	1.40	1.40
<i>Salix babylonica</i> L. ⁴	230	91.00	8.00	1.00
<i>Salix babylonica</i> L. ⁴	250	85.50	13.00	1.50
<i>Salix babylonica</i> L. ⁴	280	79.00	18.00	3.00

Continúa Cuadro 2...

Continúa Cuadro 2...

Biomasa	Temperatura (%)	Rendimiento másico (peso seco %)	Rendimiento líquido (peso seco %)	Rendimiento gaseoso (peso seco %)
<i>Betula pendula</i> Roth ⁴	230	93.20	6.00	0.80
<i>Betula pendula</i> Roth ⁴	250	88.00	10.80	1.20
<i>Betula pendula</i> Roth ⁴	280	79.00	19.00	2.00
<i>Miscanthus</i> spp. ⁴	230	89.00	10.00	1.00
<i>Miscanthus</i> spp. ⁴	250	83.00	15.00	3.00
<i>Miscanthus</i> spp. ⁴	280	69.00	24.00	7.00
<i>Bambusa sinospinosa</i> McClure ⁵	250	74.00	8.00	18.00
<i>Bambusa sinospinosa</i> McClure ⁵	300	46.00	25.00	30.00
<i>Bambusa sinospinosa</i> McClure ⁵	350	36.00	27.00	37.00

Fuente: ¹ = Wang *et al.* (2011); ² = Wang *et al.* (2011); ³ = Shankar-Tumulu *et al.* (2011); ⁴ = Zanzi *et al.* (1989); ⁵ = Chen *et al.* (2015).

Table 2. Yield of products obtained from torrefaction as a function of temperature and biomass.

Biomass	Temperature (%)	Mass yield (dry weight %)	Liquid yield (dry weight %)	Gas yield (dry weight %)
Stem of <i>Gossypium herbaceum</i> L. ¹	200	63.89	4.14	31.97
Stem of <i>Gossypium herbaceum</i> L. ¹	250	33.80	13.80	52.40
Stem of <i>Gossypium herbaceum</i> L. ¹	300	30.04	17.28	52.68
Stem of <i>Triticum aestivum</i> L. ²	200	47.56	3.93	48.51
Stem of <i>Triticum aestivum</i> L. ²	250	42.24	9.69	49.07
Stem of <i>Triticum aestivum</i> L. ²	300	31.61	11.57	56.82
<i>Salix</i> sp. ³	280	87.50	1.40	1.40
<i>Salix babylonica</i> L. ⁴	230	91.00	8.00	1.00
<i>Salix babylonica</i> L. ⁴	250	85.50	13.00	1.50
<i>Salix babylonica</i> L. ⁴	280	79.00	18.00	3.00
<i>Betula pendula</i> Roth ⁴	230	93.20	6.00	0.80
<i>Betula pendula</i> Roth ⁴	250	88.00	10.80	1.20
<i>Betula pendula</i> Roth ⁴	280	79.00	19.00	2.00
<i>Miscanthus</i> spp. ⁴	230	89.00	10.00	1.00
<i>Miscanthus</i> spp. ⁴	250	83.00	15.00	3.00
<i>Miscanthus</i> spp. ⁴	280	69.00	24.00	7.00
<i>Bambusa sinospinosa</i> McClure ⁵	250	74.00	8.00	18.00
<i>Bambusa sinospinosa</i> McClure ⁵	300	46.00	25.00	30.00
<i>Bambusa sinospinosa</i> McClure ⁵	350	36.00	27.00	37.00

Source: ¹ = Wang *et al.* (2011); ² = Wang *et al.* (2011); ³ = Shankar-Tumulu *et al.* (2011); ⁴ = Zanzi *et al.* (1989); ⁵ = Chen *et al.* (2015).



Li *et al.* (2012) consignan que en la torrefacción es mayor el rendimiento másico que en la carbonización, al obtener gran parte de biochar (70-85 % en peso), el cual es factible usarlo como fertilizante, combustible en las industrias termoeléctrica y metalúrgica, y para la elaboración de productos químicos.

Bergman y Kiel (2005) indican que después de la torrefacción de la madera de *Salix* spp. a 280 °C, el rendimiento másico es de 87.5 %. Bergman *et al.* (2005a) lo calcularon en 70 %, mientras que el 30 % restante de la masa se convierte en gases. Almeida *et al.* (2010) mostraron que dicho producto es posible utilizarlo como un indicador cuantitativo para medir el grado de torrefacción.

Compuestos condensables (líquidos)

Conforme aumenta la temperatura en el proceso de torrefacción, mayor es la liberación de gases condensables (compuestos líquidos) y no condensables (gases), debido a la competencia entre la carbonización y las reacciones de desvolatilización (Cuadro 3). Según van der Stelt *et al.* (2011), los productos líquidos se dividen en cuatro subgrupos: 1) agua de reacción producida a partir de la descomposición térmica; 2) agua libre que se obtiene de la evaporación; 3) compuestos orgánicos y lípidos producidos durante la desvolatilización y la carbonización; y 4) compuestos como ceras y ácidos grasos. En cambio, Shankar-Tumulu *et al.* (2011) citan indican que los productos líquidos comprenden agua, ácido acético, ácido furfural, ácido fórmico, metanol, ácido láctico, fenol, aldehídos y cetonas.

El agua es el principal producto condensable de la torrefacción, que se libera durante el secado cuando la humedad se evapora y en las reacciones de deshidratación entre las moléculas orgánicas. El ácido acético se origina, principalmente, a partir de los grupos metoxi presentes como cadenas laterales en unidades de xilosa (parte de la fracción de hemicelulosa) y acetoxi (Shah y Gardner, 2012).

Compuestos no condensables (gases)

El tipo y la cantidad de gas liberado durante la torrefacción dependen del tipo de materia prima, composición anatómica, molecular y química. Yang *et al.* (2007) registran que los principales gases que se forman durante la torrefacción, son el H_2 , CO y CO_2 (Cuadro 3). La hemicelulosa con más contenido de grupos funcionales carboxilo presentó mayor rendimiento de CO_2 . La celulosa tiene alto rendimiento de CO, debido a la degradación térmica del carbonilo y carboxilo. La lignina tiene el rendimiento más alto de H_2 y CH_4 , lo cual es atribuible al alto contenido de anillos aromáticos y a los grupos metoxilos ($O-CH_3$), responde al agrietamiento y la deformación del compuesto, lo que origina una gran liberación de H_2 y CH_4 .

Li *et al.* (2012) state that in torrefaction the mass yield is greater than in carbonization, by obtaining a large part of biochar (70-85 % by weight), which is feasible to use as fertilizer, fuel in the thermoelectric and metallurgical industries and for the manufacture of chemicals.

Bergman and Kiel (2005) indicate that after the torrefaction of the wood of *Salix* spp. at 280 °C, the mass yield is 87.5 %. Bergman *et al.* (2005a) made a calculation of 70 %, while the remainder (30 %) of the mass is converted into gases. Almeida *et al.* (2010) showed that this product can be used as a quantitative indicator to measure the degree of torrefaction.

