



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Ciencias en Energía Renovable

CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS DEL PROCESO DE
PIRÓLISIS DE RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS DE AGAVE Y SU USO COMO
FUENTE DE ENERGÍA

Tesis que presenta

I.Q.I. NATALIA CAROLINA UC LEÓN

**En opción al título de
MAESTRO EN CIENCIAS EN ENERGÍA RENOVABLE**

Mérida. Yucatán, 11 de Diciembre de 2017

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada número 625511 así como a la Unidad de Materiales Poliméricos y la Unidad de Energía Renovable por las facilidades en la utilización de sus instalaciones para el desarrollo de este trabajo.

A mi director de tesis el Dr. Gonzalo Canché Escamilla por sus valiosas aportaciones en cada etapa de esta tesis, por sus comentarios y por su enorme apoyo.

A las Dras. Daniella Esperanza Pacheco Catalán y Ana Karina Cuentas Gallegos, por el tiempo brindado, por sus observaciones y comentarios siempre encaminados a la mejora de esta tesis.

Al Q.I. Santiago Duarte Aranda por su ayuda y apoyo a lo largo del desarrollo de esta tesis, por su apoyo técnico en la obtención de las micrografías del MEB del bagazo de agave, cenizas y del carbón de pirólisis así como los análisis en EDX. Por su apoyo en la obtención de los espectros FTIR del bioaceite y en las pruebas de viscosidad.

Al I.Q. Martín Baas por su apoyo técnico en las pruebas de análisis elemental.

Al Dr. Luis Felipe Barahona Pérez y a la Q.I. Tanit Toledano Thompson por su apoyo para las pruebas de cromatografía de bioaceite y de los gases obtenidos en las pruebas de pirólisis.

DEDICATORIAS

A mis padres, quienes me enseñaron a caminar sin la ayuda de sus manos y quienes han estado conmigo brindándome apoyo en cada paso, por su esfuerzo y dedicación.

A mis hermanos Daniela, Manlio y Ximena, por las alegrías vividas y por hacer mi vida muy feliz solo por existir.

A mi familia que me ha brindado momentos inolvidables.

A esa persona que me alentó, me brindó su apoyo y cariño.

INDICE

LISTADO DE TABLAS.....	VII
LISTADO DE FIGURAS	VIII
RESUMEN	X
ABSTRACT	XI
INTRODUCCION	1
CAPITULO 1. ANTECEDENTES	4
1.1 La Biomasa	4
1.2 Composición de la Biomasa Vegetal	6
1.2.1 Celulosa	8
1.2.2 Hemicelulosa	10
1.2.2. Lignina	10
1.2.4 Extraíbles	12
1.3 Procesos de Conversión de la Biomasa Lignocelulósica en Energía	14
1..2.1 Métodos Térmicos y Termoquímicos	15
1.4 Pirólisis	17
1.4.1 Pirólisis de Celulosa	19
1.4.2 Pirólisis de Hemicelulosa	19
1.4.3 Pirólisis de Lignina	20
1.5 Uso de Agaves como Fuentes de Energía	23
1.6 <i>Agave Cupreata</i>	25
JUSTIFICACION	27
HIPOTESIS	28
OBJETIVOS	28
Objetivo General	28
Objetivos Específicos	28

CAPITULO 2. MATERIALES Y METODOS	29
2,1 Materiales	29
2.2 Caracterización del Bagazo de Agave	29
2.2.1 Determinación del Contenido de Humedad	30
2.2.2 Determinación del Contenido de Extraíbles	30
2.2.3 Determinación de Lignina Klason	31
2.2.4 Determinación de Holocelulosa (Celulosa + Hemicelulosa)	31
2.2.5 Determinación del Contenido de Cenizas	32
2.2.6 Caracterización de Fracciones Extraídas mediante FTIR	32
2.3 Caracterización Térmica mediante TGA	33
2.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	33
2.5 Pirólisis del Bagazo de Agave	33
2.6 Caracterización de los Productos de la Pirólisis de Bagazo de Agave	34
2.6.1 Caracterización del Bioaceite mediante FTIR	34
2.6.2 Determinación de Compuestos en el Bioaceite mediante CG-Masas	35
2.6.3. Determinación de Propiedades Físicas del Bioaceite	35
2.6.4 Cuantificación del Poder Calorífico del Carbón	35
2.6.5 Caracterización de los Gases No-condensables	36
CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSION	37
3.1 Caracterización Física y Química del Bagazo de <i>Agave cupreata</i>	37
3.1.1 Composición Química del Bagazo de Agave	37
3.1.2 Caracterización de Extraíbles mediante FTIR	40
3.1.3 Análisis Termogravimétrico TGA	42
3.2 Pirólisis del Bagazo de Agave	47
3,2.1 Efecto de la Temperatura y de la Rampa de Calentamiento	47
3.2.2 Efecto del Tamaño de Partícula	49
3.2.3 Efecto del Tiempo de Residencia	49
3.3 Caracterización de los Productos de la Pirólisis del Bagazo de Agave.....	50
3.3.1 Caracterización Física del Bioaceite	50
3.3.2 Caracterización por FTIR del Bioaceite	51

3.3.3 Determinación de Compuestos del Bioaceite mediante CG-Masas	53
3.3.4 Morfología del Carbón y Análisis Elemental mediante EDX	63
3.3.5 Poder Calorífico Superior (HHV) del Carbón	67
3.3.6 Caracterización de los Gases No-condensables	69
 CONCLUSIONES	 71
 BIBLIOGRAFIA	 72
 ANEXOS	 83
Anexo 1. Cromatogramas de gases masas de las fracciones del bioaceite que corresponde a los gases condensables de la pirólisis (figuras A1.1-A1.6)	83
Anexo 2. Cromatogramas de los gases no condensables provenientes de la reacción de pirólisis de los residuos lignocelulósicos de <i>Agave cupreata</i>	86

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1.1. Contenidos lignocelulósicos de diferentes biomásas.....	8
Tabla 3.1 Cuantificación de compuestos extraíbles, lignina, cenizas y humedad presentes en los residuos lignocelulósicos de <i>Agave cupreata</i>	27
Tabla 3.2 Porcentajes de pérdida de masa durante la descomposición térmica del bagazo de agave.....	45
Tabla 3.3 Localización de los picos de los Termogramas DTGA.....	46
Tabla 3.4. Rendimiento de los productos de pirólisis de bagazo de agave y sus diferentes condiciones (%peso).....	48
Tabla 3.5. Caracterización física del bioaceite.....	51
Tabla 3.6 Compuestos Identificados en el Bioaceite obtenido de la muestra 9 en el Cromatógrafo de Gases.....	57
Tabla 3.7 Compuestos Identificados en el Bioaceite obtenido de la muestra 10 en el Cromatógrafo de Gases.....	59
Tabla 3.8 Compuestos Identificados en el Bioaceite obtenido de la muestra 14 en el Cromatógrafo de Gases.....	61
Tabla 3.9 Análisis elemental del carbón por EDX de las muestras seleccionadas...	67
Tabla 3.10. Análisis elemental del carbón y cálculo del poder calorífico. Muestra 9: 550°C, 30 °C/min, Muestra 10: 550°C, 30°C/min, Dp>0.42 mm. Muestra 14: 550°C, 30°C/min, 0 min en T _{máx}	68

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1.1. Fuentes de producción de biomasa para la producción de energía.....	5
Figura 1.2. Naturaleza renovable de la conversión de biomasa en energía.....	6
Figura 1.3. Composición de los residuos lignocelulósicos.....	7
Figura 1.4. Estructura química de la celulosa.....	9
Figura 1.5. Enlaces intra e intermoleculares de hidrógeno en la estructura de la celulosa.....	9
Figura 1.6. Fórmulas de las azúcares que componen la hemicelulosa.....	11
Figura 1.7. Estructura de las principales azúcares que componen la hemicelulosa: L-arabinosa, D-xylosa, D-glucosa y D-galactosa.....	11
Figura 1.8. Posible estructura de la lignina. Los tres comunes monoglicoles en la estructura de la lignina: (A) p- coumaril alcohol, (B) coniferil alcohol, (C) sinapil alcohol.....	13
Figura 1.9. Rutas de conversión de biomasa en combustibles líquidos.....	15
Figura 1.10. Rutas de conversión de biomasa en energía.....	16
Figura 1.11. Productos de la conversión termoquímica de biomasa y los productos generados.....	17
Figura 1.12. Proceso de descomposición de moléculas grandes a moléculas más pequeñas mediante la Pirólisis.....	18
Figura 1.13. Esquema de reacción de la pirólisis de celulosa.....	20
Figura 1.14. Principales mecanismos de formación de levoglucosano a partir de la pirólisis de celulosa; a) vía glucosa intermediaria; b) vía mecanismo de radicales libres; c) vía mecanismo iónico; d) vía mecanismo de fin de cadena de Levoglucosano.....	21
Figura 1.15. Efecto de la temperatura en el patrón de sustitución de aromáticos y estructuras de cadenas de los productos de la pirólisis de la lignina.....	22
Figura 1.16. El Agave <i>cupreata</i> o maguey papalote y sus partes.....	26
Figura 2.1. A) Bagazo Crudo de <i>Agave cupreata</i> , B) Molino Brabender utilizado para obtener los diferentes tamaños de partícula. C) Fracciones obtenidas.....	29
Figura 2.2. Configuración del proceso de pirólisis llevado a cabo.....	34

Figura 3.1. Micrografías obtenidas del microscopio electrónico de Barrido MEB (a), Espectro EDX (b) de la fibra del bagazo de agave.....	39
Figura 3.2. Micrografía de Microscopio Electrónico de Barrido de las cenizas (a), espectro EDX (b) de las cenizas del bagazo de agave.....	40
Figura 3.3. Espectro FTIR de los extraíbles con Benceno-Etanol (B-E), Etanol (ET) y agua del bagazo de agave.....	41
Figura 3.4. Termogramas de TGA (a) y DTGA (b) del Bagazo de agave crudo; obtenidos a diferentes rampas de calentamiento: 10 °C/min (rojo), 20 °C/min (azul), 30 °C/min (negro), 40 °C/min (verde).....	43
Figura 3.5. Termogramas de TGA (a) y DTGA (b) del Bagazo de agave libre de extraíbles; obtenidos a diferentes rampas de calentamiento: 10 °C/min (rojo), 20 °C/min (azul), 30 °C/min (negro), 40 °C/min (verde).....	44
Figura 3.6. Diferentes tamaños de partícula utilizados para la reacción de pirólisis. A) $D_p > 0.42$ mm; B) $0.25 < D_p < 0.42$ mm; C) $D_p < 0.250$ mm.....	49
Figura 3.7. Espectros FT-IR de los bioaceites de las muestras seleccionadas de la pirólisis del bagazo de agave. M9: 550°C, 30°C/min, 60min en $T_{m\acute{a}x}$. M10: 550°C, 30°C/min, 60 min en $T_{m\acute{a}x}$, $D_p > 0.42$ mm. M14: 550°C, 30°C/min, 0 min en $T_{m\acute{a}x}$...	52
Figura 3.8. Cromatogramas de gases de las fracciones de cloroformo (a), acetato de etilo (b) y metanol (c) obtenidas del bioaceite de pirolisis para la muestra 9 (550 °C, 30°C/min, 60 min. en $T_{m\acute{a}x}$).....	55
Figura 3.9. Algunos compuestos derivados de la descomposición térmica de la lignina; A) Diisooctil Ftalato, B) Fenol, C) 2,6-dimetoxifenol, D) p-Cresol, E) Vainillina.....	56
Figura 3.10 Micrografías del MEB de carbones A) 450 °C y 10 °C/min, B) 500 °C y 10 °C/min, C) 550 °C y 10 °C/min, D) 550 °C y 20°C, E) 550 °C y 30 °C. En todos los casos el tiempo de residencia fue de 60 minutos.....	65
Figura 3.11 Espectros EDX del biocarbón obtenido del proceso de pirólisis de bagazo de agave. A) 450°C y 10°C/min, B) 500°C y 10°C/min, C) 550°C y 10°C/min D) 550°C y 20°C/min, E) 550°C y 30°C/min. En todos los casos el tiempo de residencia fue de 60 minutos.....	66
Figura 3.12 Cromatograma CG-MS de la muestra 9.....	70

RESUMEN

En este trabajo, se evaluó la factibilidad de utilizar el bagazo de *Agave cupreata* como fuente de biomasa lignocelulósica para la producción de bioaceite, carbón y gas de síntesis o syngas, mediante el proceso de pirólisis. Se determinó la composición química del bagazo, así como su degradación térmica mediante una balanza termogravimétrica a diferentes velocidades de calentamiento (10, 20, 30 y 40 °C/min). Se obtuvo un contenido de extraíbles totales de 16.7%, de lignina de 17.8% y Holocelulosa (celulosa + hemicelulosa) de 66.5% y un contenido de cenizas de 7.75% en peso. No se observaron diferencias significativas en las curvas de TGA obtenidas a diferentes velocidades de calentamiento, aunque sí se muestran diferencias en tamaño de los picos en las curvas DTGA.

Las pruebas de pirólisis se realizaron a diferentes velocidades de calentamiento (10, 20 y 30 °C/min) y a diferentes temperaturas máximas (450, 500 y 550 °C), para evaluar el efecto de estas variables sobre el rendimiento de los productos de la pirólisis. Para el bioaceite se obtuvo un mayor rendimiento (45.2%) con una rampa de calentamiento de 30 °C/min y temperatura de 550°C. Se observó que tamaño de partícula influye en el rendimiento de bioaceite, ya que se obtuvo un mayor rendimiento (42.24 %) de bioaceite cuando se usaron diámetros de partícula mayores de 0.42 mm en comparación con rendimiento de 28.77 para partículas menores de 0.25 mm. Con respecto al tiempo de residencia, no se apreció influencia significativa. Los biocarbones mostraron rendimientos más bajos 42.6-30.1% y los valores más altos se obtuvieron cuando se usaron las temperaturas más bajas de pirólisis. Para el gas de síntesis se obtuvieron valores mayores al 30%.

Los bioaceites tuvieron valores de pH ácidos entre 1.89 y 2.07, densidades entre 982 y 1028 kg/m³ y viscosidades entre los 2.0 y 2.2 centipoise. Se realizó un fraccionamiento de los bioaceites con diferentes solventes y se caracterizaron las fracciones por CG-EM; se determinó que las fracciones contienen compuestos como furanos, cetonas, ésteres, ácidos, alcoholes, aldehídos y fenoles. Los biocarbones se analizaron con el MEB, observando superficies rugosas y porosas en todos los casos; mientras que en el análisis elemental con EDX mostró como componentes principales carbono (73.4-77.8 %), oxígeno (18.7-28.9 %) y calcio (1.41-4.46 %). El syngas se caracterizó por cromatografía de gases y se determinó como principales componentes H₂ y CO₂.

ABSTRACT

In this work, the feasibility of using *Agave cupreata* bagasse as a source of lignocelulosic biomass for the production of bio-oil, char and syngas through the pyrolysis process was evaluated. The chemical composition of the bagasse was determined, as well as the thermal decomposition using a thermogravimetric balance at different heat ramps (10, 20, 30 y 40 °C/min) through. A total extractable content of 16.7%, lignin of 17.8% and Holocellulose (cellulose + hemicellulose) of 66.5% and an ash content of 7.75% by weight were obtained. No significant differences were observed in the TGA curves obtained at different heating rates, although there are differences in peak size in the DTGA curves.

The pyrolysis tests were carried out at three different heat ramps (10, 20 y 30 °C/min) and at three different maximum temperatures (450, 500 y 550 °C), in order to evaluate the effect of these variables in the yields of the obtained products. For the bio-oil, a higher yield (45.2%) was obtained with a heating ramp of 30 °C/min and a temperature of 550°C. It was observed that particle size influences the biooil yield, since higher yield (42.24%) of biooil was obtained when particle size were used compared to a yield of 28.77% for particles smaller 0.25 mm. Regarding residence time, no significant influence was seen. Biocarbons showed lower yields (42.6-30.1%) in comparison with the biooil; and highest values were obtained when lowest pyrolysis temperatures were used. Values higher than 30% were obtained for the synthesis gas.

Biooils acidic pH values were between 1.89 and 2.07, densities between 982 and 1028 kg/m³ and viscosities between 2.0 and 2.2 centipoise. A fractionation of the biooils with different solvents was carried out and the fractions were characterized by GC-MS; the fractions were determined to contain compounds such as furans, ketones, esters, acids, alcohols, aldehydes and phenols. The biocarbons were analyzed with the SEM, observing rough and porous surfaces in all cases; while elemental analysis with EDX showed as main components carbon (73.4-77.8%), oxygen (18.7-28.9%) and calcium (1.41-4.46%). The syngas was characterized by gas chromatography and was determined as main components H₂ and CO₂.

INTRODUCCIÓN

Actualmente se requiere un abastecimiento continuo de energía a precios razonables; además, es una exigencia que sea amigable con el medio ambiente. La necesidad de reducción de emisiones de gases de efecto invernadero se puede alcanzar, cambiando las fuentes de energía tradicionales por fuentes de energía renovable [1, 2]. Dentro de este ámbito, la biomasa juega un papel muy importante, ya que puede ser usada para satisfacer los requerimientos de energía limpia, debido que es la fuente renovable más abundante en el mundo. La biomasa es la materia orgánica constitutiva de los seres vivos, sus excretas y residuos que se encuentran en la tierra [2]. Las categorías de biomasa teóricamente disponibles para uso energético son los cultivos energéticos, los residuos agrícolas, los residuos forestales, el estiércol animal y los residuos orgánicos [3]. La biomasa vegetal presenta varias ventajas, ya que podría sustituir al diésel y a la gasolina mediante su transformación en biodiesel y bioetanol, además de que se estaría generando el mismo CO₂ que la planta utilizó en su crecimiento. Así, la demanda energética y la gran cantidad de residuos vegetales sin uso aparente, dos de los problemas ambientales actuales, podrían subsanarse [4, 5]. La biomasa vegetal es la materia prima más abundante y su aprovechamiento para la producción de energía es de suma importancia, y las investigaciones sobre este tema buscan métodos más eficientes y de bajo costo para su transformación. Para el 2010 se estimó que la biomasa satisfacía el 22% de la energía utilizada en áreas rurales de países en desarrollo [6]. Algunas formas modernas de la utilización de la energía de la biomasa incluyen su conversión potencial a combustibles líquidos (metanol y etanol), combustibles gaseosos (biogás o syngas) y a la producción de electricidad a través de su combustión o del aprovechamiento de los productos recuperados de procesos térmicos [7]. Hay muchas maneras de proveer estos biocombustibles, incluyendo la conversión térmica y biológica [8]. Dentro de la conversión térmica, se encuentra la pirólisis que es un proceso termoquímico que consiste en la degradación térmica de la biomasa en ausencia de oxígeno, dando como resultado la formación de productos sólidos, líquidos y gaseosos. A través de la variación de los parámetros del proceso como el tipo de biomasa, la temperatura máxima, la rampa de calentamiento y el tiempo de residencia, es posible influir en la distribución y características de sus principales productos [7]. El material sólido carbonizado se puede

utilizar como combustible en procesos industriales, en cocción de alimentos, o como materia prima para la producción de carbón activado. El gas producido se puede utilizar para la generación de energía mecánica y térmica o para la producción de otros productos químicos. El producto líquido o bioaceite, puede ser convertido en un combustible rico en hidrocarburos para su combustión en motores y en la generación de energía mecánica y térmica [9, 10, 11]. Los bioaceites pueden ser manejados con mayor facilidad que los residuos sólidos, tienen altos valores caloríficos, bajos contenidos de nitrógeno y azufre comparados con los derivados del petróleo [7].