Condensable compounds (liquids)

As the temperature increases in the torrefaction process, the higher the release of condensable gases (liquid compounds) and non-condensable (gases), due to competition between carbonization and devolatilization reactions (Table 3). According to Van der Stelt *et al.* (2011), the liquid products are divided into four subgroups: 1) reaction water produced from the thermal decomposition; 2) free water obtained from evaporation; 3) organic compounds and lipids produced during devolatilization and carbonization; and 4) compounds such as waxes and fatty acids. In contrast, Shankar-Tumulu *et al.* (2011) cite that liquid products comprise water, acetic acid, furfural acid, formic acid, methanol, lactic acid, phenol, aldehydes and ketones.

Water is the main condensable product of torrefaction, and it is released during drying when moisture evaporates and in the dehydration reactions between organic molecules. Acetic acid originates mainly from the methoxy groups present as side chains in units of xylose (part of the hemicellulose fraction) and acetoxi (Shah and Gardner, 2012).

Non-condensable compounds (gases)

The type and amount of gas released during torrefaction depend on the type of raw material, anatomical, molecular and chemical composition. Yang *et al.* (2007) record that the main gases that are formed during torrefaction are H_2 , CO and CO_2 (Table 3). Hemicellulose with higher carboxyl functional groups showed higher CO_2 yield. Cellulose has a high yield of CO, due to the thermal degradation of carbonyl and carboxyl. Lignin has the highest yield of H_2 and CH_4 , which is attributable to the high content of aromatic rings and methoxyl groups ($O-CH_3$), responds to cracking and deformation of this compound, resulting in a large release of H_2 and CH_4 .

The release of C_2H_4 and C_2H_6 , in general, is very low compared to other gases. Dehydroxylation of the carboxyl group ($-COOH$) plays a crucial role in the production of the oxygen-containing gas (Table 3). H_2 is comes from the cracking

La liberación de C_2H_4 y C_2H_6 en general es muy baja, en comparación con otros gases. La deshidroxilación del grupo carboxilo ($-COOH$) tiene un papel crucial en la producción del gas que contiene oxígeno (Cuadro 3). El H_2 proviene, principalmente, del agrietamiento y deformación de los grupos de los alquenos ($C=C$) y de los enlaces carbono-oxígeno ($C-H$), mientras el CH_4 se debe, fundamentalmente, al agrietamiento del grupo metoxilo ($-O-CH_3$).

Cuadro 3. Rendimiento del gas obtenido de la torrefacción de los componentes de la biomasa.

Componente	Rendimiento del gas producido (m M g ⁻¹ biomasa)					
	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆
Hemicelulosa	8.75	5.37	1.57	9.72	0.05	0.37
Celulosa	5.48	9.91	1.84	6.58	0.08	0.17
Lignina	20.84	8.46	3.98	7.81	0.03	0.42

Fuente: Yang *et al.* (2007).

Shah y Gardner (2012) citan que la formación de CO se debe a la deshidratación o reacciones de descarboxilación; el aumento de la producción de CO es causado por la reacción del CO₂ y vapor de agua. La liberación de CO₂ se presenta por la descarboxilación de los grupos de ácidos de la biomasa.

Los gases no condensables formados en la torrefacción de tallos de *G. herbaceum* y paja de *T. aestivum* fueron principalmente: CO y CO₂. Debido al incremento de la temperatura y a que el contenido de volátiles de *G. herbaceum* es mayor (76.92 %) que en la paja de *T. aestivum* (71.59 %); se observan pequeñas cantidades de CH₄ y H₂ que se liberan a los 400 °C (Wang *et al.*, 2011). Shah y Gardner (2012), al comparar la composición del gas de madera y de residuos agrícolas observaron que los residuos se caracterizan por una mayor producción de CO₂. La relación de CO y CO₂ aumenta con la temperatura, debido a que la celulosa y la lignina se descomponen a mayor temperatura.

Rendimiento energético

El rendimiento energético refleja la magnitud de la conversión de energía de la biomasa durante el proceso de torrefacción (Wang *et al.*, 2011). Bergman y Kiel (2005), registran un rendimiento energético de 94.9 % (Cuadro 4), mientras que Bergman *et al.* (2005a) informan un rendimiento energético de 90 % de energía de la biomasa y 10 % de la energía se transformó en calor. Bates y Ghoniem (2013) señalan que el rendimiento energético (en términos del poder calorífico) del producto sólido obtenido es un importante parámetro de la torrefacción.

and deformation of the alkene groups ($C = C$) and carbon-oxygen ($C-H$) bonds, while CH_4 is mainly due to the cracking of the methoxy group ($-O-CH_3$).

Table 3. Yield of the obtained gas from torrefaction of the biomass compounds.

Compound	Yield of the produced gas (m M g ⁻¹ biomass)					
	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆
Hemicellulose	8.75	5.37	1.57	9.72	0.05	0.37
Cellulose	5.48	9.91	1.84	6.58	0.08	0.17
Lignin	20.84	8.46	3.98	7.81	0.03	0.42

Source: Yang *et al.* (2007).

Shah and Gardner (2012) cite that CO formation is due to dehydration or decarboxylation reactions; The increase in CO production is caused by the reaction of CO₂ and water steam. The release of CO₂ is presented by the decarboxylation of the acid groups of the biomass.

The non-condensable gases formed in the torrefaction of stems of *G. herbaceum* and straw of *T. aestivum* were mainly: CO and CO₂. Due to the increase in temperature and to the fact that the volatile content of *G. herbaceum* is higher (76.92%) than in the *T. aestivum* straw (71.59 %); small amounts of CH₄ and H₂ are observed, which are released at 400 °C (Wang *et al.*, 2011). Shah and Gardner (2012), when comparing the composition of wood gas and agricultural residues observed that the residues are characterized by a higher production of CO₂. The ratio of CO and CO₂ increases with temperature, because cellulose and lignin decompose at higher temperatures.

Energy efficiency

The energy yield reflects the magnitude of the energy conversion of the biomass during the torrefaction process (Wang *et al.*, 2011). Bergman and Kiel (2005) recorded an energy yield of 94.9 % (Table 4), whereas Bergman *et al.* (2005a) reported an energy yield of 90 % of biomass energy and 10 % of energy was converted to heat. Bates and Ghoniem (2013) point out that the energy yield (in terms of calorific value) of the solid product obtained is an important parameter of torrefaction.



Cuando 4. Rendimiento energético de biomasa torrefacta a diferentes temperaturas de torrefacción.

Biomasa	Temperatura (°C)	Rendimiento energético (%)
<i>Salix</i> spp. ¹	280	94.90
Leñosas ²	240	99.90
Leñosas ²	260	91.40
Leñosas ²	280	80.40
<i>Leucaena</i> spp. ³	200	94.10
<i>Leucaena</i> spp. ³	250	76.20
Briquetas de madera ⁴	220	95.90
Briquetas de madera ⁴	250	78.40
Astillas de <i>Pinus</i> spp. ⁵	250	90.00
Astillas de <i>Pinus</i> spp. ⁵	275	87.00
Astillas de <i>Pinus</i> spp. ⁵	300	71.00
Residuos forestales ⁵	250	92.00
Residuos forestales ⁵	275	82.00
Residuos forestales ⁵	300	72.00
<i>Liriodendron tulipifera</i> L. ⁵	240	99.90
<i>Liriodendron tulipifera</i> L. ⁵	260	91.40
<i>Liriodendron tulipifera</i> L. ⁵	280	80.40

Fuente: ¹ = Bergman y Kiel (2005); ² = Kim *et al.* (2012); ³ = Wannapeer *et al.* (2011); ⁴ = Chew y Doshi (2011); ⁵ = Phanphanich y Mani (2011).