En México, una de las agroindustrias más grandes es la que involucra el aprovechamiento de los agaves. Los agaves tienen una gran importancia económica y cultural, ya que se han utilizado durante siglos como fuente de alimento, bebida, medicina, combustible, ornato, fibras duras, abono y construcción de viviendas [12]. En la actualidad la industria del agave se centra en la producción de las bebidas alcohólicas como el Tequila del *Agave tequilana weber*, el Mezcal de *A. cupreata*, *A. Angustifolia*, *A. Potatorum* o *A. Salmiana* y el Bacanora de *A. angustifolia* [13]. El bagazo de agave es el residuo que queda después de cocer, moler y extraer el jugo fermentable de la piña del agave. Para la producción de Tequila 100% puro, en 2016 se estimó un uso de aproximadamente 941,800 toneladas de agave azul [14]; considerando que el bagazo de agave representa un 40% del total del peso de la piña (peso húmedo) [15], se generaron 372,720 toneladas de bagazo con valor químico significativo, que no son adecuadamente aprovechados y pueden resultar en un gran contaminante para el medio ambiente si no se tratan y/o aprovechan eficientemente [16]. En este trabajo, se pretende evaluar el uso de bagazo de *A. cupreata* como una opción para la producción de biocarbón, bioaceite y syngas, mediante pirólisis.

La organización de este trabajo es la siguiente:

En el capítulo I, se exponen los antecedentes acerca de la biomasa lignocelulósica, su composición, sus procesos de conversión en energía y los métodos térmicos de conversión, dentro de los cuales se encuentra el proceso de pirólisis. En el capítulo II, se enlistan los materiales y los métodos para llevar a cabo dicha investigación; dentro de los cuales se encuentra la caracterización del bagazo de agave, su caracterización térmica mediante TGA, microscopía electrónica de barrido (MEB), la pirólisis del bagazo de agave y la caracterización de sus productos (carbón, bioaceite, syngas). En el capítulo III, se muestran los resultados y discusión sobre las caracterizaciones realizadas, tanto del

residuo lignocelulósico del agave como de los productos de la pirólisis; asimismo, se presentan los rendimientos del proceso pirolítico y la caracterización de los productos obtenidos. Finalmente, se presentan las conclusiones derivadas de los principales resultados obtenidos en la realización de este trabajo.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

1.1 La Biomasa

La biomasa se refiere a cualquier material orgánico derivado de plantas o animales, está definida por la United Nations Framework Convention on Climate Change como:

Material orgánico biodegradable no fosilizado que proviene de plantas, animales o microorganismos. Incluyendo productos, subproductos, residuos y desechos de la agricultura, del bosque e industrias relacionadas así como fracciones orgánicas biodegradables de los desperdicios municipales e industrias [18].

Consiste principalmente de carbono, hidrogeno, oxígeno y nitrógeno. El azufre también está presente en menor proporción. Algunos tipos de biomasa también contienen cantidades significativas de especies inorgánicas [19]. La biomasa vegetal se produce por las hojas y tallos de las plantas que convierten la luz del sol en materia orgánica mediante la fotosíntesis, e incluye toda la vegetación terrestre y acuática [20]. Es la materia derivada de las plantas y que provienen de la reacción entre el CO₂, el aire, el agua y la luz del sol para producir carbohidratos que forman los polisacáridos, que son los componentes principales de la biomasa vegetal. Estos carbohidratos también son usados por las plantas en la biosíntesis de otros compuestos, diferentes a los polisacáridos, que forman parte de la biomasa vegetal. La energía del sol se almacena en enlaces químicos, de tal forma que cuando estos enlaces se rompen por digestión, combustión o descomposición, estas sustancias liberan la energía almacenada. La biomasa ha sido siempre una gran fuente de energía para el ser humano, se estima que actualmente contribuye entre un 10-14% del suministro de energía mundial [21].

Algunas fuentes comunes de biomasa son [6]:

- Biomasa Agrícola: granos de comida, bagazo, residuos de maíz, paja, cáscara de semillas, estiércol de ganado, aves y cerdos.
- Biomasa Forestal: árboles maderables y no maderables, desechos de madera, cortezas y aserrín.

- Residuos Municipales: aguas residuales, desechos de comida, desechos de papel, desechos de jardín y desechos derivados del petróleo.
- Biomasa Energética: sauces, álamos, alfalfa, maíz, soya, canola y otras plantas oleosas.
- Biomasa Biológica: desechos de animales, especies acuáticas, desechos biológicos.

La biomasa es la única fuente orgánica renovable y es también una de las más abundantes. La figura 1.1 muestra varias fuentes de biomasa que pueden ser utilizadas para producir energía.

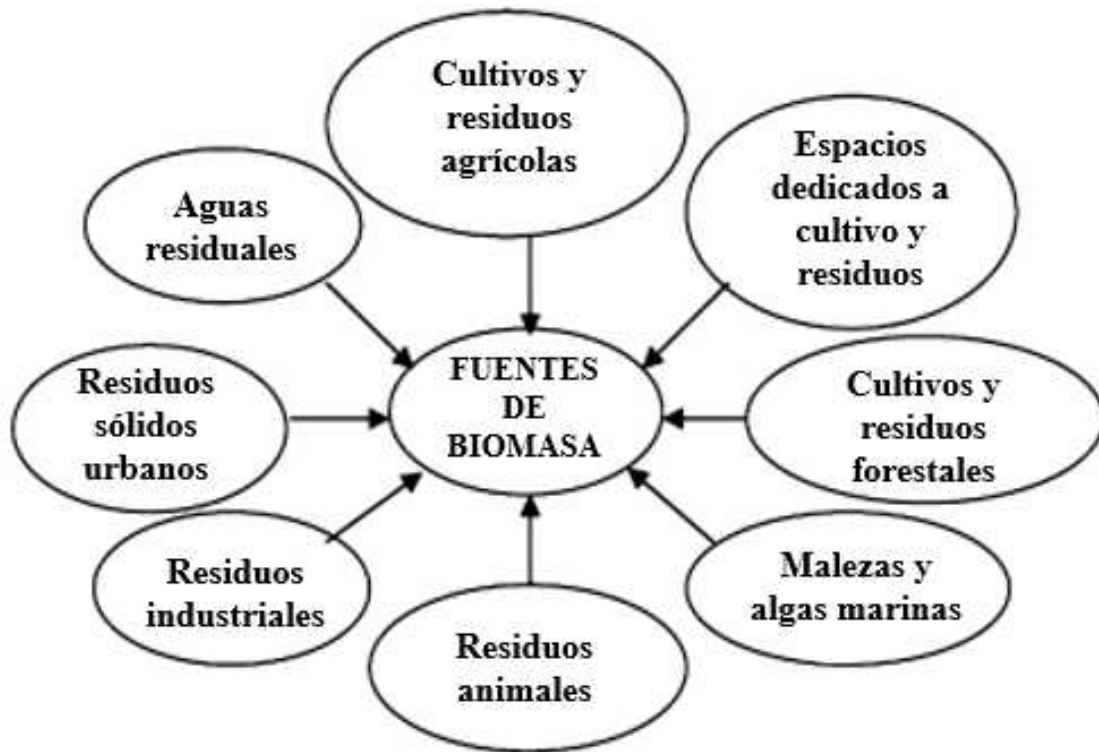


Figura 1.1. Fuentes de Biomasa para la producción de bioenergía [22].

Como se puede observar en la figura 1.2, la producción de bioenergía a partir de la biomasa genera un ciclo completo; el carbón que se libera hacia la atmósfera como resultado de la quema de biomasa, regresa a la biomasa por medio de la fotosíntesis, convirtiéndolo nuevamente en compuestos ricos en carbono en forma de energía almacenada. Este ciclo se considera carbono-neutral a diferencia de los combustibles

fósiles que se consideran carbono-positivos ya que su quema libera CO_2 a la atmósfera incrementando la cantidad de CO_2 indefinidamente [22].

Un problema común con la biomasa residual, es su acumulación en sitios cercanos donde se genera o en tiraderos clandestinos sin control sanitario, ocasionando problemas de contaminación tales como la formación de metano – el cual tiene una incidencia mucho mayor que el bióxido de carbono [4], afectaciones directas a la fertilidad de los suelos y contaminación ambiental por lixiviados. Adicionalmente, el contenido de azúcares remanentes en algunos tipos de biomasa es suficiente para la infestación por hongos y levaduras fermentadoras, lo que genera malos olores y productos indeseables, siendo también un excelente hospedero para plagas y enfermedades de plantas [16].

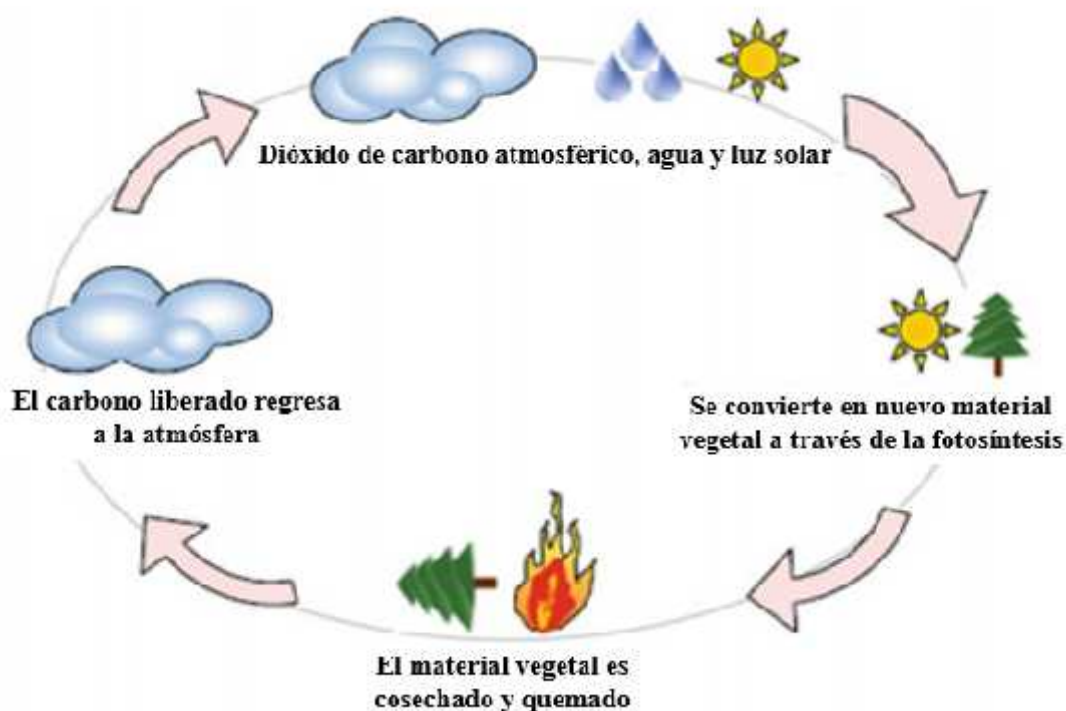


Figura 1.2 Naturaleza renovable de la conversión de biomasa en bioenergía [22].

1.2 Composición de la Biomasa Vegetal

La Lignocelulosa o material lignocelulósico es el componente principal de la biomasa vegetal, comprende alrededor de la mitad de la materia producida por la fotosíntesis y representa la fuente orgánica renovable más abundante en el suelo. Consiste en tres tipos de polímeros: celulosa, hemicelulosa y lignina, los que están fuertemente ligados y

unidos químicamente por fuerzas no covalentes y uniones covalentes entrecruzadas. Las microfibras de celulosa (formadas por cadenas de celulosa ordenadas y fuertemente empacadas en regiones cristalinas, las que a su vez están embebidas en zonas amorfas de cadenas de celulosa) están empacadas dentro de una matriz de hemicelulosa y lignina (ver figura 1.3) [23]. Generalmente, el componente principal de los materiales lignocelulósicos es la celulosa, seguida de hemicelulosa y lignina [24]. Sin embargo, existe variabilidad en la proporción de estos componentes en la biomasa lignocelulósica como se puede apreciar en la tabla 1.1, la que está influenciada por diferentes factores que incluyen el tipo de planta, el tipo de suelo, la humedad del suelo y sus nutrientes, el lugar geográfico de origen entre otros [21].

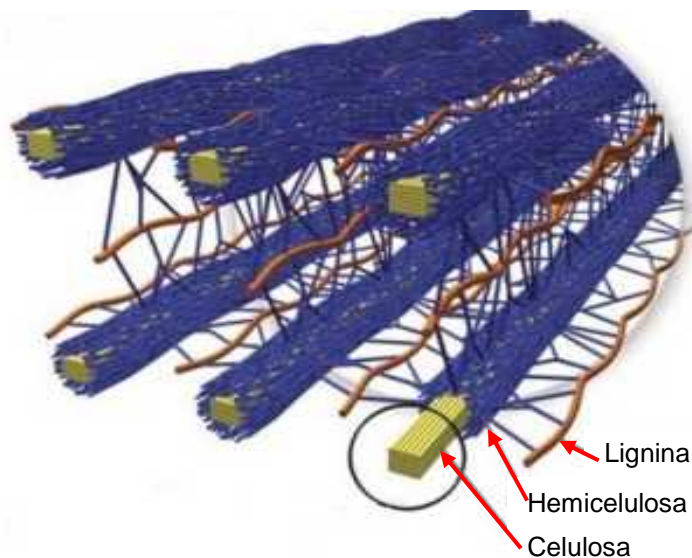


Figura 1.3. Composición de los residuos lignocelulósicos [24].

Las especies maderables, que se caracterizan típicamente por un crecimiento lento, se componen de fibras de celulosa fuertemente unidas a un arreglo estructural, dándole una superficie externa dura; mientras que las plantas herbáceas son usualmente perennes, con fibras de celulosa unidas con menos fuerza debido a un menor contenido de lignina [21]. La biomasa lignocelulósica también contiene componentes no estructurales que pueden ser extraídos con agua o solventes orgánicos (extraíbles), que incluyen azúcares, aminoácidos, lípidos, sales, ceras terpenos, flavonoides, esteroides y clorofila, además de

minerales incluyendo Ca, K, Si, Mg, Al, S, Fe, P, Cl y Na, y algunos elementos traza (<0.1%) como Mn y Ti [26]. La biomasa lignocelulósica no forma parte de la cadena alimenticia del ser humano, por lo que su uso para generar biocombustibles no amenaza las fuentes de alimento [6]. En algunos trabajos, se reporta el contenido de polisacáridos en la biomasa lignocelulósica con el término Holocelulosa, que es el contenido de celulosa y hemicelulosa en la planta [25, 27, 28].

Tabla 1.1. Composición química de diferentes biomásas lignocelulósicas [5].

Biomasa	Lignina	Hemicelulosa	Celulosa	Extraíbles	Cenizas	*Holocelulosa
	% peso	% peso	% peso	% peso	% peso	% peso
Residuos de Laurel	27.61	44.01	22.84	8.89	n.d.	66.85
Eucalyptus loxophleba	24.7	23.8	42.4	9.1	n.d.	66.2
Sorgo dulce	17	17	35	23	5	52.
Cáscara de arroz	12.84	23.87	37.15	18.59	7.55	60.02
Paja de trigo	15.96	n.d.		7.89	3.76	74
Mazorca de maíz	15.5	n.d.		2.3	n.d.	84.5
Tallo de tabaco	29.9	n.d.		13.1	n.d.	70.1

*Holocelulosa (celulosa + hemicelulosa) [25].

1.2.1 Celulosa

La celulosa es un polímero de glucosa (azúcar de seis carbonos o hexosa), que consiste en cadenas lineales de (1,4)-D-glucopiranosas unidos por enlaces 1-4 en configuración β y con pesos moleculares promedio mayores de 100,000 g/mol (figura 1.4) [29]. El

segmento que se repite es comúnmente un dímero de la glucosa, conocido como celobiosa. Las cadenas presentan enlaces de puentes de hidrógeno intra e intermoleculares, formando una estructura cristalina resistente a la hidrólisis que a su vez está rodeada de regiones amorfas susceptibles a la degradación enzimática (Figura 1.5) [6, 21, 29, 30].

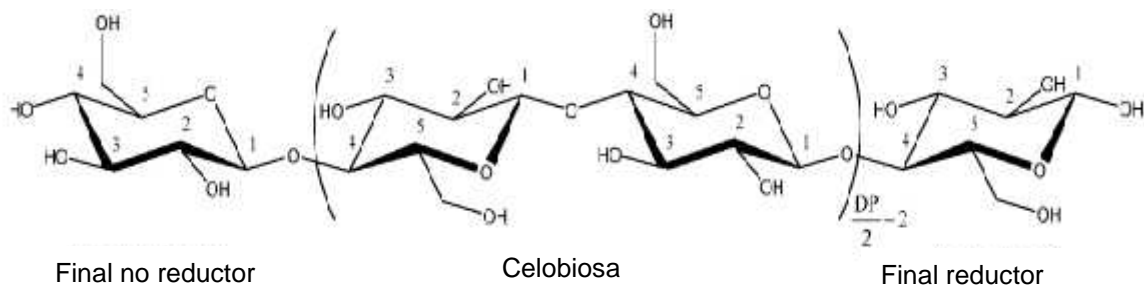


Figura 1.4. Estructura química de la celulosa [29].

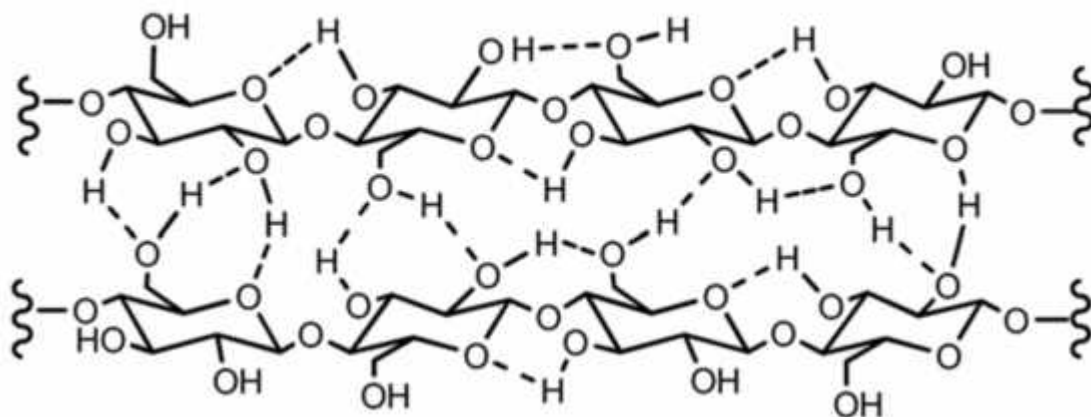


Figura 1.5. Enlaces intra e intermoleculares de hidrógeno en la estructura de la celulosa [31].

La celulosa es el compuesto orgánico más abundante en la tierra, su cantidad varía desde un 90% en peso en fibras de algodón hasta un 33% en fibras de otras plantas. Se representa genéricamente por la fórmula $(C_6H_{10}O_5)_n$ y tiene un alto grado de polimerización (de 500 a 10,000 g/mol). Tiene una estructura cristalina conformada por miles de unidades de moléculas de glucosa, esta estructura le da rigidez mecánica,

permitiendo proveer una estructura esquelética a la mayoría de las plantas terrestres. Es insoluble en solventes comunes y aunque es un carbohidrato, no es digerible por los humanos; es el componente principal de la madera variando entre un 40 a 44% de su peso [6]. En general, la celulosa es una sustancia fibrosa, resistente, insoluble en agua que juega un papel importante en mantener la estructura de las paredes celulares de la planta.

1.2.2 Hemicelulosa

La hemicelulosa es un polisacárido con bajo peso molecular comparado con la celulosa, está formada por una mezcla de azúcares de 5 y 6 carbonos (pentosas y hexosas) tales como D-xylosa, D-manosa, D-galactosa, D-glucosa, L-arabinosa, 4-O-metil-glucurónico, D-galacturónico y ácidos D-glucorónicos (figura 1.6). Estos azúcares están unidos por enlaces β -1,4- y algunas veces β -1,3- glucosídicos. La principal diferencia entre la celulosa y la hemicelulosa es que la hemicelulosa tiene ramificaciones con cadenas cortas laterales que consisten de diferentes azúcares, principalmente xilosa y otros monosacáridos de cinco carbonos mientras que la celulosa consiste en cadenas lineales de hexosas con enlaces β -1,4- glucosídicos. Tiene un peso molecular promedio $<30,000$ g/mol y un grado de polimerización entre 50 y 200, se representa generalmente por la fórmula $(C_5H_8O_4)_n$, tiende a dar un mayor rendimiento de gases y menos carbón que la celulosa, es soluble en soluciones alcalinas débiles y es fácilmente hidrolizable por ácidos y bases diluidas. Constituye un 20 a 30% del peso seco de la madera [6, 21, 30, 32].

1.2.3 Lignina

La lignina está unida a la celulosa y hemicelulosa formando una barrera impenetrable de la pared celular. La lignina es un heteropolímero amorfo, tridimensional y ramificado formado por alcoholes aromáticos derivados del fenilpropano unidos por enlaces no hidrolizables: 4-propenil fenol, 4-propenil-2-metoxi fenol y 4-propenil-2.5-dimetoxil fenol (figura 1.8a). Da soporte estructural, rigidez, impermeabilidad y protección a los polisacáridos estructurales (celulosa y hemicelulosa), es altamente resistente a la degradación química y biológica y constituye entre un 15 y 40% en peso seco de las plantas.

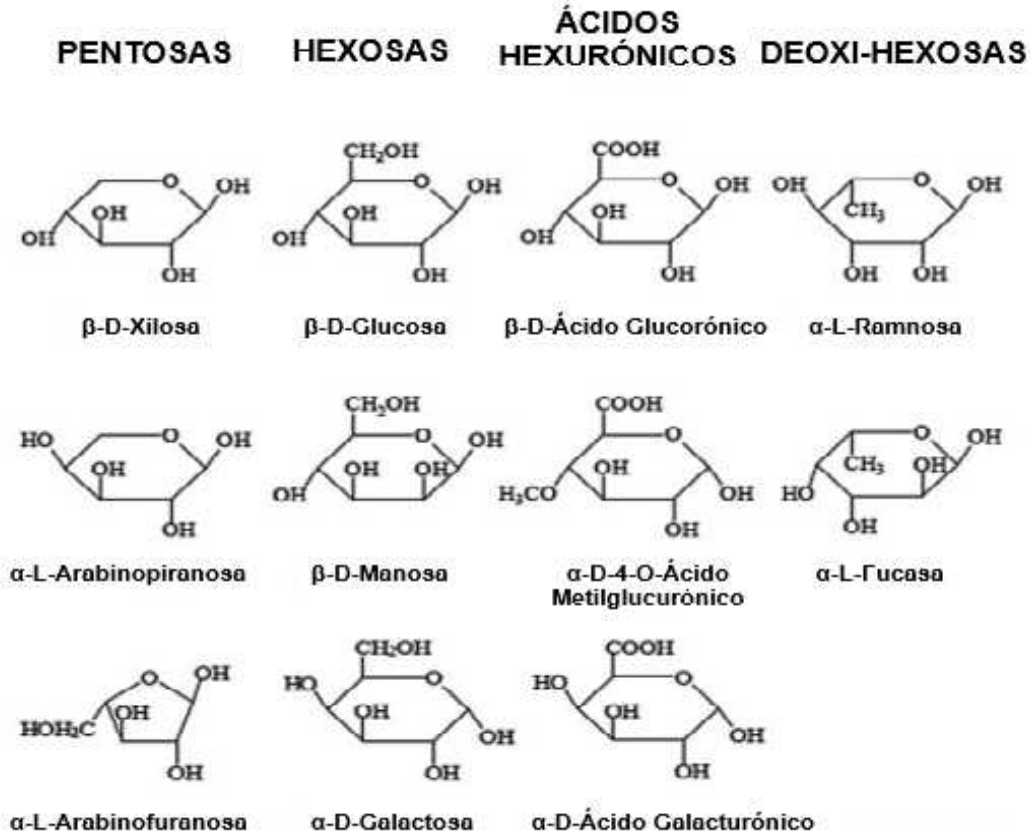


Figura 1.6. Fórmulas de las azúcares que componen la hemicelulosa [33].

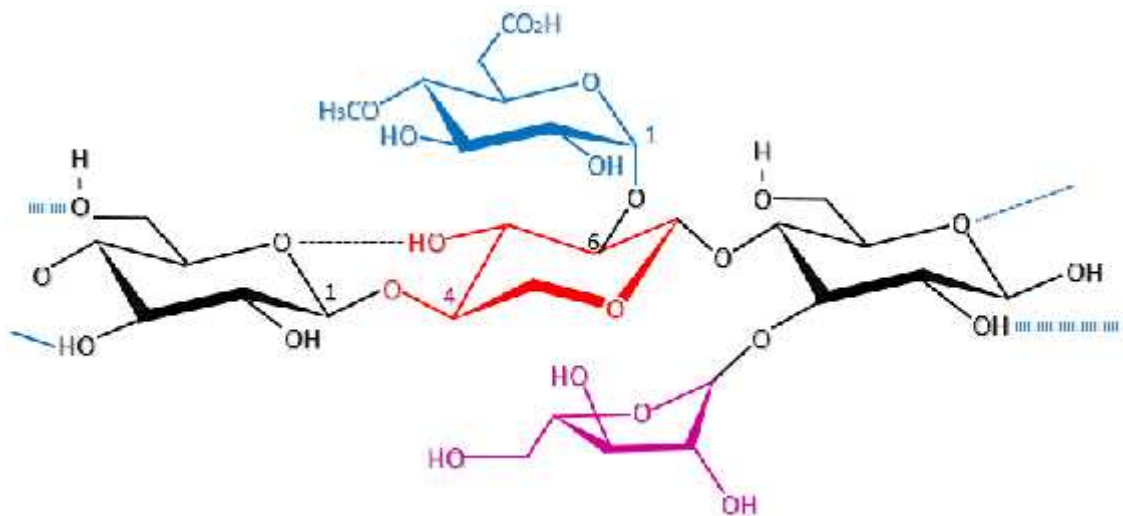


Figura 1.7. Estructura de las principales azúcares que componen la hemicelulosa: L-arabinosa (rosado), D-xylosa (rojo), D-glucosa (negro) y D-galactosa (azul) [34].

La lignina es altamente insoluble, incluso en ácido sulfúrico; es el agente responsable de la recalcitrancia o dureza en la biomasa leñosa y su naturaleza entrecruzada la hace difícil de caracterizar [6, 21, 23, 30, 32, 35].

Las ligninas son un diverso grupo de polímeros tridimensionales de alcoholes aromáticos que incluyen tres precursores directos de la lignina: alcohol coniferilo, alcohol sinapilo y alcohol coumarilo (Figura 1.8b). A diferencia de la celulosa y la hemicelulosa, la lignina no contiene cadenas de unidades repetitivas, sino que forman una red tridimensional por lo tanto la hidrólisis enzimática es extremadamente difícil [36]. La heterogeneidad estructural de la lignina y los diversos grupos incorporados a su estructura, pueden llevar a una variedad de reacciones diferentes de despolimerización durante la pirólisis [36].

La lignocelulosa representa una fuente de biomasa renovable para la producción de biocombustibles y químicos con valor económico. Sin embargo, la recalcitrancia de la lignocelulosa provoca procesos costosos para su transformación [37]. Actualmente la lignina se produce como un subproducto de la industria del papel y la industria del etanol, y es descargada en licor negro (residuo del proceso de Kraft) o usada como un combustible de bajo grado. Por lo tanto la despolimerización de la lignina en compuestos aromáticos beneficiaría la industria química y el desarrollo de procesos químicos sustentables [38].

1.2.4 Extraíbles

El término extraíbles define a todos los compuestos de la planta que no forman parte de la estructura de la pared celular y pueden ser extraídos con agua o solventes orgánicos. Por lo tanto, este término contiene una mezcla compleja y no uniforme de compuestos como azúcares no estructurales, amino ácidos, lípidos, sales, ceras, terpenos, flavonoides, esteroides y clorofila, todos con propiedades químicas diferentes [39]. La influencia de los extraíbles sobre los procesos termoquímicos debe ser estudiada, aunque su contenido sea menor al 10%, ya que pueden afectar el rendimiento y calidad de los productos obtenidos de estos procesos.

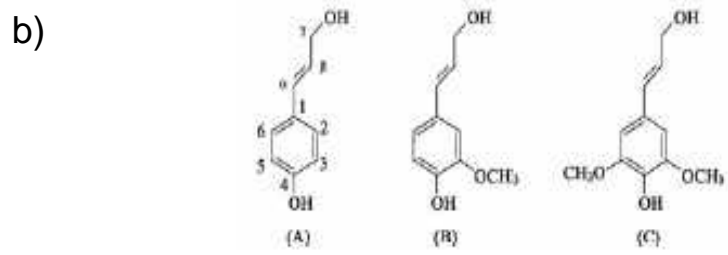
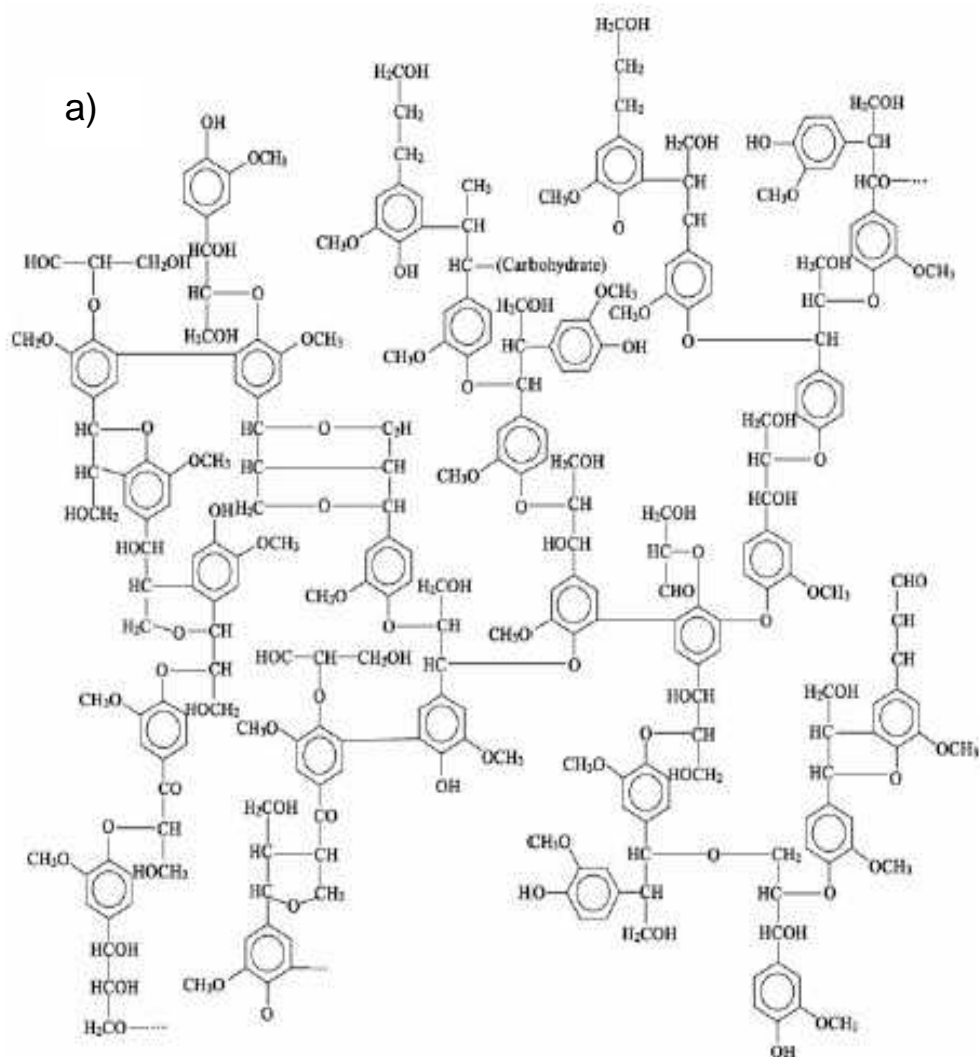


Figura 1.8. a) Posible estructura de la lignina, b) Los tres comunes monoglucosiles en la estructura de la lignina: (A) alcohol p- coumarilo, (B) alcohol coniferilo, (C) alcohol sinapilo [36].

Demirbas [40] reportó que la presencia de extraíbles incrementa la capacidad calorífica de la biomasa. Guo et. al. [41], estudiaron la influencia de los extraíbles en el proceso de pirólisis y concluyeron que mejoran la formación de ácido acético e inhiben la formación de levoglucosano que es el intermediario en la descomposición térmica de la celulosa, favoreciendo el rendimiento de bioaceite. También se ha reportado que los extraíbles inhiben la formación de gas y carbón y favorecen el rendimiento de bioaceite en la pirólisis de la biomasa lignocelulósica [42].

1.3 Procesos de Conversión de la Biomasa Lignocelulósica en Energía

La biomasa puede ser utilizada para generar diferentes formas de energía: térmica, mecánica o eléctrica, así como en la generación de biocombustibles y productos químicos. Su combustión directa genera calor o flujo de gases calientes que pueden ser usados para proveer energía calorífica a diversos procesos. El calor generado de la biomasa puede ser usado para generar vapor, que puede ser usado directamente o convertido en electricidad vía turbinas de vapor. La biomasa tiene densidad energética, pero esta puede ser mejorada a través de la obtención de combustibles con alta densidad energética tales como carbón, combustibles líquidos y combustibles gaseosos como el hidrógeno o biogás. Sin embargo, debido a la facilidad de distribución y manejo de los combustibles líquidos, estos son utilizados más ampliamente en comparación con los combustibles sólidos o gaseosos [22]. La biomasa se puede convertir en combustibles líquidos por varios métodos como se aprecia en la figura 1.9 [35].

Para aprovechar la energía disponible en la biomasa, es necesario utilizar tecnologías para liberar la energía directamente o transformarla en combustibles sólidos, líquidos o gaseosos. Existen cuatro tipos principales de tecnologías de conversión disponibles actualmente: química, térmica, termoquímica y bioquímica (figura 1.10). Estas tecnologías pueden ser usadas solas o en combinación en los procesos denominados biorefinerías [43].

La conversión química involucra el uso de agentes químicos para convertir la biomasa en biocombustibles líquidos como en la producción de biodiesel a través de la transesterificación de los aceites vegetales [44, 45]. La conversión bioquímica involucra el uso de enzimas de bacterias u otros microorganismos para romper la estructura de la biomasa a través de la digestión anaeróbica, fermentación o compostaje de sus componentes [43]. En la conversión bioquímica, la biomasa es tratada con enzimas para

liberar azúcares hemicelulósicos y celulósicos de la hemicelulosa y celulosa respectivamente; los que son utilizados para la producción de etanol vía fermentación así como otros productos [46]. En la conversión térmica como es la combustión, la biomasa es convertida directamente en energía térmica para la cocción de alimentos, generación de vapor o calefacción.

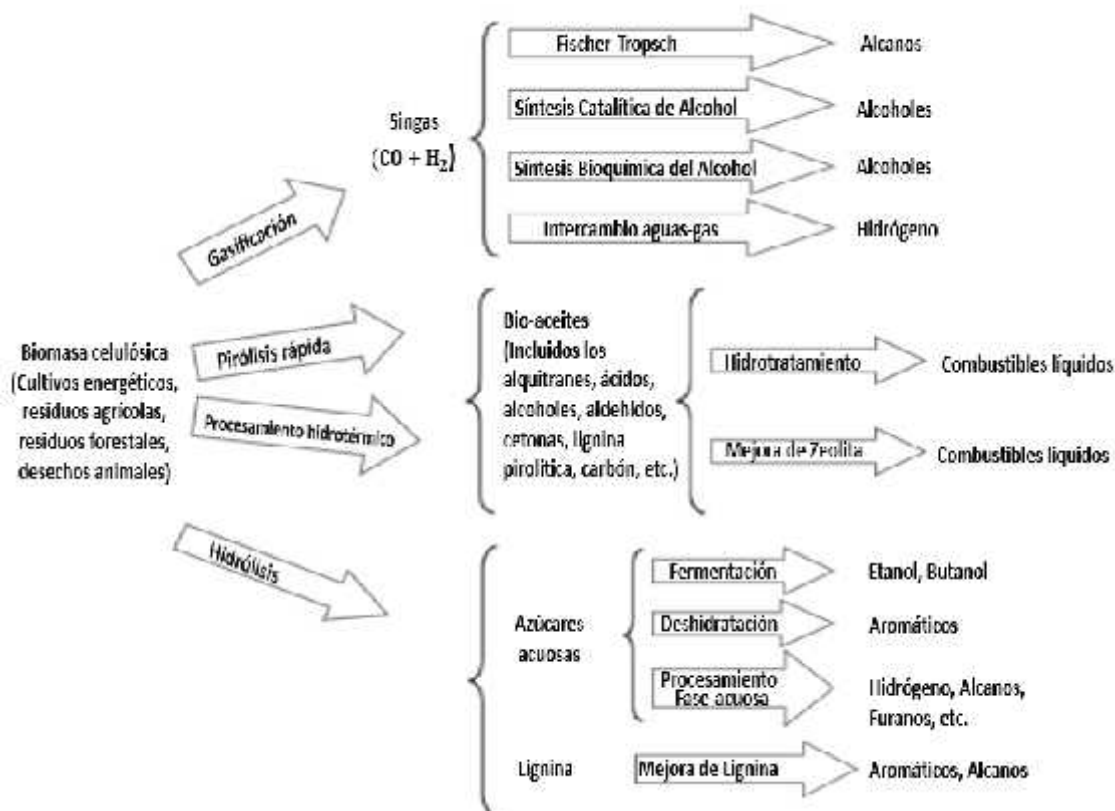


Figura 1.9. Rutas de conversión de biomasa en combustibles líquidos.

1.3.1 Métodos Térmicos y Termoquímicos

La combustión es la quema directa de la biomasa en presencia de aire y ha sido utilizada tradicionalmente para proveer calor y energía a los procesos industriales así como energía para la preparación de alimentos en el medio rural. Sin embargo, en sistemas para la generación de energía, en forma de leña, ha demostrado tener baja eficiencia y ser una fuente de contaminación en los hogares rurales [21, 47]. Es la utilización más antigua de la biomasa como fuente de energía así como la más usada. Químicamente es

una reacción exotérmica entre el oxígeno del aire y la biomasa, con la liberación de agua y gas carbónico [6, 48].