Propiedades químicas de los productos sólidos obtenidos en la torrefacción

La torrefacción influye significativamente en las propiedades químicas de la biomasa. La caracterización de la composición proximal y elemental de la biomasa permite determinar, si un producto es aceptable como combustible. Los análisis proximales consisten en determinar el porcentaje de humedad, carbón fijo, material volátil y cenizas (Na *et al.*, 2015). Los análisis elementales son una herramienta para caracterizar las propiedades del producto (Sadaka y Negi, 2009).

Análisis proximales

Cuando la temperatura del proceso de torrefacción es alta, existen cambios significativos en la composición proximal debido a que disminuye el contenido de humedad, el material volátil y las cenizas, pero aumenta el porcentaje de carbón fijo debido a la desvolatilización de la biomasa. El carbón fijo es la masa de materia orgánica restante que queda después

Table 4. Energy yield of torrefacted biomass at different temperatures of torrefaction.

Biomass	Temperature (°C)	Energy yield (%)
<i>Salix</i> spp. ¹	280	94.90
Woody ²	240	99.90
Woody ²	260	91.40
Woody ²	280	80.40
<i>Leucaena</i> spp. ³	200	94.10
<i>Leucaena</i> spp. ³	250	76.20
Wood briquettes ⁴	220	95.90
Wood briquettes ⁴	250	78.40
<i>Pinus</i> spp. splinters ⁵	250	90.00
<i>Pinus</i> spp. splinters ⁵	275	87.00
<i>Pinus</i> spp. splinters ⁵	300	71.00
Forest residues ⁵	250	92.00
Forest residues ⁵	275	82.00
Forest residues ⁵	300	72.00
<i>Liriodendron tulipifera</i> L. ⁵	240	99.90
<i>Liriodendron tulipifera</i> L. ⁵	260	91.40
<i>Liriodendron tulipifera</i> L. ⁵	280	80.40

Source: ¹ = Bergman and Kiel (2005); ² = Kim *et al.* (2012); ³ = Wannapeer *et al.* (2011); ⁴ = Chew and Doshi (2011); ⁵ = Phanphanich and Mani (2011).

Chemical properties of the solid products obtained in torrefaction

Torrefaction influences significantly the chemical properties of the biomass. The characterization of the proximal and elemental composition of the biomass allows to determine, if a product is acceptable as fuel. The proximal analyzes are to determine the percentage of moisture, fixed carbon, volatile material and ash (Na *et al.*, 2015). Elemental analyzes are a tool to characterize product properties (Sadaka and Negi, 2009).

Proximal analyzes

When the temperature of the torrefaction process is high, there are significant changes in the proximal composition due to the decrease in moisture content, volatile material and ashes, but the percentage of fixed carbon increases due to the devolatilization of the biomass. Fixed carbon is the mass of remaining organic matter remaining after the volatile material and moisture are released. It is considered the most important energy component, which generates a crystalline

de que se libera el material volátil y la humedad. Se le considera el componente de mayor importancia energética, que genera una estructura cristalina, en lo cual el enlace químico se rompe en átomos de carbono (Bustamante-García *et al.*, 2015). Está formado por estructuras carbonosas que al finalizar el proceso forman la masa carbonosa sólida de la biomasa tratada hasta la combustión. En diversas investigaciones se documenta que en la torrefacción de diferentes tipos de biomasa se incrementa el contenido de carbón fijo conforme aumenta la temperatura del proceso (Cuadro 5).

structure, in which the chemical bond breaks down into carbon atoms (Bustamante-García *et al.*, 2015). It is formed by carbonaceous structures that at the end of the process form the solid carbonaceous mass of the treated biomass until the combustion. In several investigations it is documented that in the torrefaction of different types of biomass the fixed carbon content increases as the temperature of the process increases (Table 5).



Cuadro 5. Resultados de análisis proximales de diversos tipos de biomasa sometidas a diferentes temperaturas de torrefacción (valores en base seca).

Biomasa	Temperatura (°C)	Carbón fijo (%)	Material volátil (%)	Cenizas (%)
Tallo de <i>Gossypium herbaceum</i> L. ¹	250	44.48	36.13	12.69
Tallo de <i>Gossypium herbaceum</i> L. ¹	300	48.00	31.16	14.74
Tallo de <i>Triticum aestivum</i> L. ¹	250	43.66	28.21	23.30
Tallo de <i>Triticum aestivum</i> L. ¹	300	55.43	14.84	24.95
Madera torrefacta ²	250	28.00	55.00	1.50
Madera torrefacta ²	300	30.00	65.00	-
<i>Bambusa sinospinosa</i> McClure ³	250	19.00	66.00	4.00
<i>Bambusa sinospinosa</i> McClure ³	300	30.00	42.00	5.00
<i>Bambusa sinospinosa</i> McClure ³	350	53.00	32.00	6.00
<i>Eucalyptus</i> sp. ⁴	250	24.70	75.00	0.30
<i>Eucalyptus</i> sp. ⁴	300	44.10	55.60	0.30
<i>Picea</i> spp. ⁵	200	15.95	83.92	0.12
<i>Picea</i> sp. ⁵	225	25.12	74.40	0.14
<i>Betula pendula</i> Roth ⁵	200	14.76	85.15	0.09
<i>Betula pendula</i> Roth ⁵	225	26.09	73.71	0.13
<i>Eucalyptus grandis</i> W.Hill ⁶	240	20.37	79.56	0.07
<i>Eucalyptus grandis</i> W.Hill ⁶	280	24.13	75.60	0.27
<i>Pinus</i> sp. ⁷	225	22.75	76.37	0.87
<i>Pinus</i> sp. ⁷	250	29.02	70.03	0.94
<i>Pinus</i> sp. ⁷	275	42.49	56.53	0.98

Fuente: ¹ = Wang *et al.* (2011); ² = Shankar-Tumulu (2011); ³ = Chen *et al.* (2015a); ⁴ = Lu *et al.* (2012); ⁵ = Bach *et al.* (2014); ⁶ = Rousset *et al.* (2012); ⁷ = Lee-Carter (2012).



Table 5. Results of proximal analysis of different types of biomass subjected to different torrefaction temperatures (values on dry basis).

Biomass	Temperature (°C)	Fixed Carbon (%)	Volatile material (%)	Ashes (%)
Stem of <i>Gossypium herbaceum</i> L. ¹	250	44.48	36.13	12.69
Stem of <i>Gossypium herbaceum</i> L. ¹	300	48.00	31.16	14.74
Stem of <i>Triticum aestivum</i> L. ¹	250	43.66	28.21	23.30
Stem of <i>Triticum aestivum</i> L. ¹	300	55.43	14.84	24.95
Torrefacted wood ²	250	28.00	55.00	1.50
Torrefacted wood ²	300	30.00	65.00	-
<i>Bambusa sinospinosa</i> McClure ³	250	19.00	66.00	4.00
<i>Bambusa sinospinosa</i> McClure ³	300	30.00	42.00	5.00
<i>Bambusa sinospinosa</i> McClure ³	350	53.00	32.00	6.00
<i>Eucalyptus</i> sp. ⁴	250	24.70	75.00	0.30
<i>Eucalyptus</i> sp. ⁴	300	44.10	55.60	0.30
<i>Picea</i> spp. ⁵	200	15.95	83.92	0.12
<i>Picea</i> sp. ⁵	225	25.12	74.40	0.14
<i>Betula pendula</i> Roth ⁵	200	14.76	85.15	0.09
<i>Betula pendula</i> Roth ⁵	225	26.09	73.71	0.13
<i>Eucalyptus grandis</i> W.Hill ⁶	240	20.37	79.56	0.07
<i>Eucalyptus grandis</i> W.Hill ⁶	280	24.13	75.60	0.27
<i>Pinus</i> sp. ⁷	225	22.75	76.37	0.87
<i>Pinus</i> sp. ⁷	250	29.02	70.03	0.94
<i>Pinus</i> sp. ⁷	275	42.49	56.53	0.98

Source: ¹ = Wang *et al.* (2011); ² = Shankar-Tumuluru (2011); ³ = Chen *et al.* (2015a); ⁴ = Lu *et al.* (2012); ⁵ = Bach *et al.* (2014); ⁶ = Rousset *et al.* (2012); ⁷ = Lee-Carter (2012).

Los compuestos orgánicos volátiles se remueven de la biomasa; a medida que se incrementa la temperatura, el contenido de volátiles disminuye y se vuelve más hidrofóbico, difícil de encender, además cambia de color marrón a oscuro (Ratte *et al.*, 2011; Kim *et al.*, 2012); en cambio, el alto contenido de volátiles puede ser benéfico en la co-combustión con carbón mineral, debido a que la mezcla permite aumentar la temperatura de ignición y, como consecuencia, el poder calorífico (Demirbas, 2004). Demirbas (2003) indica que el producto con alto porcentaje de material volátil y bajo contenido de carbón fijo reduce la friabilidad y fragilidad; también aumenta su resistencia a la compresión y cohesión.

Las cenizas son residuos sólidos inorgánicos generados en la oxidación completa de la biomasa a altas temperaturas, están compuestas de silicatos, carbonatos, sulfatos y otros minerales (Lee-Carter, 2012). Las cenizas indican la cantidad de minerales que tiene el producto sólido que será sometido a oxidación

Volatile organic compounds are removed from the biomass; As the temperature increases, volatile content decreases and becomes more hydrophobic, difficult to ignite, and changes from brown to dark (Ratte *et al.*, 2011; Kim *et al.*, 2012); however, the high volatile content may be beneficial in the co-combustion with mineral coal, because the mixture allows to increase the ignition temperature and, consequently, the calorific value (Demirbas, 2004). Demirbas (2003) indicates that the product with high percentage of volatile material and low fixed carbon content reduces the friability and fragility; It also increases its resistance to compression and cohesion.

Ashes are solid inorganic wastes generated in the complete oxidation of biomass at high temperatures, are composed of silicates, carbonates, sulfates and other minerals (Lee-Carter, 2012). The ash indicates the amount of minerals the solid product has that will be subjected to complete oxidation; as its value decreases ensures that the biomass will be converted to fuel

completa; a medida que su valor disminuye se garantiza que la biomasa será convertida eficientemente en combustible. Thyrel *et al.* (2013) consignan que las cenizas se consideran un subproducto industrial y contaminante ambiental, debido a que tienen un alto contenido de metales alcalinos; por lo tanto, son altamente reactivas.

Las concentraciones de elementos inorgánicos en la biomasa, como el sílice, azufre y metales alcalinos son una desventaja, porque forman silicatos alcalinos o sulfatos que se funden o ablandan a temperaturas de 700 °C (Shankar-Tumuluru *et al.*, 2012). Ahmaruzzaman (2009) identificó que, durante la combustión del producto sólido, la ceniza puede reaccionar con el azufre y cloro, lo cual provoca la formación de escoria, suciedad y problemas de corrosión.

Los compuestos inorgánicos pueden absorber calor y humedad, lo cual baja la eficiencia del proceso; por lo tanto, es un parámetro que afecta directamente el poder calorífico. En los combustibles de madera, el contenido de corteza influye en el contenido de cenizas; principalmente, porque la corteza tiene niveles más altos de impurezas minerales, como arena y tierra.

Kim *et al.*, (2012) observaron que el contenido de compuestos inorgánicos en la biomasa cruda y torrefacta de *Liriodendron tulipifera* L., cambia ligeramente, excepto el Fe y Zn que, probablemente, se liberaron en la superficie del acero inoxidable del reactor, donde se realizó la torrefacción (Cuadro 6). Bridgeman *et al.* (2008) documentan que los compuestos inorgánicos absorben calor de la misma manera que la humedad, con ello disminuye la eficiencia de la torrefacción y estimula la formación de residuos carbonosos (char). Por lo tanto, el contenido de los inorgánicos influye, de manera directa, en el poder calorífico.

efficiently. Thyrel *et al.* (2013) report that ash is considered an industrial by-product and environmental pollutant because it has a high alkali metal content; therefore, they are highly reactive.

Concentrations of inorganic elements in biomass such as silica, sulfur and alkali metals are a disadvantage because they form alkali silicates or sulfates that melt or soften at temperatures of 700 °C (Shankar-Tumuluru *et al.*, 2012). Ahmaruzzaman (2009) found that, during the combustion of the solid product, the ash can react with sulfur and chlorine, which causes the formation of slag, dirt and corrosion problems.

Inorganic compounds can absorb heat and moisture, which lowers process efficiency; Therefore, it is a parameter that directly affects the calorific value. In wood fuels, the bark content influences the ash content; mainly because the crust has higher levels of mineral impurities, such as sand and earth.

Kim *et al.*, (2012) observed that the content of inorganic compounds in the raw and roasted biomass of *Liriodendron tulipifera* L., changes slightly, except for Fe and Zn, which were probably released on the stainless steel surface of the reactor, where torrefaction was made (Table 6). Bridgeman *et al.* (2008) document that inorganic compounds absorb heat in the same way as moisture, thereby decreasing the efficiency of torrefaction and stimulating the formation of carbonaceous residues (char). Therefore, the content of the inorganic influences, directly, the calorific value.



Cuadro 6. Compuestos inorgánicos obtenidos de la biomasa de *Liriodendron tulipifera* L. torrefactada a diferentes condiciones.

Compuesto inorgánico	Condiciones de la torrefacción						
	Material crudo	240 °C	240 °C	260 °C	260 °C	280 °C	280 °C
	(ppm)	3-10 min	10-30 min	3-10 min	10-30 min	3-10 min	10-30 min
Al	5400	58.00	46.00	48.00	49.00	50.90	61.00
Ca	1600	1310	1330	1360	1320	1300	1600
Cr	3.96	2.26	1.96	2.58	2.1	2.75	1.79
Cu	13.40	8.78	12.60	13.20	6.72	12.10	8.62
Fe	83.4	2690	2130	4170	2140	4750	2320
K	443	403	411	418	419	474	500
Mg	222	196	197	205	203	217	243
Mn	14.50	33	29.8	46.9	31.1	48.8	36.8
Na	40.00	41.50	47.10	43.40	43.40	50.40	47.40
Ni	0.36	0.38	0.40	0.68	0.35	81.00	0.41

Continúa Cuadro 6..