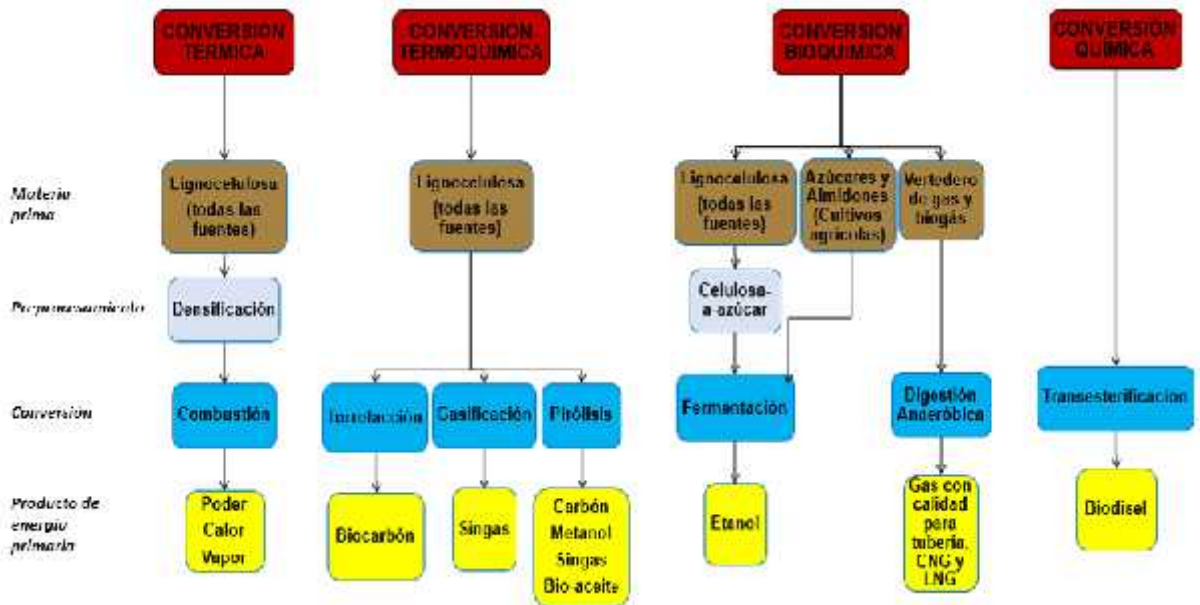


Figura 1.10. Rutas de conversión de biomasa en energía [43].

Los procesos de conversión termoquímica transforman la biomasa en energía y se basan en el uso de calor como fuente de transformación. Están desarrollados para el uso de la biomasa seca o con poca humedad y dependiendo del ambiente en el que se lleven a cabo se clasifican en: torrefacción, pirólisis y gasificación [5].

La gasificación es la conversión de la biomasa a altas temperaturas (800-900 °C) en varios gases usando calor y variando la cantidad de oxígeno [43]. La pirólisis es un proceso termoquímico que consiste en la degradación térmica de la biomasa en ausencia de oxígeno, dando como resultado la formación de productos sólidos (carbón), líquidos (bioaceite) y gaseosos (syngas). A través de estos procesos se producen diferentes fracciones de combustibles sólidos, líquidos, gaseosos y energía térmica (figura 1.11) [7].

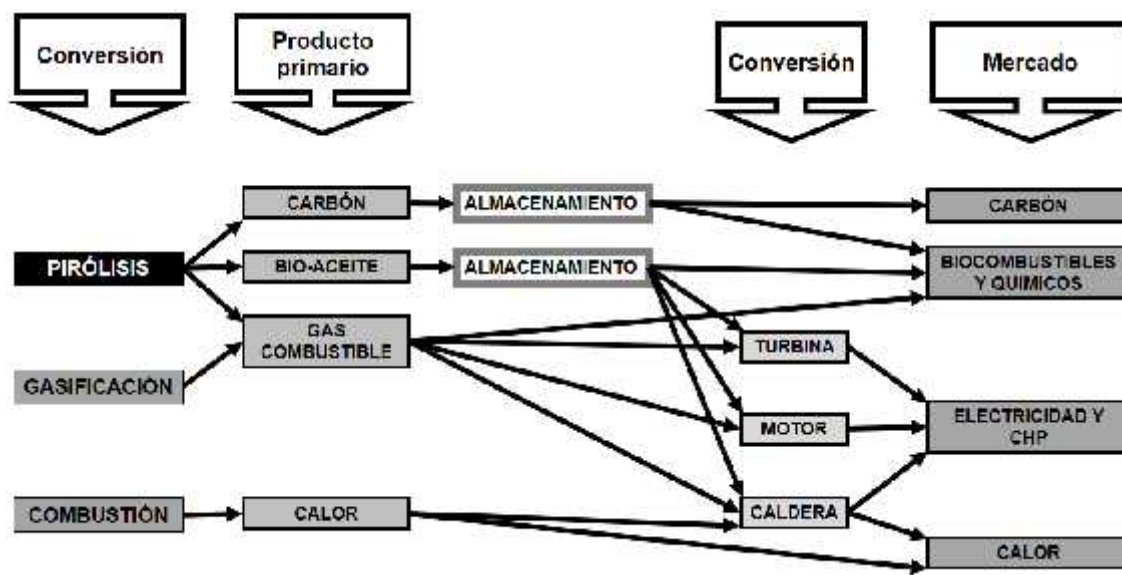


Figura 1.11. Productos de la conversión termoquímica de biomasa y los productos generados [8].

1.4 Pirólisis

La pirólisis es la descomposición térmica de la materia orgánica a temperaturas elevadas en ausencia de oxígeno. La pirólisis ocurre típicamente bajo presión atmosférica y a temperaturas encima de los 300°C. En general, la pirólisis de sustancias orgánicas genera productos gaseosos, líquidos y deja un residuo sólido rico en carbón. La pirólisis extrema, la cual deja una mayor cantidad de carbón es denominada carbonización [6]. La naturaleza de los productos depende de varios factores, incluyendo la temperatura de operación y la rampa de calentamiento. En la pirólisis, las moléculas grandes de biomasa se rompen a moléculas más pequeñas (figura 1.12).

El proceso de la pirólisis podría representarse por la siguiente reacción genérica:



Dependiendo de las condiciones de operación, el proceso de pirólisis puede dividirse en tres subclases: pirólisis convencional (carbonización), pirólisis rápida y pirólisis flash. En la pirólisis convencional se obtienen tres tipos de productos (syngas, bioaceite y carbón), en ésta la biomasa se calienta a una temperatura de 600°C aproximadamente con una rampa de calentamiento moderada. El tiempo de residencia está en el orden de minutos y

el carbón es el producto principal. En la pirólisis rápida, el objetivo principal es maximizar la producción de bioaceite. La rampa de calentamiento puede ser de hasta $1,000 \text{ K s}^{-1}$ ($726.85^\circ\text{C s}^{-1}$) pero el máximo de temperatura debe estar debajo de los 650°C si el bioaceite es el producto de interés. Sin embargo, el pico de temperatura puede estar arriba de los $1,000^\circ\text{C}$ si el producto de interés es el gas, con tiempos de residencia cortos ($<3 \text{ s}$). En la pirólisis flash se utilizan tiempos de residencia de 30 a 1500 ms y rampas de calentamiento mayores utilizadas en la pirólisis rápida [5, 10, 49]. Para la obtención de las altas rampas de calentamiento se utilizan reactores de lecho fluidizado o reactores Auger. La pirólisis se puede utilizar como un proceso para la obtención de combustible y productos químicos de valor, como se muestra en la figura 1.12, a partir de los componentes de la biomasa vegetal [50, 51].

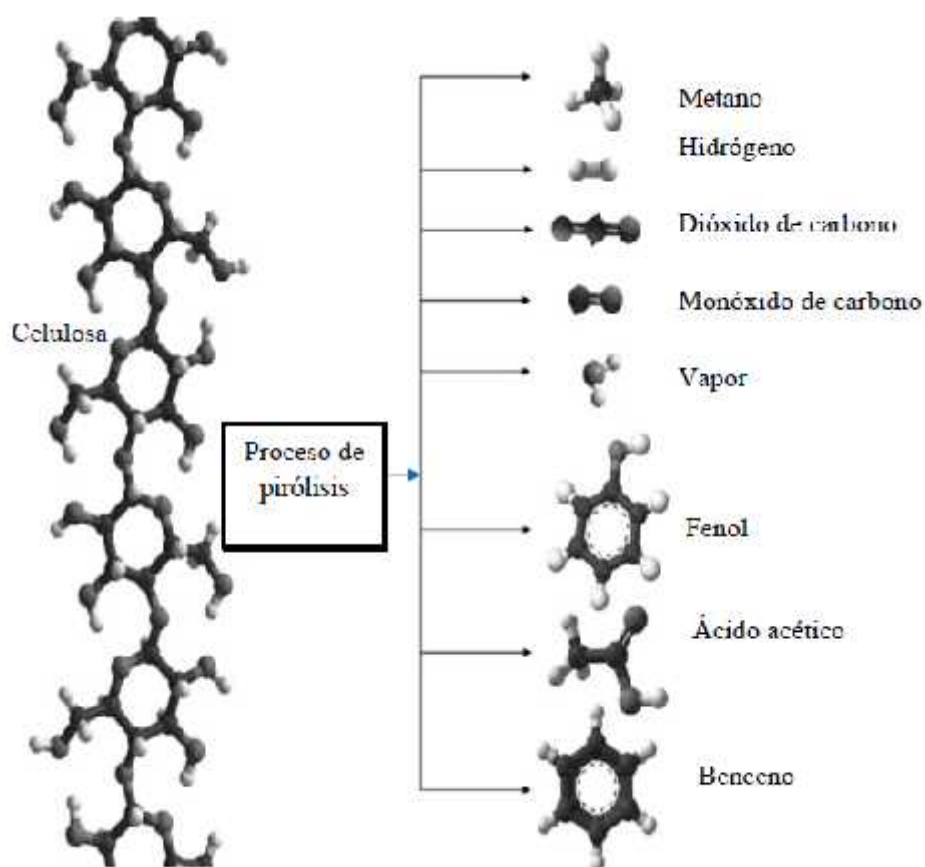


Figura 1.12. Proceso de descomposición de moléculas grandes a moléculas más pequeñas mediante la Pirólisis.

1.4.1. Pirólisis de Celulosa

Como principal componente de la biomasa vegetal, la pirólisis de la celulosa juega un papel importante en la descomposición térmica de la misma. Se han reportado diversos productos primarios de la pirólisis de celulosa como levoglucosano, glicolaldehído y 5-hidroximetil furfural (figura 1.13) [52]. Especialmente el levoglucosano es de interés, ya sea como producto o como intermediario para la formación de otros productos. La celulosa tiene un intervalo de descomposición desde los 200°C a los 450°C [53]. Se ha reportado que la celulosa primero se descompone en celulosa activa o fase líquida intermediaria, cadenas de bajo peso molecular, que es originada por el rompimiento aleatorio de enlaces glucosídicos de la celulosa y hemicelulosa; la formación de esta fase explica el retraso en la pérdida de masa de la biomasa para temperaturas inferiores a 320°C [54]; la celulosa activa después se despolimeriza en compuestos volátiles o polimeriza a carbón sólido dependiendo de la naturaleza de la biomasa. El esquema de reacción se conoce como modelo de Broido-Shafizadeh, donde los volátiles incluyendo alquitranes representan la fracción condensable. La energía de activación para la celulosa es de 218 kJ/mol [55].

En el esquema de pirólisis propuesto por Banyasz y colaboradores [56], se concluyó que la celulosa se puede convertir en carbón, alquitrán o gases (hidroxiacetaldehído, formaldehído y CO) vía despolimerización de celulosa. Lin et al. [57] propone que el levoglucosano es el primer monosacárido anhidro resultante, después el levoglucosano puede tener una fase de deshidratación y reacciones de isomerización para formar otros monosacáridos anhidros como el dianhidro-3-D-glucopiranosas, levoglucanona y 1,6-anhidro-3-D-glucofuranosa. Existe una controversia en cuanto al mecanismo de formación del levoglucosano a partir de la celulosa, estos mecanismos se resumen en la figura 1.14.

1.4.2 Pirólisis de Hemicelulosa

Debido a su complejidad estructural (pentosas y hexosas) y a las propiedades físicas y químicas variables, las hemicelulosas sufren una descomposición térmica de temperaturas más bajas que la celulosa. Entre los productos de descomposición térmica de la hemicelulosa se encuentran derivados de furanos. La pirólisis de la hemicelulosa ha sido menos estudiada en comparación con la celulosa y la lignina. Durante la pirólisis de hemicelulosa se produce carbón, gas y alquitrán, los rendimientos de estos productos

dependen de la temperatura de la pirólisis de la hemicelulosa. La hemicelulosa tiene mayores rendimientos de gases no condensables y menos gases condensables comparada con la celulosa [58, 59]. Se ha demostrado que la degradación se da desde una temperatura de 200 hasta 300°C. Cuando se usan temperaturas altas los principales compuestos de la pirólisis de hemicelulosa son: compuestos volátiles y residuos carbonosos, su composición depende de la rampa de calentamiento y la temperatura de pirólisis [58].

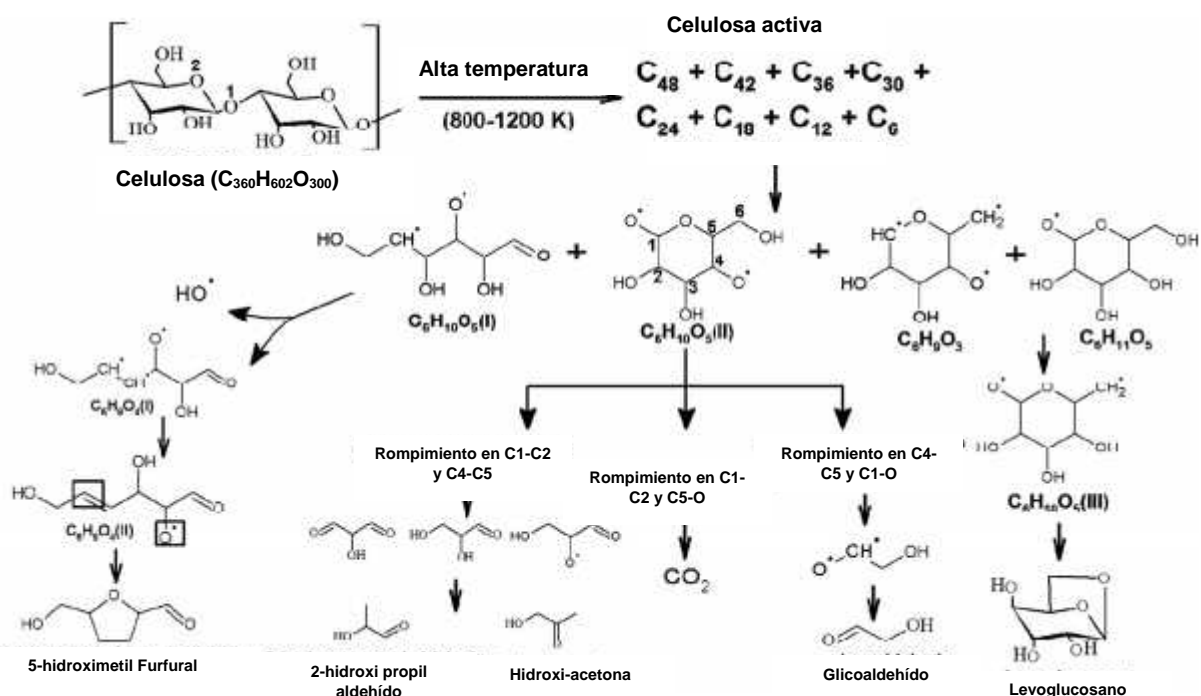


Figura 1.13. Esquema propuesta de Broido-Shafizadeh de reacción de la pirólisis de celulosa [48]

1.4.3 Pirólisis de Lignina

La lignina se descompone térmicamente en un amplio intervalo de temperaturas debido a los diversos grupos funcionales presentes en su estructura, los cuales presentan diferente estabilidad térmica [60]. De acuerdo al número de grupos metoxilo, los monómeros de fenilpropano se clasifican en tres tipos: siringilo (dos grupos), guayacilo (un grupo) y p-hidroxifenilo (cero grupos), los que varían en abundancia relativa en el polímero dependiendo de la especie de la planta y de sus tejidos [61]. Las maderas suaves contienen mayor proporción de unidades guayacilo y menor cantidad de unidades

hidroxifenilo, mientras que las maderas duras consisten principalmente de unidades guayacilo y siringilo. Estos monómeros están unidos a través de varios tipos de enlaces éter (C-O) y enlaces condensados (C-C), que llevan a una estructura química heterogénea de la lignina. Debido a esto, el comportamiento de las ligninas durante las reacciones de pirólisis depende de la temperatura de la misma [62, 63]. Los monómeros de la lignina son un grupo de compuestos aromáticos con una resistencia térmica alta. En otras palabras, los grupos guayacilo en el polímero de la lignina deben producir compuestos de siringol y las unidades de p-hidroxifenilo deben producir compuestos sustituidos de fenol [64]. Debido a su contenido de compuestos aromáticos, la lignina se degrada lentamente favoreciendo mayor rendimiento de carbón [58].

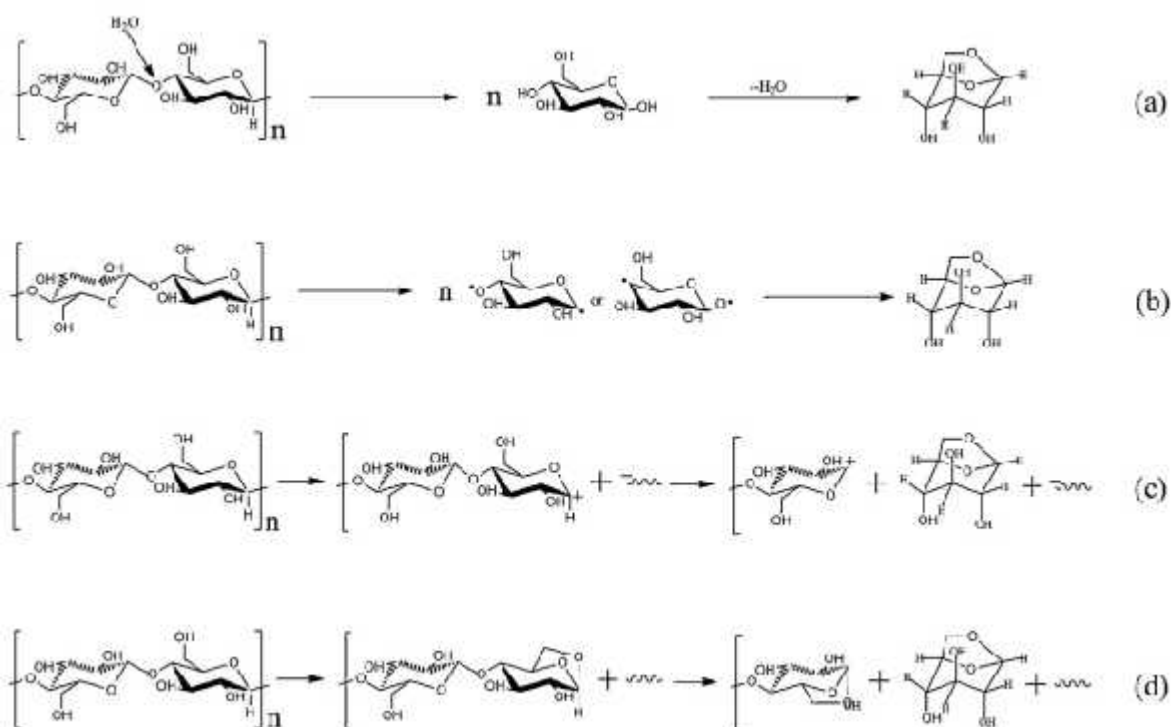


Figura 1.14. Principales mecanismos de formación de levoglucosano a partir de la pirólisis de celulosa; a) vía glucosa intermediaria; b) vía mecanismo de radicales libres; c) vía mecanismo iónico; d) vía mecanismo de fin de cadena de levoglucosano [53].