Continúa Cuadro 6...

Compuesto inorgánico	Condiciones de la torrefacción						
	Material crudo	240 °C	240 °C	260 °C	260 °C	280 °C	280 °C
	(ppm)	3-10 min	10-30 min	3-10 min	10-30 min	3-10 min	10-30 min
P	100.00	70.00	69.00	81.00	73.00	81.00	91.00
Pb	6.69	7.15	7.75	8.90	6.86	18.80	5.54
S	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Si	175	105	73.30	97.80	70.20	67.00	89.20
Zn	22.70	93.20	86.60	97.70	117	124	87.90

Fuente: Kim *et al.* (2012).Table 6. Inorganic compounds obtained from the roasted biomass of *Liriodendron tulipifera* L. at different conditions.

Inorganic compound	Torrefaction conditions						
	Raw matter	240 °C	240 °C	260 °C	260 °C	280 °C	280 °C
	(ppm)	3-10 min	10-30 min	3-10 min	10-30 min	3-10 min	10-30 min
Al	54.00	58.00	46.00	48.00	49.00	50.90	61.00
Ca	1600	1310	1330	1360	1320	1300	1600
Cr	3.96	2.26	1.96	2.58	2.1	2.75	1.79
Cu	13.40	8.78	12.60	13.20	6.72	12.10	8.62
Fe	83.4	2690	2130	4170	2140	4750	2320
K	443	403	411	418	419	474	500
Mg	222	196	197	205	203	217	243
Mn	14.50	33	29.8	46.9	31.1	48.8	36.8
Na	40.00	41.50	47.10	43.40	43.40	50.40	47.40
Ni	0.36	0.38	0.40	0.68	0.35	81.00	0.41
P	100.00	70.00	69.00	81.00	73.00	81.00	91.00
Pb	6.69	7.15	7.75	8.90	6.86	18.80	5.54
S	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Si	175	105	73.30	97.80	70.20	67.00	89.20
Zn	22.70	93.20	86.60	97.70	117	124	87.90

Source: Kim *et al.* (2012).

Análisis elementales

Los análisis elementales detectan características importantes de la biomasa, ya que muestran, exactamente, los elementos atómicos que contiene. La composición puede variar de acuerdo al tipo de biomasa y de la región donde se colecta. Su determinación en la fracción orgánica de la madera torrefacta permite establecer el balance de la masa y energía de la combustión, para aprovechar en forma eficiente el combustible (Bustamante-García *et al.*, 2015). Además, es importante determinar su contenido para equilibrar las ecuaciones químicas que ayudan a predecir los productos que resultan de una reacción química (Friedl *et al.*, 2005; Sheng y Azevedo, 2005). Los análisis elementales se realizan con métodos de oxidación, descomposición y

Elementary analysis

The elemental analyzes detect important features of the biomass, since they show, exactly, the atomic elements that it contains. The composition may vary according to the type of biomass and the region where it is collected. Their determination in the organic fraction of the roasted wood allows to establish the balance of the mass and energy of the combustion, in order to efficiently use the fuel (Bustamante-García *et al.*, 2015). In addition, it is important to determine its content to balance chemical equations that help predict products that result from a chemical reaction (Friedl *et al.*, 2005; Sheng and Azevedo, 2005). Elemental analyzes are performed with oxidation,

reducción. En el Cuadro 7 se observa que en la composición elemental de diversos tipos de biomasa, el carbono varía de 48.05 a 69.56 %, el hidrógeno 1.58 a 3.63 %, el oxígeno 17.63 a 27.60 %, el nitrógeno hasta un máximo de 0.70 % y el azufre menos de 0.02 %.

decomposition and reduction methods. Table 7 shows that in the elemental composition of various types of biomass, carbon varies from 48.05 to 69.56 %, hydrogen 1.58 to 3.63 %, oxygen from 17.63 to 27.60 %, nitrogen to a maximum of 0.70 % and Sulfur less than 0.02 %.

Cuadro 7. Resultados de análisis elementales de diferentes tipos de biomasa sometidas a torrefacción (base seca).

Biomasa	Temperatura (°C)	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)	Cenizas (%)
<i>Eucalyptus</i> spp. ¹	250	57.80	4.90	37.00	0.00	0.00	0.30
<i>Eucalyptus</i> spp. ¹	300	68.20	4.20	27.30	0.00	0.00	0.30
<i>Bambusa sinospinosa</i> McClure ²	250	55.81	1.50	38.45	0.52	0.00	3.83
<i>Bambusa sinospinosa</i> McClure ²	300	69.56	1.58	23.25	0.12	0.00	5.38
Cáscara de <i>Oryza sativa</i> L. ³	250	48.05	4.63	33.40	0.70	0.00	13.18
Cáscara de <i>Oryza sativa</i> L. ³	300	69.56	4.77	17.63	0.28	0.00	23.11
Madera torrefacta ⁴	250	51.30	5.90	40.90	0.40	-	1.50
<i>Liriodendron tulipifera</i> L. ⁵	260	52.42	5.81	29.22	0.15	-	-
<i>Liriodendron tulipifera</i> L. ⁵	280	54.42	5.65	27.21	0.15	-	-
<i>Abies alba</i> Mill. ⁶	225	56.92	5.87	37.07	0.07	<0.02	-
<i>Betula pendula</i> Roth ⁶	225	56.92	5.86	37.13	0.09	<0.02	-
Residuos de café ⁷	503K	55.10	6.36	36.29	2.25	Nulo	-
Residuos de café ⁷	563K	58.82	6.01	32.53	2.64	Nulo	-
Residuos de café ⁷	623K	67.03	4.95	25.28	2.74	Nulo	-
<i>Pinus</i> sp. ⁸	225	53.67	5.70	39.02	0.78	-	0.87
<i>Pinus</i> sp. ⁸	250	57.14	5.27	35.83	0.84	-	0.96
<i>Pinus</i> sp. ⁸	275	64.17	4.81	29.27	0.81	-	0.98

Fuente: ¹ = Lu *et al.* (2012); ² = Chen *et al.* (2015a); ³ = Chen *et al.* (2012); ⁴ = Shankar-Tumulu (2011); ⁵ = Kim *et al.* (2012); ⁶ = Bach *et al.* (2014); ⁷ = Tsai y Liu (2013); ⁸ = Lee-Carter (2012).

Table 7. Elemental analysis results of different types of biomass subjected to roasting (dry basis).

Biomass	Temperature (°C)	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)	Ashes (%)
<i>Eucalyptus</i> spp. ¹	250	57.80	4.90	37.00	0.00	0.00	0.30
<i>Eucalyptus</i> spp. ¹	300	68.20	4.20	27.30	0.00	0.00	0.30
<i>Bambusa sinospinosa</i> McClure ²	250	55.81	1.50	38.45	0.52	0.00	3.83
<i>Bambusa sinospinosa</i> McClure ²	300	69.56	1.58	23.25	0.12	0.00	5.38
<i>Oryza sativa</i> L. shell ³	250	48.05	4.63	33.40	0.70	0.00	13.18
<i>Oryza sativa</i> L. shell ³	300	69.56	4.77	17.63	0.28	0.00	23.11
Torrefacted wood ⁴	250	51.30	5.90	40.90	0.40	-	1.50
<i>Liriodendron tulipifera</i> L. ⁵	260	52.42	5.81	29.22	0.15	-	-

Continue Table 7...

Continue Table 7...

Biomass	Temperature (°C)	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)	Ashes (%)
<i>Liriodendron tulipifera</i> L. ⁵	280	54.42	5.65	27.21	0.15	-	-
<i>Abies alba</i> ⁶	225	56.92	5.87	37.07	0.07	<0.02	-
<i>Betula pendula</i> Roth ⁶	225	56.92	5.86	37.13	0.09	<0.02	-
Coffee residues ⁷	503K	55.10	6.36	36.29	2.25	Nulo	-
Coffee residues ⁷	563K	58.82	6.01	32.53	2.64	Nulo	-
Coffee residues ⁷	623K	67.03	4.95	25.28	2.74	Nulo	-
<i>Pinus</i> sp. ⁸	225	53.67	5.70	39.02	0.78	-	0.87
<i>Pinus</i> sp. ⁸	250	57.14	5.27	35.83	0.84	-	0.96
<i>Pinus</i> sp. ⁸	275	64.17	4.81	29.27	0.81	-	0.98

Source: ¹ = Lu *et al.* (2012); ² = Chen *et al.* (2015a); ³ = Chen *et al.* (2012); ⁴ = Shankar-Tumulu (2011); ⁵ = Kim *et al.* (2012); ⁶ = Bach *et al.* (2014); ⁷ = Tsai and Liu (2013); ⁸ = Lee-Carter (2012).

Cuando el proceso se lleva a cabo a altas temperaturas, el contenido de carbono en la masa se incrementa; mientras, el hidrógeno y el oxígeno se reducen; en cambio, a bajas temperaturas y tiempo reducido de residencia, los cambios son limitados. Según Di Blasi (2008), la biomasa tratada a bajas temperaturas retiene altos porcentajes de nitrógeno; y a altas temperaturas se libera en forma de gas con HCN. Algunos autores aseguran que la cantidad de nitrógeno en el producto sólido no produce efectos negativos al ambiente, si se compara con los combustibles fósiles que presentan valores de 1.0 a 1.5 % (Jenkins *et al.*, 1998; Demirbas, 2005).

Si el producto presenta alto contenido de azufre puede tener efectos negativos, ya que reduce la temperatura en el proceso, limita la expulsión de gases y al oxidarse se forma SO₃, que provoca problemas en calderas, para finalmente transformarse en ácido sulfúrico (H₂SO₄), que se libera a la atmósfera. Shankar-Tumulu *et al.* (2012), cuando la biomasa se torrefacta a 300 °C, el contenido de azufre en la biomasa disminuye aproximadamente 50 %.


Conclusiones


El proceso de torrefacción mejora las propiedades químicas de la biomasa vegetal, al aumentar su calidad como combustible. La composición química se modifica al degradarse térmicamente la hemicelulosa, celulosa y lignina, afectando principalmente la hemicelulosa. Los grupos hidroxilos se fragmentan, lo que permite obtener un producto hidrofóbico. En la torrefacción se obtienen productos sólidos, líquidos y gases. La calidad del producto sólido depende de la biomasa y condiciones del proceso, ya que conforme aumenta la temperatura y el tiempo de residencia, el porcentaje de carbón fijo y poder calorífico se incrementan. El rendimiento másico y energético dependen de las condiciones en que se realiza la torrefacción, ya que al aumentar la temperatura el rendimiento másico y

When the process is carried out at high temperatures, the carbon content in the mass increases; meanwhile, hydrogen and oxygen are reduced; in contrast, at low temperatures and reduced residence time, changes are limited. According to Di Blasi (2008), biomass treated at low temperatures retains high percentages of nitrogen, and at high temperatures it is released as a gas with HCN. Some authors assert that the amount of nitrogen in the solid product does not produce negative effects on the environment compared to fossil fuels with values ranging from 1.0 to 1.5 % (Jenkins *et al.*, 1998; Demirbas, 2005).

If the product has a high content of sulfur, it can have negative effects, since it reduces the temperature in the process, it limits the expulsion of gases and when it oxidizes it forms SO₃, that causes problems in boilers, to finally transform into sulfuric acid (H₂SO₄), which is released into the atmosphere. Shankar-Tumulu *et al.* (2012) state that, when the biomass is roasted at 300 °C, the sulfur content in the biomass decreases by approximately 50 %.

Conclusions

The torrefaction process improves the chemical properties of plant biomass, as it increases its quality as fuel. The chemical composition is transformed as hemicellulose, cellulose and lignin are thermally degraded, mainly, the first one. The hydroxylous groups are fragmented, which allows to obtain an hydrophobic product. Solid, liquid and gas products are obtained in torrefaction. The quality of the solid product depends on biomass and the conditions of the process, as temperature rises and the time of residence, the percentage of fixed carbon and calorific power do as well. The mass and energy yield depend on the conditions in which torrefaction is made, as both yields decrease when temperature gets higher; conversely, it increases the liquid and gas yield. Therefore, mass and energy yield is an indicator of the efficiency of the torrefaction process. 

energético se reduce; en cambio, aumenta el rendimiento de líquidos y gases. Por lo tanto, el rendimiento másico y energético es un indicador de la eficiencia del proceso de torrefacción. 

Agradecimientos

El primer autor desea extender su agradecimiento al Dr. José Rodolfo Goche Telles y asesores por el apoyo que brindado a lo largo de los estudios de doctorado y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) por el financiamiento otorgado para el mismo fin.

Conflicto de intereses

Los autores declaran no tener conflicto de intereses.

Contribución por autor

Verónica Bustamante García: revisión de literatura, elaboración de la propuesta inicial, corrección de observaciones y envío del manuscrito; Artemio Carrillo Parra: elaboración de la estructura del manuscrito, elaboración de propuesta, revisión de correcciones; José Ángel Prieto Ruiz: revisión de manuscrito inicial y correcciones en la versión final; José Javier Corral-Rivas: revisión del manuscrito inicial y corrección de versión final; José Ciro Hernández Díaz: corrección de versión final.