Los grupos aromáticos metoxi- son estables durante la etapa primaria de la pirólisis (50 a 400°C) y se convierten en muy reactivas en temperaturas en el rango de 400-450°C; en

consecuencia, los compuestos aromáticos producidos durante la etapa primaria de la pirólisis son predominantemente guayacoles 4-sustituidos (2-metoxifenoles) derivadas del guayacilo y siringilos 4-sustituidos (2,6-dimetoxifenoles) derivados del siringilo. La mayoría de las cadenas presentes son grupos alquilo insaturados acompañadas de pequeñas cantidades de grupos alquilo saturados (figura 1.15) [62, 65]. Cuando la temperatura de la pirólisis se incrementa de 400-450°C, ocurren reacciones secundarias y los guayacilos y siringilos rápidamente se transforman a catecoles y o-cresoles además de fenoles (figura 1.15) [62].

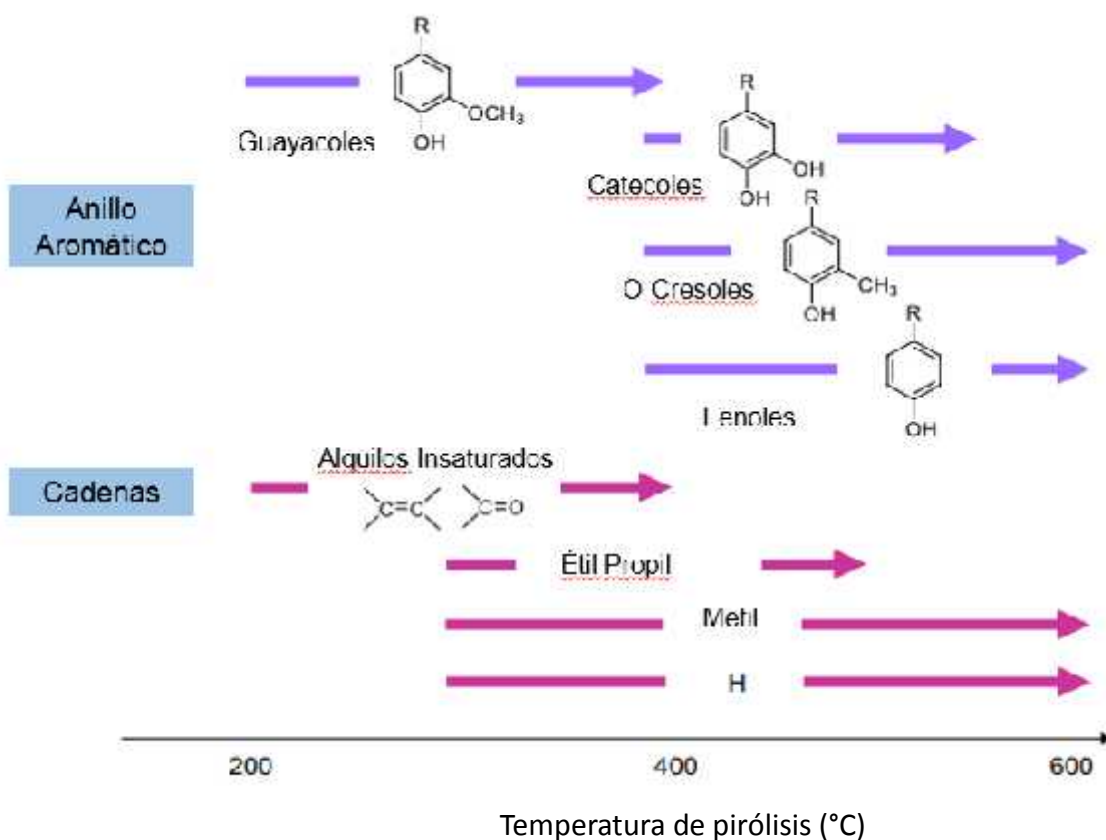


Figura 1.15. Efecto de la temperatura en el patrón de sustitución de aromáticos y estructuras de cadenas de los productos de la de pirólisis de la lignina.

Alrededor de los 550°C, los catecoles desaparecen y el rendimiento de gases no condensables incrementa (particularmente CO). A temperaturas > 700°C la formación de hidrocarburos aromáticos policíclicos se incrementa. Los fenoles y o-cresoles son

relativamente estables a altas temperaturas por lo que se encuentran fácilmente entre los productos de la pirólisis [62].

1.5 Uso de Agaves como Fuente de Energía

Los agaves son plantas perennes, con hojas dispuestas en espiral y arregladas en rosetas en el ápice de un tallo, el cual puede ser corto y apenas sobrepasar unos centímetros del suelo, o bien, largo y erecto hasta tres metros de altura. En varias especies el tallo se dobla hacia el suelo y reptar sobre el suelo o las rocas, por lo que es difícil observarlo. Las hojas por lo general son suculentas, fibrosas, con la base dilatada y carnosa, su forma varía de lineal a lanceolada u ovalada. Las plantas del género agave se propagan por semilla, vástagos vegetativos y propágulos producidos por inflorescencia. Los agaves tienen la capacidad de sobrevivir en climas secos, áridos y semiáridos debido a que pueden realizar la fotosíntesis durante la noche y así evitar la pérdida de agua que se da en la actividad fotosintética diurna. El género agave cuenta con 236 especies reconocidas en América de las cuales el 75% se encuentran en México, razón por la cual se considera a México como el centro de origen del género [17, 66]. El tallo de diversas especies es utilizado para la producción de bebidas alcohólicas mientras que en otras especies, las hojas son utilizadas para la producción de fibras. En cualquiera de los dos usos genera una cantidad considerable de desechos, por ejemplo más de 350 000 toneladas de bagazo de agave son generados al año en la industria del Tequila en México [67].

El Tequila difiere del Mezcal por su proceso de producción más sofisticado e industrializado y el tipo de especies que pueden ser utilizadas, ya que para el Tequila solamente se puede usar el *Agave tequilana* variedad azul [12], mientras que para el mezcal se pueden usar más de 10 variedades de agaves. También difieren en la producción de residuos, ya que para el mezcal por cada litro se producen 15 kg de bagazo (en base húmeda) [68]. La producción promedio de mezcal de 2016 fue de 3,028,000 litros a nivel nacional, siendo el estado de Oaxaca el principal productor con un 83.5% de la producción; mientras que el estado de Guerrero, segundo productor de la bebida a nivel nacional, acaparó un 3.5% de la producción [69]. En la producción de Mezcal, al igual que en la producción de Tequila, se genera el bagazo de agave como residuo principal, aproximadamente 45,420 toneladas, estos residuos pueden ser utilizados para la generación de bioenergía ya sea por métodos biológicos o térmicos [6].

El bagazo de agave es el residuo lignocelulósico generado durante la producción de bebidas alcohólicas provenientes de las plantas de la familia *Agavaceae* como Tequila, Mezcal, Bacanora, Sotol y Pulque. La planta de agave de mediana edad es cosechada y la piña es sometida a cocción; el jugo obtenido mediante el prensado de la piña cocida es fermentado con levaduras y destilado. El residuo lignocelulósico de la piña cocida y exprimida recibe el nombre de bagazo de agave y aproximadamente el 40% en peso de la planta se convierte en bagazo [70]. Hoy en día, la industria del Tequila procesa alrededor de 1.5 millones de toneladas de plantas de agave al año y produce unas 372 mil toneladas de bagazo en peso seco. La industria del Pulque produce unos 1.7 millones de toneladas de residuos (tallos y hojas) en peso seco. Estos residuos pueden ser una fuente de biomasa para la producción de biocombustibles. El bagazo contiene un 43% de celulosa, 19% de hemicelulosa y 15% de lignina, los que pueden ser usados en procesos termoquímicos y enzimáticos para la producción de bioenergía [71].

En el intento de aprovechar los residuos de la industria de agave, en especial el bagazo de *Agave tequilana*, se han realizado diversos estudios tales como su proceso de degradación para compostaje [72], se ha utilizado como fuente de carbono de bajo costo para la producción de biopolímeros y carbohidrasas con bacterias y para la obtención de compuestos fenólicos a partir de la lignina en sus fibras [73], así como su sacarificación para la producción de etanol [74]. Saucedo-Luna y colaboradores reportaron el diseño de un bioproceso mediante el cual obtuvieron un rendimiento de 70.61% de etanol respecto a la fermentación de azúcares obtenidos del bagazo de *agave tequilana* Weber [75]. Martínez Torres y colaboradores compararon la producción de etanol de los jugos recuperados de las piñas cocidas de dos variedades de henequén (*Agave fourcroydes* Lem), Yaax ki o henequén verde y Sac ki o henequén blanco. Como resultado obtuvieron que para la producción de 1 litro de etanol al 40% de concentración de piñas de 5 años se requieren 48 kg de piñas de la variedad Sak ki y 29 kg de la variedad Yaax ki. Mientras que con piñas de 9 años se requieren 23 kg de Sak ki y 19 kg de Yaax ki [76]. Se tienen algunos trabajos previos sobre la pirólisis de agaves (bagazo, fibras, hojas etc.), Chávez-Guerrero estudió la pirólisis de las hojas de *Agave salmiana* [77] en donde evaluó su potencial como combustible sólido (carbón) y determinó que el poder calorífico del carbón fue de 19.36 Mj kg⁻¹. Fonseca y colaboradores [5], estudiaron la pirólisis de troncos de Henequén (*Agave fourcroydes*), como resultado obtuvieron bioaceite como producto principal con un potencial calorífico de 20.57 Mj/kg.

1.6 *Agave cupreata*

La especie *A. cupreata* o maguey papalote es una roseta simple con hojas lanceoladas de 40-80 x 18-20 cm de color verde brillante, las hojas se distinguen por ser muy dentadas siendo estos de tamaño irregular, rectos o curvos de 10 a 15 mm de largo. Los dientes van de color cobrizo al gris lo cual da origen al nombre de la especie, y están separados de 3 a 6 cm uno de otro. La espina terminal es delgada y sinuosa, abiertamente surcada arriba midiendo de 3 a 5 cm de largo de color café claro o gris (figura 1.16). Esta especie es una planta semélpara, es decir, que sólo produce una inflorescencia en su vida, floreciendo entre los meses de enero a marzo, después de la floración la planta muere. En el caso de *A. cupreata*, esta se reproduce a través de la producción de semilla para mantener su población [17]. Los individuos maduros se cosechan justo antes de su floración, cuando la concentración de azúcar está en su máximo, para producir mezcal en destilerías artesanales [78]. El maguey papalote o *A. cupreata*, es una especie endémica que se desarrolla en la cuenca de Balsas-Mezcala en los Estados de Guerrero y Michoacán así como en Morelos y Oaxaca [79].

El estado de Guerrero cuenta con 108,075 ha con presencia de maguey silvestre, equivalente a 7.7 veces más la capacidad de producción actual, sin presentar daños en los ecosistemas. Esta superficie produce un total de 1.05 ton/ha/año de maguey maduro para ser procesado con fines mezcaleros (SAGARPA 2006). La producción de mezcal en el Estado de Guerrero ha sido reconocida como la segunda agroindustria más importante a nivel nacional, mientras que el Estado de Oaxaca concentra la mayor producción de esta bebida [17]. De acuerdo al Consejo Regulador del Mezcal, en 2011 la producción de mezcal fue de 980,375 litros, aumentando a 3 millones 28 mil litros en 2016, lo que representa un aumento de más del 300 por ciento en la producción, de acuerdo al informe de actividades de 2017 del CRM [69].

En el proceso de elaboración de mezcal se genera el bagazo de agave como residuo principal, este por su alto contenido de azúcares puede ser utilizado para la generación de energía. Este trabajo pretende utilizar este residuo para llevar a cabo el proceso de pirólisis.



Figura 1.16. El Agave *cupreata* o maguey papalote y sus partes.

JUSTIFICACIÓN

Durante la explotación de los agaves en México, cualquiera que sea su uso industrial, se genera una gran cantidad de residuos lignocelulósicos, que representan un problema para su disposición final. Estos desechos no tienen un uso comercial a gran escala y por lo general se acumulan en tiraderos de bagazo. Tan solo en la producción de Tequila, según el Consejo Regulador del Tequila, en 2016 se produjeron 144.3 millones de litros de Tequila 100% puro, cifra a partir de la cual se puede calcular que la generación de residuo lignocelulósico fue de aproximadamente 372,720 toneladas de bagazo. Aunque el *Agave cupreata* o maguey papalote se cultiva principalmente en la Cuenca del Río Balsas y en otros estados de la República Mexicana, es en el Estado de Guerrero donde ha cobrado gran importancia en la última década, debido a su uso como materia prima para la elaboración de mezcal; con lo que se contribuye a la economía familiar aunada a una agricultura y ganadería de autoconsumo [17]. Debido a las grandes cantidades de bagazo de agave generado en la producción de Mezcal y su alto contenido de humedad; su transporte, aprovechamiento, confinamiento o tratamiento se dificultan. Esto ha resultado en tiraderos clandestinos o incorporaciones inadecuadas a campos agrícolas, con riesgos de favorecer problemas fitosanitarios, afectar directamente la fertilidad de los suelos y ocasionar contaminación ambiental por lixiviados. Adicionalmente, el contenido de azúcares remanentes es suficiente para la infestación por hongos y levaduras fermentadoras, lo que genera malos olores y productos indeseables, siendo también un excelente hospedero para plagas y enfermedades de plantas [16]. Siendo necesario buscar alternativas de uso que disminuyan su acumulación.

Debido a su contenido de lignina, celulosa y hemicelulosa, estos residuos lignocelulósicos podrían ser utilizados como materia prima para la generación de bioaceite y biocarbón por medio de la pirolisis; siendo necesario realizar los estudios sobre los rendimientos y la calidad del bioaceite y del biocarbón obtenido, además de su densidad energética.

HIPÓTESIS

El bagazo de agave es factible de ser utilizado como fuente de biomasa lignocelulósica para la producción de bioaceite y biocarbón mediante pirólisis, obteniendo rendimientos de bioaceite comparables a los reportados en la pirólisis de otros materiales lignocelulósicos provenientes de otras fuentes.

OBJETIVOS

Objetivo General

Caracterizar y evaluar el rendimiento de los productos obtenidos de la pirólisis de residuos de *Agave cupreata*.

Objetivos Específicos

1. Determinar la composición química del bagazo de agave y caracterizarlo térmicamente mediante una balanza termogravimétrica (TGA).
2. Determinar las condiciones experimentales para la pirólisis de bagazo de agave que favorecen una mayor obtención de bioaceite usando un horno tubular.
3. Caracterizar el bioaceite, (producto líquido) obtenido a través de la pirólisis del residuo lignocelulósico del bagazo agave, mediante la determinación de sus propiedades fisicoquímicas y térmicas.
4. Determinar las propiedades físicas y químicas del biocarbón obtenido a partir de la pirólisis de los residuos lignocelulósicos de agave y la composición del gas de síntesis.

CAPITULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

Se utilizó bagazo de *Agave cupreata* obtenido después del proceso de cocción, prensado de las piñas y secados al sol por varios días. El bagazo se molió en un molino de cuchillas Brabender y se tamizó con dos mallas 40 y 60. Se obtuvieron tres fracciones del agave molido: una fracción con 47.6% (en peso) de material retenido encima de la malla 40 ($D_p > 0.42\text{mm}$), otra con el 36.7% del material retenido entre malla 40-60 ($0.42\text{mm} < D_p < 0.250\text{mm}$) y la tercera con 15.81% de del material que pasó la malla 60 ($D_p < 0.250\text{mm}$). Las partículas retenidas entre las mallas 40-60 ($0.42\text{mm} < D_p < 0.250\text{mm}$), se utilizaron para la caracterización del bagazo de agave.



Figura 2.1. A) Bagazo Crudo de *Agave cupreata*, B) Molino Brabender utilizado para obtener los diferentes tamaños de partícula. C) Fracciones obtenidas.

2.2 Caracterización del Bagazo de Agave

Para la caracterización de los residuos de agave se utilizaron las normas de la Asociación Técnica de la Pulpa y de la Industria de papel (TAPPI por sus siglas en inglés).

2.2.1 Determinación del Contenido de Humedad

En la determinación del contenido de humedad se utilizó la norma TAPPI T-264 cm-97. Las muestras se secaron en una estufa de convección a 100°C hasta peso constante. El porcentaje de humedad se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$\% H = \left(\frac{A-B}{A} \right) \times 100 \quad (1)$$

Dónde:

A = peso de muestra húmeda

B = peso de muestra seca

2.2.2 Determinación del Contenido de Extraíbles

La determinación del contenido de extraíbles se llevó a cabo utilizando la norma TAPPI T-204 cm-07. El residuo lignocelulósico seco se colocó en el cartucho, se colocó en la cámara de extracción del Soxhlet y se extrajo por un periodo de 5 horas aproximadamente con una mezcla de benceno-etanol. El cartucho se filtró y se secó hasta peso constante. El proceso se repitió usando etanol como disolvente.

Para la determinación de extraíbles con agua se empleó el método TAPPI T-207 cm-99. Se vertieron las muestras extraídas en matraces con agua destilada y se calentaron a ebullición durante una hora, las suspensiones se filtraron con embudos buchner de vidrio poroso. Los sólidos se secaron hasta peso constante. El porcentaje de extraíbles en cada etapa se calculó de la relación de peso antes y después de la extracción utilizando la ecuación:

$$\% E = \left(\frac{C-D}{C} \right) \times 100 \quad (2)$$

Donde:

C= peso de la muestra sin extraer

D= peso de la muestra después de la extracción

El contenido de extraíbles total se determinó con el peso antes y después de haber realizado las tres extracciones correspondientes.

2.2.3 Determinación de Lignina de Klason

Se determinó el contenido de lignina del residuo lignocelulósico libre de extraíbles de acuerdo a la norma TAPPI T-222 os 74. Se pesó una muestra libre de extraíbles (peso seco), se colocó en un matraz Erlenmeyer y se adicionó H₂SO₄ al 72%, se mantuvo en agitación constante durante 2 horas a una temperatura de 15-20°C. Posteriormente se diluyó la muestra con agua destilada a ebullición, se calentó a reflujo durante 4 horas. La muestra se filtró en un filtro de vidrio poroso tipo "F" y el filtro se secó hasta tener peso constante.

La cantidad de lignina Klason (KL), se calculó mediante la siguiente formula:

$$\%K = \left(\frac{M1-M2}{M1} \right) \left(1 - \frac{\%E}{1} - \frac{\%E}{1} \right) (100) \quad (3)$$

Donde:

M1= peso de los residuos libres de extraíbles

M2= peso del residuo recuperado

%EO= porcentajes de extraíbles con solventes orgánicos

%EA= porcentajes de extraíbles con agua

2.2.4 Determinación de Holocelulosa (Celulosa + Hemicelulosa)

Se utilizó la metodología de Kumar et al. [80] para la cuantificación de la celulosa y hemicelulosa. Se pesó 1 gramo de muestra libre de extraíbles, se agregaron 32 ml de agua y se calentó a 74°C. Cuando alcanzó dicha temperatura se agregaron 0.2 ml de ácido acético glacial (CH₃COOH) y 0.4 gramos de clorito de sodio (NaClO₂) y posteriormente se dejó en agitación constante con ayuda de un agitador magnético. Se repitió la adición de ácido acético glacial (CH₃COOH) y clorito de sodio (NaClO₂) cada hora hasta un total de 6 veces. Después de una hora se dejó enfriar la mezcla (teniendo un tiempo de reacción de 6 horas) y se filtró con un filtro de vidrio poroso tipo "C" y se lavó con agua para que quedara libre de ácido. Se secó en la estufa de convección hasta peso constante. El producto final obtenido se cuantifico como Holocelulosa y el contenido de Holocelulosa se calculó utilizando la ecuación (4):

$$\%H \quad (H) = \left[\left(\frac{K}{J} \right) * \left(1 - \frac{H+I}{1} \right) \right] * (100) \quad (4)$$

Donde:

K = Peso de la muestra designificada, g

J = Peso de la muestra seca y libre de extraíbles, g

H = Extraíbles con solventes orgánicos, % en peso

I = Extraíbles con agua, % en peso

2.2.5 Determinación de Contenido de Cenizas

Se determinó la cantidad de cenizas de acuerdo a la TAPPI T-211. Se agregaron las muestras de los residuos libres de humedad (bajo el procedimiento 2.2.1) a los crisoles y se calcinaron en una mufla marca Felisa a una temperatura de 525 °C durante 60 min, luego se incrementó la temperatura a 625 °C durante 3 horas, una vez enfriada la mufla se colocaron los crisoles con las muestras en un desecador para su posterior pesado. Para el cálculo de cenizas se utilizó la siguiente ecuación:

$$\% C = \left[\frac{P}{Q} \right] \times 100 \quad (4)$$

Donde:

P=peso de la ceniza

Q=peso de la muestra libre de humedad

Se determinaron los componentes elementales de las cenizas de los residuos lignocelulósicos de agave mediante espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDX) acoplado al microscopio electrónico de barrido (MEB). Se utilizó un soporte de aluminio que contenía una cinta de doble cara de carbón para después ser sometida a un baño metálico de oro.

2.2.6 Caracterización de las Fracciones Extraídas Mediante FTIR

Se obtuvieron los espectros de infrarrojo de las extraíbles obtenidos en cada etapa de extracción, para identificar los grupos funcionales presentes mediante sus vibraciones moleculares. Se utilizó un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), modelo 460 de la marca Nicolet. Las muestras se pulverizaron mezclándolas con 120 mg de KBr para la elaboración de pastillas. El intervalo de medición fue de 4000 a 500 cm⁻¹ con una resolución de 4 cm⁻¹ y 50 réplicas.

2.3 Caracterización Térmica Mediante TGA

El análisis termogravimétrico de la biomasa se llevó a cabo en una balanza termogravimétrica Perkin Elmer TGA 7. Se tomaron muestras de 6 a 8 mg para cada análisis y se colocaron en un contenedor de platino. El análisis se llevó a cabo a una rampa de calentamiento de 10, 20, 30 y 40°C min⁻¹ en atmósfera de nitrógeno. Se realizó un barrido de temperatura desde 50 °C hasta llegar a 700 °C.

2.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Las muestras de bagazo seco y molido, se dispersaron sobre un soporte metálico conteniendo una cinta adhesiva de doble cara de carbón. Posteriormente, se sometieron a un baño metálico de oro para mejorar el contraste y proteger las fibras de daño por el haz de electrones. Esta caracterización es importante ya que no existe información suficiente comparando la fibra antes y después del proceso de pirólisis [68]. El equipo empleado fue un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-6360/LV.

2.5 Pirólisis de los Residuos Lignocelulósicos de Bagazo de Agave

La pirólisis de los residuos lignocelulósicos de agave se llevó a cabo en un horno tubular de 50 cm de largo y 6 cm de diámetro, provisto de un controlador de rampa de calentamiento y temperatura. Dentro del horno tubular se utilizó un reactor tubular de borosilicato, provisto a los extremos por mangueras conectadas a un sistema doble de refrigeración para la obtención de los compuestos condensables, primero por un baño de hielo y agua y después por un serpentín con etilenglicol conectado a un baño de recirculación a 2°C. Se utilizó nitrógeno (N₂) como gas acarreador. La configuración del proceso se muestra en la figura 2.2.

Las condiciones utilizadas para la pirólisis fueron las siguientes: para determinar el efecto de la temperatura de reacción se utilizaron tres diferentes temperaturas de operación 450 °C, 500°C y 550 °C; para determinar la rampa de calentamiento óptima se utilizaron tres rampas de calentamiento diferentes 10, 20 y 30 °C min⁻¹; al igual se probaron diferentes tiempos de residencia de 60, 30 y 0 minutos con un flujo de N₂ de 0.4 L min⁻¹. Se utilizó el análisis de varianza (ANOVA) para comparar los rendimientos. Para determinar los porcentajes de rendimiento de bioaceite, carbón y gas se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$\%b \quad (B) = \left[\left(\frac{R}{S} \right) * 100 \right] \quad (5)$$

$$\%C \quad \text{ón} (C) = T/S * 100 \quad (6)$$

$$\%G \quad (G) = [100 - (B + C)] \quad (7)$$

Donde:

R= Peso del líquido pirolítico (bioaceite), g

S= Peso de la muestra seca sin pirolizar, g

T= Peso del residuo sólido, g

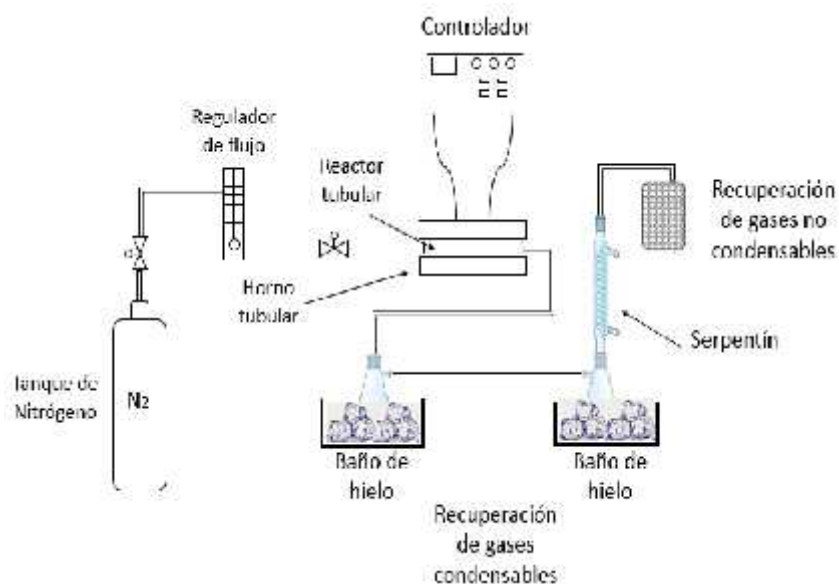


Figura 2.2. Configuración del proceso de pirólisis usado en este trabajo.

2.6 Caracterización de los Productos de Pirólisis de Bagazo de Agave

2.6.1 Caracterización del Bioaceite mediante FTIR

El bioaceite obtenido en las reacciones de pirólisis, se caracterizó mediante la obtención de los espectros de infrarrojo para identificar los grupos funcionales presentes mediante sus vibraciones moleculares. Se utilizó un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) marca Nicolet modelo 460 con un software OMNIC. Las muestras se mezclaron con 120 mg de KBr para la elaboración de pastillas. El intervalo

de medición fue el mismo que el empleado en el caso de la caracterización de extraíbles el cual fue de 4000 cm⁻¹ a 500 cm⁻¹ con una resolución de 4 cm⁻¹ y 50 réplicas.

2.6.2 Determinación de la Composición Química del Bioaceite Mediante CG-EM

El bioaceite se fraccionó, en fracciones con diferente polaridad, usando una columna rellena de sílica usando solventes de diferentes polaridades: cloroformo, acetato de etilo y metanol. Las fracciones se inyectaron al cromatógrafo de gases marca Agilent 7890B acoplado a un espectrómetro de masas modelo 5977MSD utilizando una columna ULTRA 1. Las condiciones de operación fueron: Temperatura inicial de 50°C por 3 min, una rampa de 10°C min⁻¹ hasta 250°C y una rampa de 10°C min⁻¹ hasta 300°C por 10 min. La identificación de los compuestos los hace automáticamente el equipo con base a los patrones de fragmentación de los compuestos en el detector másico.

2.6.3 Caracterización Física del Bioaceite

Se determinó el pH del bioaceite usando un potenciómetro marca Oakton PC510 a 25 °C. La densidad se calculó mediante la determinación de la masa contenida en un determinado volumen del bioaceite. Para la determinación de viscosidad se utilizó el reómetro Instruments AR 2000 de T. A. utilizando una geometría de doubles cilindros concéntricos, con una rampa tipo continua y un modelo lineal con una temperatura de operación de 20 °C y una rampa de corte de 31.21 a 997.5 s⁻¹. Se realizó la medición de cada parámetro por triplicado para cada muestra.

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (8)$$

Donde:

= densidad, Kg/m³

m= masa, Kg

V= volumen, m³

2.6.4 Cuantificación del Poder Calorífico del Carbón

El poder calorífico es una medida del contenido de energía de una sustancia determinada por la cantidad de calor emitido cuando una unidad de peso de la sustancia se quema

completamente, se puede medir en calorías o julios; el poder calorífico normalmente se expresa en kilocalorías/kg o MJ/kg [119]. El poder calorífico de muestras carbonosas se puede determinar a partir de su composición elemental usando ecuaciones reportadas en la literatura (81, 82, 83). Se utilizó un analizador elemental CHONS para cuantificar el contenido de carbón, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre de las muestras de carbón que se obtuvieron de la reacción de pirólisis. El poder calorífico se calculó usando las siguientes ecuaciones:

A. Friedl [81];

$$\text{HHV} \left(\frac{\text{K}}{\text{K}} \right) = 3.55(\text{C})^2 - 232(\text{C}) - 2230(\text{H}) + 51.2(\text{C}) \times (\text{H}) + 131(\text{N}) + 20600 \quad (9)$$

Channiwala and Parikh [82]

$$H \left(\frac{\text{M}}{\text{K}} \right) = 0.3491 (\text{C}) + 1.1783 (\text{H}) + 1.005(\text{S}) - 0.1034(\text{O}) - 0.0151(\text{N}) \quad (10)$$

Dulong [83]

$$H \left(\frac{\text{K}}{\text{K}} \right) = \left[338.2(\text{C}) + 1442.8 \left(\text{H} - \frac{1}{8}(\text{O}) \right) + 94.2(\text{S}) \right] \quad (11)$$

Donde:

C= Carbono en %

H= Hidrógeno en %

N= Nitrógeno en %

O=Oxígeno en %

S= Azufre en %

2.6.5 Caracterización de los Gases No Condensables

Los gases no condensables que se produjeron en la reacción de pirólisis de los residuos lignocelulósicos del bagazo, se recuperaron en bolsas de plástico marca Tedlar y se inyectaron en un cromatógrafo marca Claurus 500 de Perkin Elmer, equipado con un detector DCT (Detector de Conductividad Térmica), utilizando una columna Supel-Q PLOT para su caracterización. La temperatura inicial del horno fue de 35°C con una rampa de 16°C hasta 250°C, con un flujo de nitrógeno de 10 ml/min.

CAPITULO 3

RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Caracterización Física y Química del Bagazo de *Agave cupreata*

Para la caracterización física y química se utilizó la fracción 0.450 mm D_p 0.250 mm (retenida entre malla 40 y 60). El bagazo de agave mostró un contenido de humedad promedio de 8.6%.

3.1.1. Composición Química del Bagazo

La composición química del bagazo se muestra en la tabla 3.1. El orden de contenido de extraíbles para el bagazo fue: extraíbles con agua > extraíbles con etanol-benceno > extraíbles con etanol, con un total de extraíbles del 16.7%. Se ha reportado que los extraíbles con etanol-benceno y etanol son principalmente sustancias hidrofóbicas o poco polares presentes en la biomasa lignocelulósica tales como ceras, grasas, resinas, esteroides e hidrocarburos no volátiles; mientras que los extraíbles con agua consisten principalmente de compuestos hidrofílicos tales como carbohidratos de bajo peso molecular, sales, polifenoles y otros compuestos solubles en agua [84].

Tabla 3.1 Cuantificación de compuestos extraíbles, lignina, cenizas y humedad presentes en los residuos lignocelulósicos de *Agave cupreata*

Extraíbles	Porcentaje en peso (%)	Norma TAPPI o método utilizado
Etanol-Benceno (2:1)	7.85	T-204 cm-07
Etanol	0.14	T-204 cm-07
Agua	8.72	T-207 cm-99
Total Extraíbles	16.71	
Lignina	17.81	T-222 os-74
Holocelulosa (celulosa+hemicelulosa)	65.48	Kumar et al. 2009
Cenizas	7.75	T-211
Humedad	8.62	T-264 cm-97

Como se puede observar en la tabla 3.1, el contenido de lignina fue de 17.81% en peso, mayor a los valores reportados para el *Agave tequilana* con 16.81% y el lechuguilla con 15.3% [85]. El contenido de holocelulosa (celulosa+hemicelulosa) fue del 65.4% que es similar a lo reportado para otros agaves. El contenido de cenizas fue de 7.75%, este consiste en materia mineral presente [84], lo que nos indica que el bagazo de *Agave cupreata* contiene un alto contenido de minerales en comparación con lo reportado para otros agaves, p.e. el contenido de cenizas para el *Agave tequilana* es de 1.99% en peso [86]. En general, el contenido de cenizas de la mayoría de las biomásas no supera el 5%; sin embargo, durante el procesamiento y manejo se puede contaminar con arena o tierra, elevando su contenido de minerales y reduciendo la energía neta disponible ya que éstos influyen sobre algunos parámetros de degradación térmica y el rendimiento de los productos de pirólisis. Los rendimientos de carbón y gas aumentan significativamente con altos contenidos de ceniza en la biomasa [87].

La figura 3.1a muestra las micrográficas obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB) del bagazo de agave molido. Se observa en general, que las muestras están compuestas por fibras de diferentes tamaños en el rango de 160-600 micras, éstas presentan una superficie irregular con la presencia de cristales depositados sobre la fibra (ver círculos amarillos en la figura 3.1a). Las fibras están compuestas por una matriz de lignina y hemicelulosa, las cuales recubren las microfibras de celulosa y las mantiene aglomeradas en forma de fibra entera [88]. De acuerdo con el espectro EDX (Figura 3.1b), los cristales depositados sobre la fibra están compuestos por sales de calcio, ya que las plantas extraen éstos minerales del suelo [89] y se ha reportado su presencia en otras especies de agaves. Los cristales de oxalato son productos del metabolismo celular, de reserva o de desecho que se acumulan, estos compuestos son el componente más común de los cristales vegetales, y resultan de la acumulación de calcio [90].

La figura 3.2a muestra las micrográficas obtenidas por MEB de las cenizas obtenidas del bagazo de agave y en la figura 3.2b su correspondiente espectro EDX. Se observa la presencia cristales similares a los observados en la superficie de la fibra (ver figura 3.1a) y de materiales amorfos. El espectro EDX muestra la presencia de calcio, oxígeno y potasio como componentes mayoritarios. La abundancia del calcio se debe probablemente a que es un nutriente esencial para la planta y que se almacena en los tallos de las mismas [91].

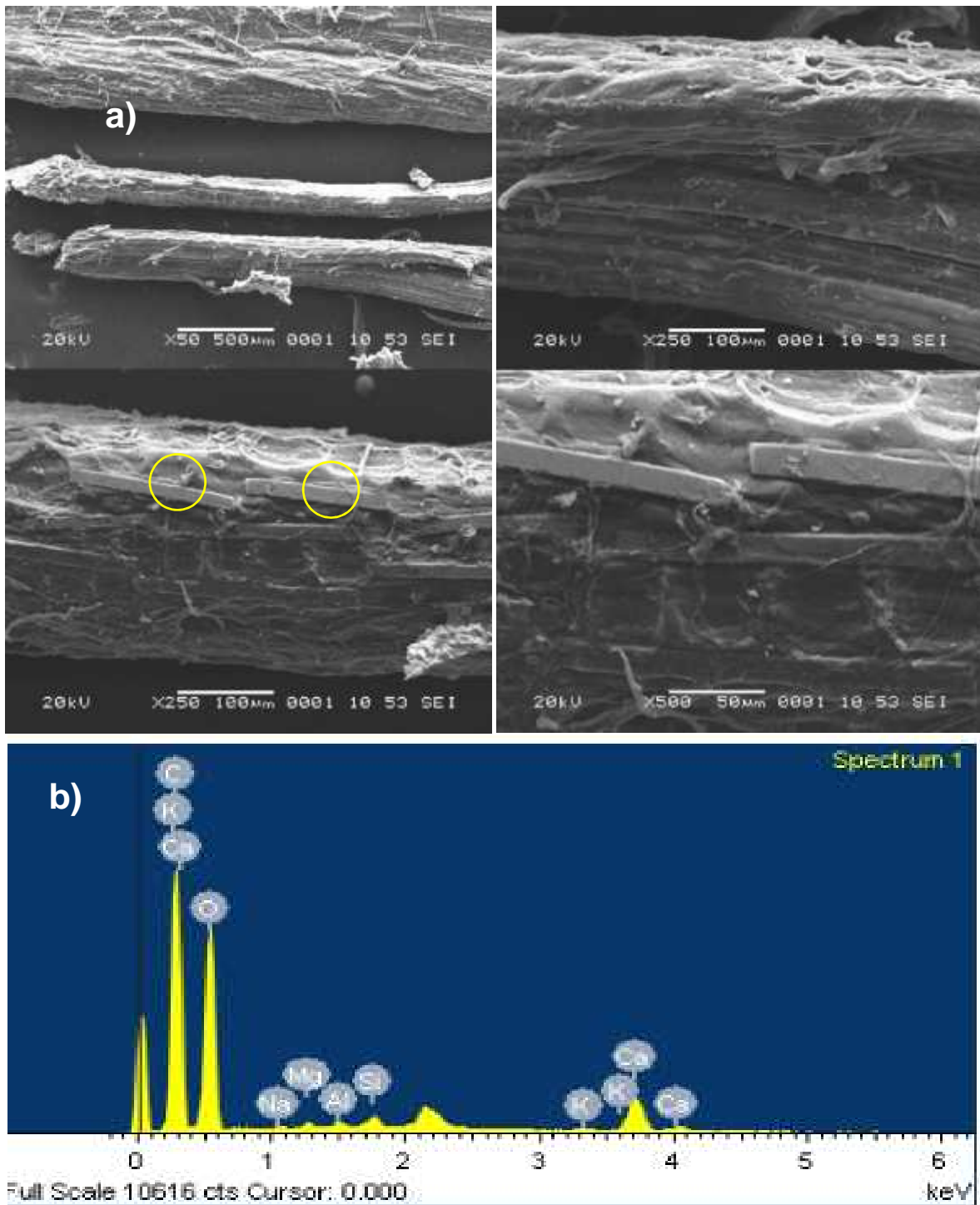


Figura 3.1. Micrografías obtenidas del microscopio electrónico de barrido MEB (a), y Espectro EDX (b) de la fibra del bagazo de agave.

El alto contenido de potasio se podría deber a la calidad del suelo y a su fertilización [92]. Al relacionar el contenido de cenizas con el contenido de minerales de la biomasa, el espectro EDX muestra una mayor concentración de elementos como magnesio, aluminio, silicio, fósforo y azufre.