Referencias

- Abdullah, S. S., S. Yusup, M. Ahmad, A. Ramli and L. Ismail. 2010. Thermogravimetry study on pyrolysis of various lignocellulosic biomass for potential hydrogen production. *International Journal of Chemical and Biological Engineering* 3(3): 137-144.
- Ahmaruzzaman, M. 2009. A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science* 13(3):327-363.
- Alemán-Nava, G. S., V. H. Casiano-Flores, D. L. Cárdenas-Chávez, R. Díaz-Chávez, N. Scarlat, J. Mähknecht, D. Jean-Francois and R. Parra. 2014. Renewable energy research progress in Mexico: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 32: 140-153.
- Almeida, G., J. O. Brito and J. Perré. 2010. Alterations in energy properties of eucalyptus wood and bark subjected to torrefaction: the potential of mass loss as a synthetic indicator. *Bioresource Technology* 101(24): 9778-9784.
- Arteaga-Pérez, L. E., M. Flores, M. Escobar, C. Segura and A. Gordon. 2015. Análisis comparativo de la torrefacción húmeda y seca de *Pinus radiata*. *Energética* (46): 5-12.
- Bach, Q. V., K. Q. Tran, Ø. Skreiberg, R. A. Khalil and A. N. Phan. 2014. Effects of wet torrefaction on reactivity and kinetics of wood under air combustion conditions. *Fuel* 137: 375-383.
- Basu, P., S. Rao and A. Dhungana. 2013. An investigation into the effect of biomass particle size on its torrefaction. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 91(3): 466-474.
- Bates, R. B. and A. F. Ghoniem. 2013. Biomass torrefaction: Modeling of reaction thermochemistry. *Bioresource Technology* 134: 331-340.
- Bergman, P. C. A., A. R. Boersma, J. H. A. Kiel, M. J. Prins, K. J. Ptasiński and F. G. G. Janssen. 2005a. Torrefied biomass for entrained-flow gasification of biomass. Report ECN-C-05-026. ECN. Petten, The Netherlands. 50 p.
- Bergman, P. C. A., A. R. Boersma, R. W. R. Zwart and J. H. A. Kiel. 2005b. Torrefaction for biomass co-firing in existing coal-fired power stations "Biocoal". Report ECN-C-05-013. ECN. Petten, The Netherlands. https://www.researchgate.net/profile/Robi_Zwart/publication/204978559_Torrefaction_of_biomass_Co-firing_in_Existing_Coal-Fired_Power_Stations/links/09e41511c9aaf0e1c7000000.pdf (23 de febrero de 2017).

Acknowledgements

The first author wishes to extend her gratitude to Dr. José Rodolfo Goche Telles and advisers for the support he provided throughout the doctoral studies and to the *Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología* (National Council of Science and Technology) (Conacyt) for the financing granted for the same purpose.

Conflict of de interests

The authors declare no conflict of interest.

Contribution by author

Verónica Bustamante García: review of literature, preparation of the initial proposal, correction of observations and submission of the manuscript; Artemio Carrillo Parra: preparation of the structure of the manuscript and of the proposal, review of corrections; José Ángel Prieto Ruiz: review of the initial manuscript and corrections of the final version; José Javier Corral-Rivas: review of the initial manuscript and corrections of the final version; José Ciro Hernández Díaz: correction of the final version.

End of the English version

- Bergman, P. C. A. and J. H. A. Kiel. 2005. Torrefaction for biomass upgrading. Conference proceedings of 14th european biomass conference and exhibition. Paris, France. 17-21 October. Energy Research Center of the Netherlands. ECN. Petten, The Netherlands. <http://www.ecn.nl/docs/library/report/2005/rx05180.pdf> (10 de agosto de 2016).
- Brebu, M. and C. Vasile. 2010. Thermal degradation of lignin-A review. *Cellulose Chemistry and Technology* 44 (9): 353-363.
- Bridgeman, T. G., J. M. Jones, I. Shield and P. T. Williams. 2008. Torrefaction of reed canary grass, wheat straw and willow to enhance solid fuel qualities and combustion Properties. *Fuel* 87(6): 844-856.
- Bustamante-García, V., A. Carrillo-Parra, H. González-Rodríguez, R. G. Ramírez-Lozano, J. J. Corral-Rivas and F. Garzo-Ocañas. 2013. Evaluation of a charcoal production process from forest residues of *Quercus sideroxyla* Humb., & Bonpl. in Brazilian beehive kiln. *Industrial Crops and Products* 42: 169-174.
- Bustamante-García, V., A. Carrillo-Parra, D. J. Vega-Nieva, J. R. Goche-Telles, J. J. Corral-Rivas, J. A. Prieto-Ruiz and R. Solís-Moreno. 2015. Densificación energética por torrefacción de la biomasa vegetal. In: Carrillo-Parra, A. y J. G. Rutiaga-Quiriones (ed.). *Biocombustibles sólidos*. Göttingen, Lower, Saxony, Alemania. pp. 262-183.
- Chen, W.-H. and K. P.-C. Kuo. 2011. Torrefaction and co-torrefaction characterization of hemicellulose, cellulose and lignin as well as torrefaction of some basic constituents in biomass. *Energy* 3(6):803-811.
- Chen, W.-H., S.-W. Du, C.-H. Tsai and Z.-Y. Wang. 2012. Torrefied biomasses in a drop tube furnace to evaluate their utility in blast furnaces. *Bioresource Technology* 111:433-438.
- Chen, W.-H., S.-H. Liu, T.-T. Juang, C.-M. Tsai and Y.-Q. Zhuang. 2015a. Characterization of solid and liquid products from bamboo torrefaction. *Applied Energy* 160: 829-835.
- Chen, W. H., J. Peng and X. T. Bi. 2015b. A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 44: 847-866.
- Chew, J. J. and V. Doshi. 2011. Recent advances in biomass pretreatment - Torrefaction fundamentals and technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15: 4212-4222.
- Couhert, C., S. Salvador and J. M. Commandre. 2009. Impact of torrefaction on syngas production from wood. *Fuel* (88):2286-90.
- Cuervo, L., J. L. Folch y R. E. Quiroz. 2009. Lignocelulosa como fuente de azúcares para la producción de etanol. *Biotecnología* 13 (3): 11-35.
- Demirbas, A. 2003. Sustainable cofiring of biomass with coal. *Energy Conversion and Management* 44(9): 1465-1479.