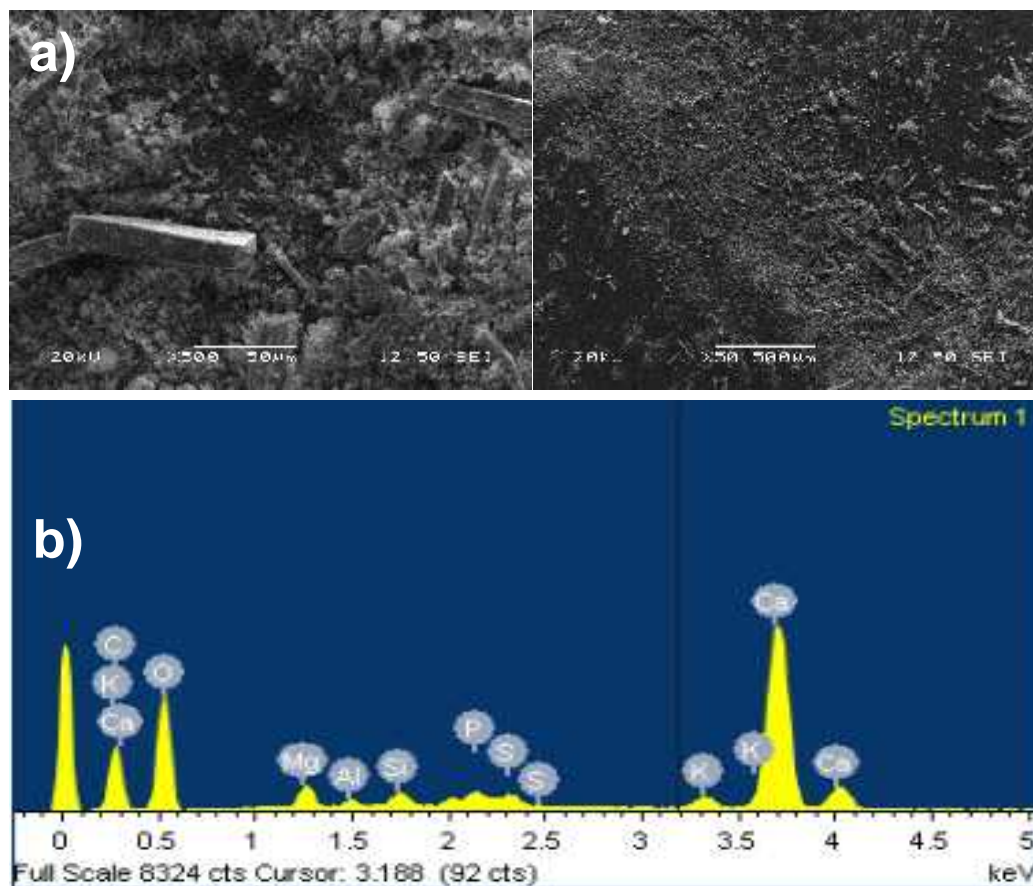


Figura 3.2. Micrografía de Microscopio Electrónico de Barrido de las cenizas (a), espectro EDX (b) de las cenizas del bagazo de agave

3.1.2 Caracterización de Extraíbles mediante FTIR

En la figura 3.3, se muestran los espectros FTIR de los extraíbles con benceno-etanol (B-E), etanol (ET) y agua. En general, se puede observar que los espectros de extraíbles con B-E y ET son similares entre sí, variando principalmente en la intensidad de los picos de absorción. La banda intensa a los 3400 cm^{-1} está asociada al estiramiento de los grupos $-\text{OH}$ con formación de puentes de hidrógeno, como en los grupos ácidos y grupos OH . Los picos en la región de los 2916 y 2863 cm^{-1} corresponden a la vibración de

estiramiento de los grupos metilo (-CH₃) y metileno (-CH₂), característicos de cadenas hidrocarbonadas. La banda de 1750 a 1700 cm⁻¹ corresponde al estiramiento del enlace C=O de cetonas no conjugadas, grupos ésteres y grupos ácidos. A los 1635 cm⁻¹ se observa una banda debido a carboxilatos, vibración de estiramiento de alquenos y de anillos aromáticos. La presencia de anillos aromáticos se confirma con la vibración de esqueletos aromáticos en la región de 1510-1520 cm⁻¹. También se encuentran vibraciones de enlaces C-O en la región entre 1200 y 900 cm⁻¹, que pertenecen a estiramientos que indican la presencia de alcoholes con enlaces C-O-R o ésteres [93]. Con base a los espectros de FTIR de los extraíbles con solventes orgánicos. Los disolventes orgánicos extraen polifenoles, ceras, grasas, resinas, esteroides e hidrocarburos no volátiles que poseen enlaces -CH de cadenas hidrocarbonadas, anillos aromáticos y grupos C=O de grupos ésteres que coinciden con los grupos identificados en el espectro.

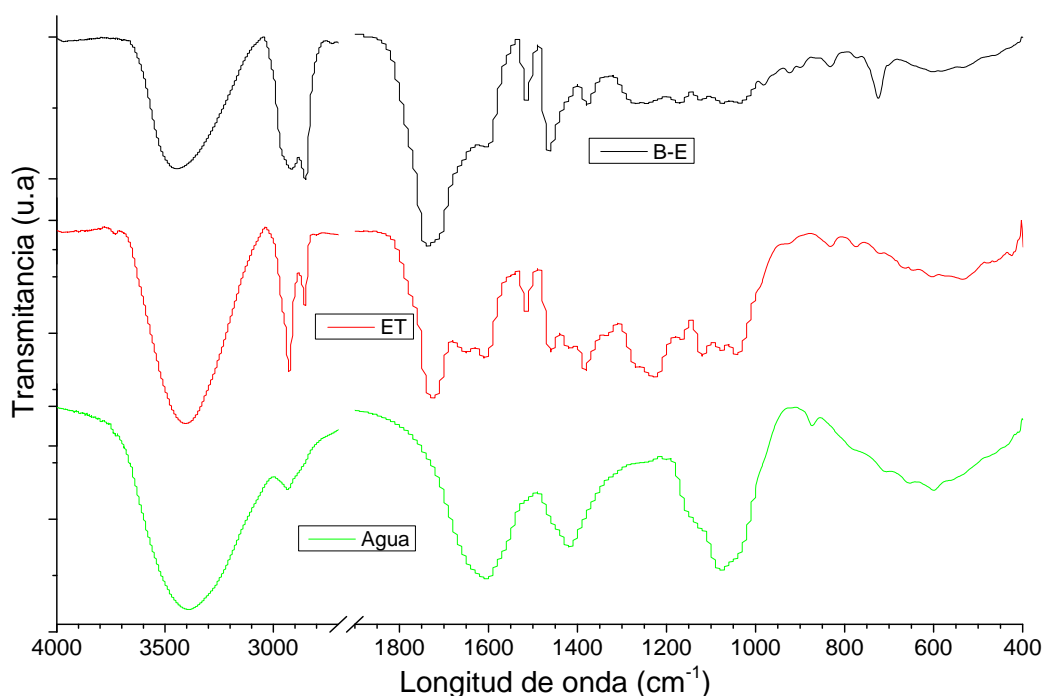


Figura 3.3. Espectro FTIR de los extraíbles con Etanol-Benceno (B-E), Etanol (ET) y agua del bagazo de agave.

Los espectros de FTIR de los extraíbles con agua, muestran principalmente absorciones de los grupos OH y C-O, que se observan de mayor anchura e intensidad y que son

típicas de los carbohidratos; las diferencias más notorias con respecto a los extraíbles con disolventes orgánicos, es la disminución de la intensidad del pico de la región de los 2916 y 2863 cm^{-1} debido a la absorción de metilo y metilenos, indicando la ausencia de cadenas hidrocarbonadas largas. La ausencia de picos en la zona de 1750 a 1700 cm^{-1} debido a los grupos carbonilos de ésteres así como el pico en la zona de los 600 cm^{-1} que corresponde a la flexión de las estructuras aromáticas [94], indican la ausencia de grupos carbonilos y aromáticos. Los extraíbles con agua corresponden a compuestos orgánicos como carbohidratos de bajo peso molecular, taninos, gomas azúcares, materia colorante y almidones, lo cual se corrobora con la gran cantidad de grupos $-\text{OH}$, la presencia de anillos y los enlaces $-\text{CH}$ ya mencionados [95] que coinciden con los grupos identificados en el espectro.

3.1.3 Análisis Termogravimétrico TGA

El análisis termogravimétrico (TGA) se puede considerar como un proceso de pirólisis ya que se realiza en atmósfera de nitrógeno. En la figura 3.4 y 3.5 se muestran los termogramas de TGA y DTGA de las muestras cruda (MC) y libre de extraíbles (MSE) de los residuos de *Agave cupreata*.

En los termogramas TGA (Figuras 3.4a y 3.5a) se observan tres zonas de pérdida de peso: la primera zona de pérdida de peso corresponde a la pérdida de humedad y ocurre en el intervalo de 50 a 150°C, con una pérdida de peso del orden de 1.15-2.5%, en la segunda zona se presenta una pérdida de peso de hasta el 60% en la zona de 250 a 400 °C y corresponde a la descomposición de los extraíbles, hemicelulosa y la descomposición inicial de la celulosa [49]. La pérdida de compuestos volátiles ocurre en la segunda región de pérdida de peso debido a la ruptura térmica de los enlaces débiles en la estructura polimérica de los principales componentes de la biomasa y la formación de enlaces más fuertes y estables [96]; la tercera pérdida de peso en la zona de 400 a 550°C con una pérdida de peso del 13.8-21.6 %, se atribuye a la descomposición final de la celulosa y la descomposición de la lignina [97, 98]. Las similitudes entre los termogramas de TGA indican que la forma en que se pierde de peso debido a la pérdida de volátiles, es independiente de la velocidad de calentamiento [99] aunque se observa que a mayores temperaturas la pérdida de volátiles se inicia a temperaturas más altas.

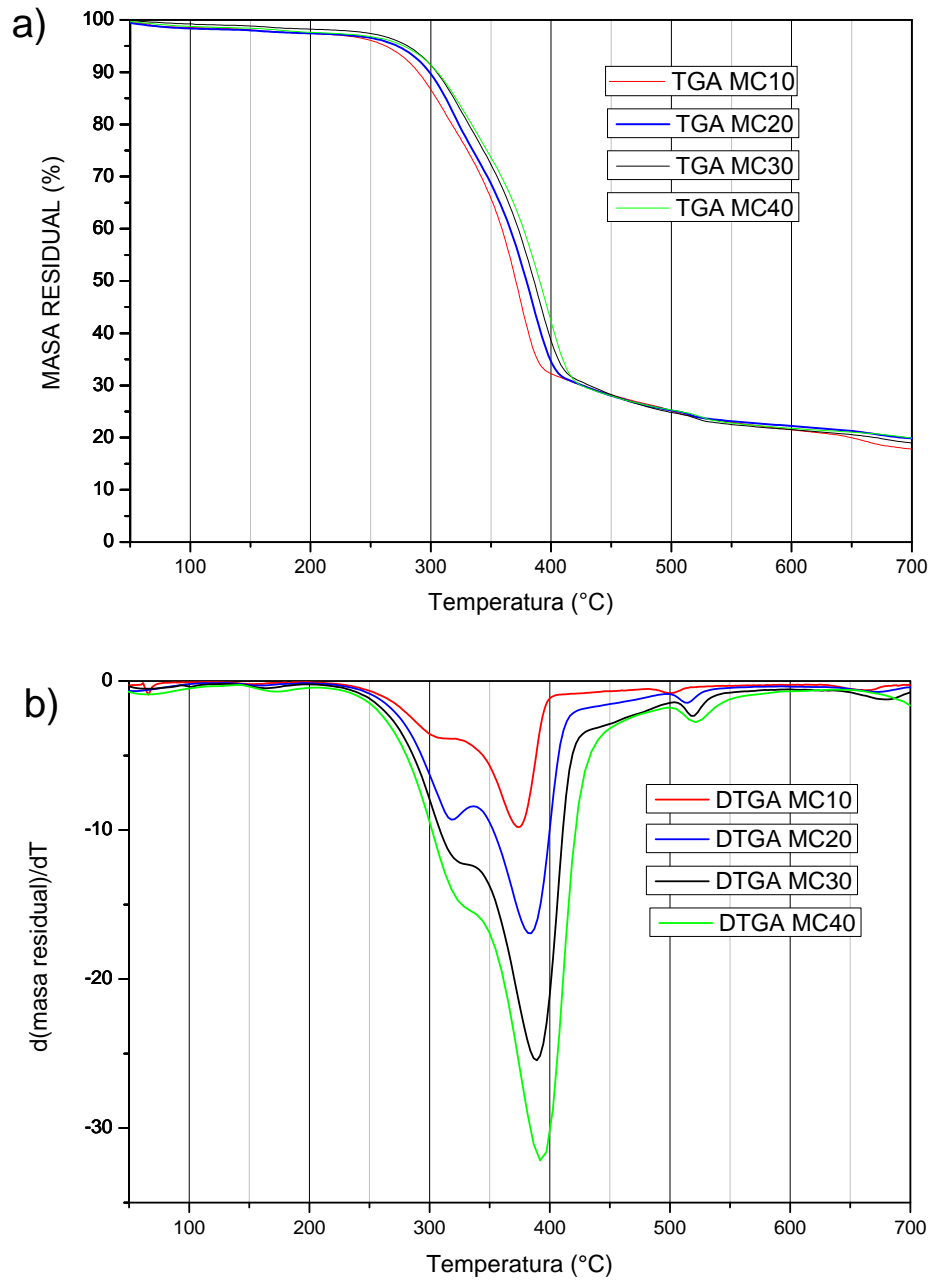


Figura 3.4. Termogramas de TGA (a) y DTGA (b) del Bagazo de agave crudo; obtenidos a diferentes rampas de calentamiento: 10 °C/min (rojo), 20 °C/min (azul), 30 °C/min (negro), 40 °C/min (verde).

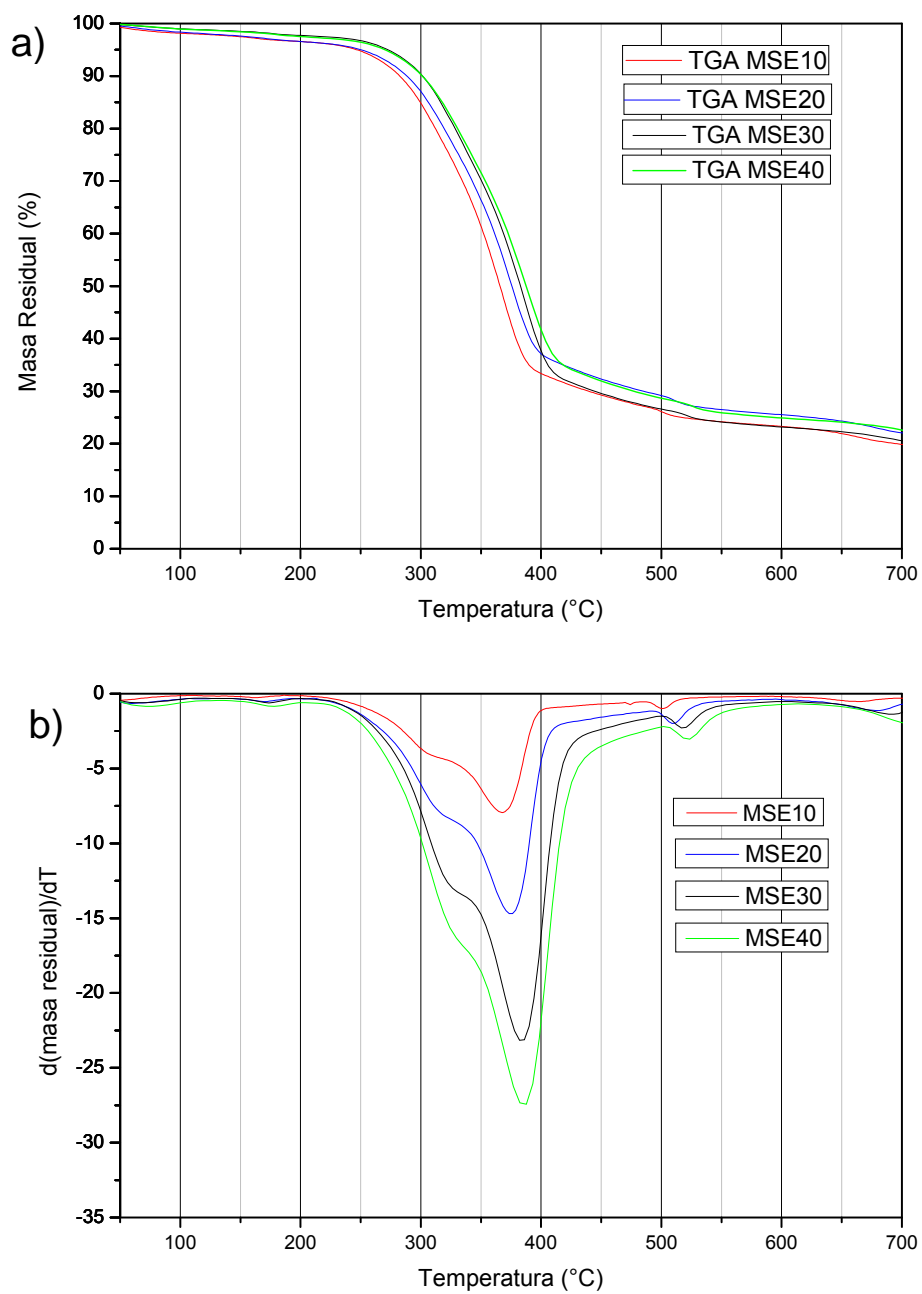


Figura 3.5. Termogramas de TGA (a) y DTGA (b) del Bagazo de agave libre de extraíbles; obtenidos a diferentes rampas de calentamiento: 10 °C/min (rojo), 20 °C/min (azul), 30 °C/min (negro), 40 °C/min (verde).

El efecto del contenido de extraíbles se observa en la masa residual que corresponde al carbón residual, en la muestra cruda es del orden de 19.58% a 21.63%, mientras que en la muestra sin extraíbles es del orden de 17.76% a 19.9% (Tabla 3.2), esta diferencia se debe a que los extraíbles son más volátiles con respecto a los materiales estructurales, por se pierden en la primera zona, y la energía proporcionada al sistema se utiliza para volatilizar estos compuestos y se tiene menor energía para la ruptura térmica inicial de los componentes estructurales, lo que favorece una mayor cantidad de masa residual.

Tabla 3.2 Porcentajes de pérdida de masa durante la descomposición térmica del bagazo de agave.