- Demirbas, A. 2004. Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion in boiler power systems and combustion related environmental issues. *Progress in Energy and Combustion Science* 31(2): 171-192.
- Demirbas, A. 2005. Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues. *Progress in Energy and Combustion Science* 31(2): 171-192.
- Demirbas, A. 2009. Biorefineries: current activities and future developments. *Energy Conversion and Management* 50(11): 2782-2801.
- Di Blasi, C. 2008. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science* 34 (1): 47-90.
- Friedl, A., E. Padouvas, H. Rotter and K. Varmuza. 2005. Prediction of heating values of biomass fuel from elemental composition. *Analytica Chimica Acta* 544(1-2): 191-198.
- Jenkins, B., L. L. Baxter and T. R. Miles. 1998. Combustion properties of biomass. *Fuel processing technology* 54(1): 17-6.
- Kim, Y. H., S. M. Lee, H. W. Lee and J. W. Lee. 2012. Physical and chemical characteristics of products from the torrefaction of yellow poplar (*Liriodendron tulipifera*). *Bioresource Technology* (116): 120-125.
- Kumar, A., N. Kumar, P. Baredar and A. Shukla. 2015. A review on biomass energy resources, potential, conversion and policy in India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 45: 530-539.
- Lee-Carter, C. 2012. Physicochemical properties and thermal decomposition of torrefied woody biomass and energy crop. MS Thesis. Faculty of Auburn University. Auburn, AL, USA. 173 p.
- Li, H. X., R. Liu, X. T. Legros, C. Bi, J. Limand and S. Sokhansanj. 2012. Torrefaction of sawdust in a fluidized bed reactor. *Bioresource Technology* 103(1): 453-458.
- Lima, R. L. 2013. Evaluación de la composición química y propiedades físicas de madera y corteza de cuatro coníferas para la producción de bioenergía. Tesis Maestría. Universidad Autónoma de Nuevo León. Linares, N.L., México. 55 p.
- Lu, K.-M., W.-J. Lee, W.-H. Chen, S.-H. Liu and T.-C. Lin. 2012. Torrefaction and low temperature carbonization of oil palm fiber and eucalyptus in nitrogen and air atmospheres. *Bioresource Technology* 123: 98-105.
- Lu, K.-M., W.-H. Chen and T.-C. Lin. 2013. Thermogravimetric analysis and kinetics of co-pyrolysis of raw/ torrefied wood and coal blends. *Applied Energy* 105: 57-65.
- Maffeo, A. J. 2003. La Guerra de Yom Kippur y la crisis del petróleo de 1973. *Revista Relaciones Internacionales* 25:2-6.
- Mohan, D., C. U. Pittman and P. H. Steele. 2006. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy & Fuels* 20(3): 848-889.
- Montoya-Arbeláez, J. I., F. Chejne-Janna, E. F. Castillo-Montolla J. R. Acero-Reyes, C. A. Gómez-Gutiérrez, J. A. Sarmiento-Chaparro, C. F. Valdez-Rentería, L. L. Garzón-Fuentes, J. O. Osorio-Velasco, D. F. Tirado, L. A. Blanco, N. Moreno-Safra, G. Marrugo y E. Y. Ospina-Aguirre. 2014. Pírolisis rápida de la biomasa. *Ecopetrol*. Medellín, Colombia 173 p.
- Na, B.-I., B.-J. Ahn and J.-W. Lee. 2015. Changes in chemical and physical properties of yellow poplar (*Liriodendron tulipifera*) during torrefaction. *Wood Science and Technology* 49(2): 257-272.
- Na, B.-I., Y.-H. Kim, W.-S. Lim, S.-M. Lee, H.-W. Lee and J.-W. Lee. 2013. Torrefaction of oil palm mesocarp fiber and their effect on pelletizing. *Biomass and bioenergy* 52: 159-165.
- Nhuchhen, D. R., P. Basu and B. Acharya. 2014. A comprehensive review on biomass torrefaction. *International Journal of Renewable Energy & Biofuels*. DOI: 10.5171/2014.506376.
- Peng, J. H., X. T. Bi, S. Sokhansanj and C. J. Lim. 2013. Torrefaction and densification of different species of softwood residues. *Fuel* 111: 411-421.
- Phanphanich, M. and S. Mani. 2011. Impact of torrefaction on the grindability and fuel characteristics of forest biomass. *Bioresource Technology* 102: 1246-1253.
- Ratte, J., E. Fardet, D. Mateos and J. J. S. Héry. 2011. Mathematical modelling of a continuous biomass torrefaction reactor: TORSPPYD column. *Biomass and Bioenergy* 35: 3481-3495.
- Renewable Energy Policy Network for the 21st Century (REN21). 2016. Energías renovables 2015, reporte de la situación mundial - hallazgos clave. <https://www.yumpu.com/en/document/view/54755817/gsr2015-key-findings-spanish/14> (24 de febrero de 2017).
- Rousset, P., K. Fernandes, A. Vale, L. Macedo and A. Benoit. 2013. Change in particle size distribution of torrefied biomass during cold fluidization. *Energy* 51: 71-77.
- Rousset, P., L. Macedo, J. M. Commandré and A. Moreira. 2012. Biomass torrefaction under different oxygen concentrations and its effect on the composition of the solid by-product. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 96: 86-91.
- Rowell, R. M. 2012. Handbook of wood chemistry and wood composites. CRC press. Boca Raton, FL, USA. 703 p.
- Sadaka, S. and S. Negi. 2009. Improvements of Biomass Physical and Thermochemical Characteristics via Torrefaction Process. *Environmental Progress & Sustainable Energy* 28(3): 427-434.
- Scheller, H. V. and P. Ulvskov. 2010. Hemicelluloses. *Annual Review of Plant Biology* 61:263-289.
- Septien, S., S. Valin, C. Dupont, M. Peyrot and S. Salvador. 2012. Effect of particle size and temperature on woody biomass fast pyrolysis at high temperature (1000-1400 °C). *Fuel* 97: 202-10.
- Shah, Y. T. and T. H. Gardner. 2012. Biomass torrefaction: applications in renewable energy and fuels. *Encyclopedia of chemical processing*. Taylor & Francis Group. New York, NY, USA. 18 p.
- Shankar-Tumuluru, J., R. D. Boardman, C. T. Wright and J. R. Hess. 2012. Some chemical compositional changes in *Miscanthus* and white oak sawdust samples during torrefaction. *Energies* 5(10): 3928-3947.
- Shankar-Tumuluru, J., S. Sokhansanj, J. R. Hess, T. C. Wright, D. R. Boardman. 2011. A review on biomass torrefaction process and product properties for energy applications. *Industrial Biotechnology* 7(5): 384-401.
- Sheng, C. and J. L. T. Azevedo. 2005. Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. *Biomass and Bioenergy* 28(5): 499-507.
- Sjöström, E. 1993. Wood chemistry: fundamentals and applications. Academic Press, Inc. London, UK. 293 p.
- Sun, R. and J. Tomkinson. 2003. Characterization of hemicelluloses isolated with tetraacetylenediamine activated peroxide from ultrasound irradiated and alkali pre-treated wheat straw. *European polymer journal* 39(4): 751-759.
- Thyrel, M., R. Samuelsson, M. Finell and T. A. Lestander. 2013. Critical ash elements in biorefinery feedstock determined by X-ray spectroscopy. *Applied Energy* 102: 1288-1294.
- Tsai, W.-T. and S.-C. Liu. 2013. Effect of temperature on thermochemical property and true density of torrefied coffee residue. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 102: 47-52.
- Van der Stelt, M. J. C., H. Gerhauser, J. H. A. and K. J. Ptasinski. 2011. Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: a review. *Biomass and Bioenergy* 35(9): 3748-3762.
- Vanholme, R., B. Demedts, K. Morreel, J. Ralph and W. Boerjan. 2010. Lignin biosynthesis and structure. *Plant Physiology* 153(3): 895-905.
- Wang, G., Y. Luo, J. Deng, J. Kuang and Y. Zhang. 2011. Pretreatment of biomass by torrefaction. *Chinese Science Bulletin* 56(14): 1442-1448.
- Wannapeer, J., B. Fungtammasan and N. Worasuwannarak. 2011. Effects of temperature and holding time during torrefaction on the pyrolysis behaviors of woody biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 92: 99-105.
- Yang, H., R. Yan, H. Chen, D. H. Lee and C. Zheng. 2007. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 86(12): 1781-1788.
- Zanzi, D. R., T. Ferro, A. Torres, S. P. Beaton and E. Björnborn. 1989. Biomass torrefaction. <http://hem.fyrlistorg.com/zanzi/paper/zanziV2A-17.pdf> (5 de octubre de 2016).
- Zheng, A., Z. Zhao, S. Chang, Z. Huang, X. Wang, F. He and H. Li. 2013. Effect of torrefaction on structure and fast pyrolysis behavior of corncobs. *Bioresource Technology* 128: 370-377.