Rampas de Calentamiento [°C/min]	Muestra	% de masa pérdida				TD máx. (°C)
		Primera Zona (50-150°C)	Segunda Zona (150-400 °C)	Tercera Zona (400-700 °C)	Masa Residual ⁷⁰ 0 °C	
10	MC	2.52	64.16	13.74	19.58	370.2
	MSE	1.93	65.88	14.43	17.76	376.6
20	MC	2.40	60.55	15.42	21.63	375.5
	MSE	2.01	63.72	14.72	19.55	384.5
30	MC	1.53	60.49	17.42	20.57	384.3
	MSE	1.15	60.25	19.90	18.70	376
40	MC	1.42	58.20	19.69	20.69	386.6
	MSE	1.61	53.94	24.55	19.90	392

Los cambios más notorios se observan en las curvas de DTGA (Figuras 3.4b y 3.5b), donde las temperaturas a las que ocurre la máxima velocidad de pérdida de peso corresponde a la posición de los picos en las curvas de DTGA [96]. Estos picos se desplazan a temperaturas más altas al incrementar la rampa de calentamiento. También se aprecia una mayor intensidad de los picos debido al aumento de la rampa de calentamiento, esto indica que a mayores rampas de calentamiento la descomposición es más homogénea [96]. El pico principal se presenta entre los 368 y los 393 °C acompañado de un “hombro” que se presenta entre los 300 y 340°C, esto como

consecuencia de la pérdida de materia volátil, que se origina de la descomposición y/o volatilización térmica de los extraíbles, de la descomposición térmica de la hemicelulosa y la descomposición térmica parcial de la celulosa y de la lignina (98, 99). El segundo pico se encuentra en el rango de los 500 y 526 °C para las diferentes rampas de calentamiento, este se debe a la combustión de la lignina restante y carbón elemental [100, 101, 102]. El desplazamiento de la temperatura de los picos, a medida que aumenta la velocidad de calentamiento, se atribuye a que a velocidades de calentamiento mayores se tiene un retraso en el calor transferido hacia las partículas y por lo tanto se retrasa la combustión de materia volátil y carbón elemental [103]. La mayor intensidad del primer pico con relación al segundo y al hombro se atribuye a la estructura cristalina de la celulosa en el bagazo [104, 105]. La remoción de extraíbles permite observar mejor la zona de descomposición de la hemicelulosa, la cual se aprecia como un pico cuando la rampa de calentamiento fue de 20°C/min. La tabla 3.3 muestra las temperaturas en las que se localizan los picos para las rampas de calentamiento seleccionadas, en la que no se aprecia un efecto significativo del contenido de extraíbles con respecto a las temperaturas de descomposición máxima.

Tabla 3.3 Localización de los picos de los termogramas DTGA.

	Velocidad de Calentamiento (°C/min)			
Muestra	10	20	30	40
MC	Temperatura (°C)			
1er pico	367	382	389	393
2do pico	500	517	520	526
MSE	Temperatura (°C)			
1er pico	368	377	380	385
2do pico	502	511	519	522

Debido a que los ensayos se realizan en atmosfera de nitrógeno y con ausencia de oxígeno, el proceso es semejante al proceso de pirólisis en pequeña escala, aunque no se pudieron recuperar los productos líquidos y gaseosos; sin embargo, puede servir como referencia inicial del proceso de descomposición térmica de la biomasa que se realizará en la pirólisis.

3.2 Pirólisis del Bagazo de Agave

Para las pruebas de pirólisis se utilizó el bagazo crudo, esto es, sin tratamiento previo. Se estudió el efecto la temperatura y rampa de calentamiento, del tamaño de partícula y el tiempo de residencia sobre los rendimientos de carbón, bioaceite y gases no condensables. Se realizaron un total de 14 pruebas por triplicado que cubren los análisis antes mencionados. Los resultados se muestran en la tabla 3.4.

3.2.1 Efecto de la temperatura y rampa de calentamiento

Se puede observar que los rendimientos de bioaceite presentan ligeras variaciones en función de las variables estudiadas. Así, se observa que para una misma rampa de calentamiento y tiempo de residencia, se observa un aumento en rendimiento de bioaceite y una disminución del rendimiento de carbón al incrementarse la temperatura de pirólisis. El rendimiento más alto de bioaceite (45.2 %) y más bajo de carbón (24.6%), se obtuvieron a una temperatura de pirólisis de 550 °C y rampa de calentamiento de 30 °C/min. Por lado, el mayor rendimiento de carbón se obtuvo a las más bajas temperaturas de pirólisis independientemente de la rampa de calentamiento. El rendimiento del gas de síntesis o syngas, ligado principalmente al contenido de hemicelulosa, se obtuvo en porcentajes mayores del 30% para cualquiera de las condiciones dadas. Un mayor contenido de celulosa en la biomasa favorece un mayor rendimiento de gases condensables; sin embargo, el mayor rendimiento de bioaceite a mayor temperatura de pirólisis se puede deber a descomposición térmica de la lignina y de los oligómeros de azúcar anhidro de la biomasa, en componentes condensables como bioaceite a temperaturas mayores de los 500°C [106, 19], tal y como se observó de los resultados de TGA. Así mismo, a bajas temperaturas la descomposición térmica de los componentes de la biomasa es más lenta y se favorece la formación de una capa de carbón que reduce la transferencia de calor hacia el interior de las partículas y retrasa su descomposición; las temperaturas bajas de pirólisis evitan la descomposición completa de la biomasa; sin embargo, los componentes volátiles podrían descomponerse a moléculas demasiado pequeñas para condensarse a bioaceite a temperaturas mayores de 500 °C [42]. El mayor rendimiento de bioaceite se obtuvo con condiciones de 550 °C, 30 °C/min y 60 min de tiempo de residencia. Estas condiciones se eligieron para variar los parámetros de: tamaño de partícula y tiempo de residencia.

Tabla 3.4. Rendimiento de los productos de pirólisis de bagazo de agave.

Prueba	Temp. máxima (°C)	Vel. de calentamiento (°C/min)	Rendimiento (% en peso)			Observaciones
			Bioaceite	Carbón	Gas	
1	450	10	35.42 ± 2.2	30.1 ± 3.1	34.48 ± 2.1	60 min. residencia
2	500	10	37.55 ± 6	29 ± 5.6	33.4 ± 7.5	60 min. residencia
3	550	10	37.1 ± 7.8	27.09 ± 1	35.8 ± 7.7	60 min. residencia
4	450	20	38.11 ± 3.6	26.58 ± 2.8	35.32 ± 2.3	60 min. residencia
5	500	20	42.49 ± 1.4	26.49 ± 2.8	31.02 ± 3.1	60 min. residencia
6	550	20	38 ± 6.9	28.32 ± 2	33.69 ± 6.5	60 min. residencia
7	450	30	34.3 ± 6	30.53 ± 3.7	35.17 ± 5.6	60 min. residencia
8	500	30	39.56 ± 5.3	26.4 ± 1.8	34.03 ± 5.6	60 min. residencia
9	550	30	45.22 ± 1.5	24.61 ± 1.3	30.17 ± 1.5	60 min. residencia
10	550	30	42.24 ± 1.8	24.47 ± 2.3	33.29 ± 3.2	Dp>0.42 mm; 60 min. residencia
11	550	30	28.77 ± 5.7	37.11 ± 2.4	34.12 ± 3	Dp<0.250 mm; 60 min. residencia
12	550	30	40.05 ± 3.9	28.36 ± 2.1	31.6 ± 3.4	60 min en TD máx.
13	550	30	44.72 ± 0.4	24.8 ± 0.6	30.48 ± 2.8	30 min. residencia
14	550	30	44.58 ± 0.7	25.8 ± 0.21	29.62 ± 6	0 min residencia

3.2.2 Efecto del Tamaño de Partícula

En la Figura 3.6 se muestran los diferentes tamaños de partícula utilizados y su producto en carbón respectivo, en donde se puede apreciar que se mantiene la forma de las partículas, indicando que la descomposición térmica ocurre de la superficie hacia el interior de las mismas [107]. En la tabla 3.4 se muestran los rendimientos obtenidos al variar el tamaño de partícula. Se puede observar que con respecto al tamaño de partícula, el rendimiento de bioaceite disminuye drásticamente en un 63.6% en relación al mayor rendimiento, cuando se usaron las partículas más pequeñas ($D_p < 0.250$ mm) en comparación con el obtenido cuando se usaron los otros tamaños de partícula ($0.25 < D_p < 0.42$ mm, $D_p > 0.42$ mm), lo que puede deberse a una mayor rapidez de degradación térmica de los componentes volátiles condensables que conforman el bioaceite ya que éstos se descomponen más rápido debido a una mayor área superficial de las partículas y una mejor transferencia de calor. Sin embargo, esto también resulta en una mayor rapidez de la formación de la capa de carbón que disminuye la rapidez de degradación térmica del interior de la partícula e incrementa el contenido de masa residual (o carbón) [107]. El mayor rendimiento del syngas y de carbón cuando se pirolizaron las partículas más pequeñas, corrobora estas suposiciones.

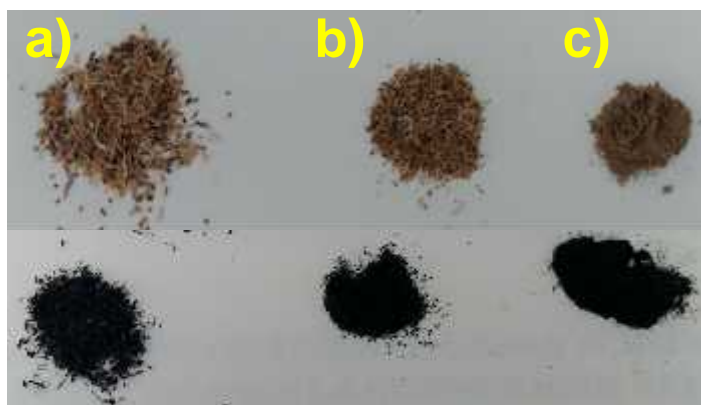


Figura 3.6. Diferentes tamaños de partícula utilizados para la reacción de pirólisis. A) $D_p > 0.42$ mm; B) $0.25 < D_p < 0.42$ mm; C) $D_p < 0.250$ mm

3.2.3 Efecto del Tiempo de Residencia

Al variar los tiempos de residencia se obtuvieron los siguientes resultados (Tabla 3.4): Para 0 minutos, esto es, cuando se alcanzó la temperatura de trabajo, se obtuvo un

rendimiento de bioaceite de 44.58%, para 30 minutos de 44.72% y para 60 minutos de 45.22%. Si bien el rendimiento de bioaceite aumenta conforme aumenta el tiempo de residencia, esta diferencia no es significativa al variar el tiempo de residencia en la temperatura máxima. Este comportamiento podría indicar que no es necesario el consumo de mayor energía para tener el mismo rendimiento de bioaceite.

Conforme a los resultados obtenidos, se puede observar que el mayor rendimiento se obtuvo a la temperatura de 550°C, con una rampa de calentamiento de 30°C/min y un tiempo de residencia de 30 minutos, mientras que el menor rendimiento se obtuvo con un tamaño de partícula de $D_p < 0.250$ mm, una rampa de calentamiento de 30°C/min y un tiempo de residencia de 60 minutos, esto debido a la menor área superficial disponible que favoreció la formación de carbón y gases de síntesis [107]. En cuanto al rendimiento de carbón, las condiciones que favorecieron su formación fueron a una temperatura de 550°C, una rampa de calentamiento de 30°C/min y un tiempo de residencia de 60 minutos con un tamaño de partícula de $D_p < 0.250$ mm, mientras que las condiciones que favorecieron la formación de gases de síntesis fueron una temperatura de 550°C, una rampa de calentamiento de 10°C/min y un tiempo de residencia de 60 minutos; se ha encontrado que una disminución en la velocidad de calentamiento y un tiempo de residencia prolongado conlleva a una residencia de vapor prolongado en la región de reacción, lo que induce a reacciones secundarias más severas, descomponiendo el sólido y llevando a la formación de gas de síntesis [108].

3.3 Caracterización de los Productos de la Pirólisis

Del total de pruebas realizadas con parámetros diferentes (ver tabla 3.4) se eligieron tres condiciones diferentes para evaluar las características de sus productos. Se eligió la prueba M9 la cual dio un mayor rendimiento de bioaceite, la prueba M10, la segunda con mejor rendimiento de bioaceite con un tamaño de partícula $D_p > 0.42$ mm y la prueba M14, la cual tiene un tiempo de residencia de 0 minutos, sin variar significativamente el rendimiento de bioaceite.

3.3.1 Caracterización Física del Bioaceite

El color de los bioaceites fue café oscuro con un olor intenso a ahumado. En la tabla 3.5 se muestran los valores promedio de algunas propiedades físicas de los bioaceites. Se

obtuvieron densidades de 992 kg/m³ y de 982 kg/m³ para las muestras M9 y M10 respectivamente, mientras que la muestra M14 una densidad de 1028 kg/m³. Esta última es muy semejante a los valores de densidades reportadas para los bioaceites obtenidos de otras fuentes de biomasa (cáscara de *jatropha curcas* con una densidad de 1010 kg/m³ [109], aserrín de pino con 1070 kg/m³ y cáscara de trigo con 1060 kg/m³ [110]). La mayor densidad de la muestra M14 se puede deber a una mayor cantidad de agua en el bioaceite, ya que al obtenerse de partículas grandes (Dp>0.42mm), éstas retienen mayor humedad que se condensa junto con los compuestos volátiles condensables. Las densidades obtenidas son mayores a las reportadas para la gasolina y el diésel con valores de 723 y 838 kg/m³, respectivamente [111]. El valor de la densidad en los bioaceites es importante debido a que estos se prevén como una alternativa para su uso como combustibles líquidos en motores de combustión interna [112]. Los bioaceites obtenidos tienen un pH ácido que varió de 1.89 para la muestra M14 hasta un pH de 2.07 para la muestra M10; los bioaceites obtenidos en este trabajo, fueron más ácidos que el bioaceite de cáscara de arroz (pH =2.8) y el diésel (pH= 4.6) [113]. En general los combustibles líquidos presentan un pH ácido por la presencia de ácidos carboxílicos [114], siendo necesario realizar pruebas para verificar los efectos del bioaceite en motores de combustión interna. Respecto a la viscosidad de los bioaceites se obtuvieron valores de viscosidad en el rango de 2.0 a 2.2 cST, similares a los reportados para el bioaceite obtenido del sorgo dulce de 2.48 cST [115] y 1.8 para la cáscara de palma [116].

Tabla 3.5. Caracterización física del bioaceite.

Muestra	Parámetros fisicoquímicos		
	pH	Densidad (kg/m ³)	Viscosidad (cST)
M9	1.95	992	2.0
M10	2.07	982	2.2
M14	1.89	1028	2.1

3.3.2 Caracterización por FTIR del Bioaceite

En la figura 3.7 se observa que los espectros FTIR de las muestras seleccionadas de bioaceite fueron muy similares. En los espectros se observa un pico ancho en el intervalo de 3050-3600 cm⁻¹, característico de las vibraciones –OH, indicando la posible presencia

de alcoholes y fenoles, ácidos carboxílicos y agua en el bioaceite [114]. En el intervalo de $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ se observan los picos atribuidos al movimiento de estiramiento del enlace C-H, indicando la presencia de alcanos, lo que se confirma con los picos que aparecen en el intervalo de $1300-1400\text{ cm}^{-1}$ debido a las vibraciones de deformación del enlace C-H. El pico entre $1640-1780\text{ cm}^{-1}$, es debido a las vibraciones de estiramiento del grupo carbonilo (C=O) indicando la probable existencia de ésteres, cetonas, aldehídos y confirman además la presencia de ácidos carboxílicos. El pico a 1600 cm^{-1} , corresponde al estiramiento del enlace C=C indicando la posible existencia de grupos alquenos y compuestos aromáticos. Los picos a 1050 y 1100 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de deformación de los enlaces -OH de alcoholes primarios, secundarios y terciarios, además están presentes las vibraciones de estiramiento del enlace C-O por la presencia de ésteres y éteres.

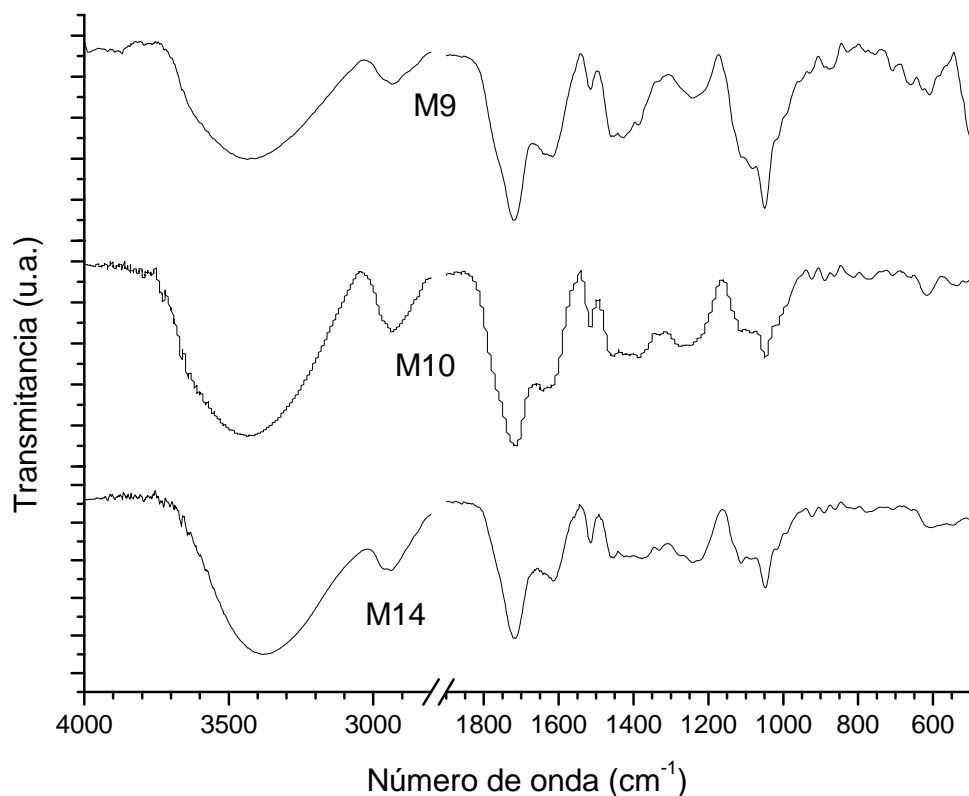


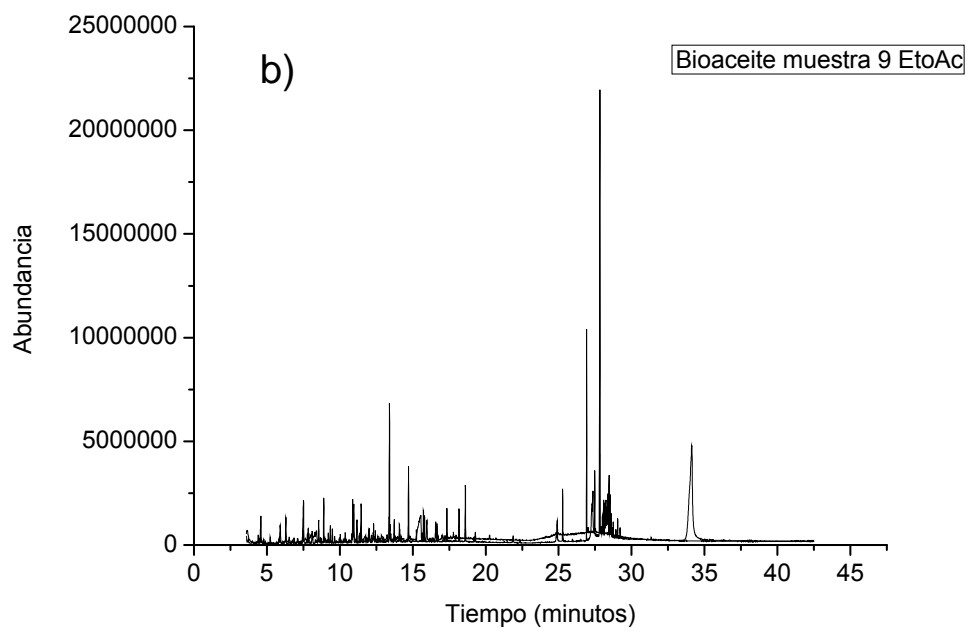
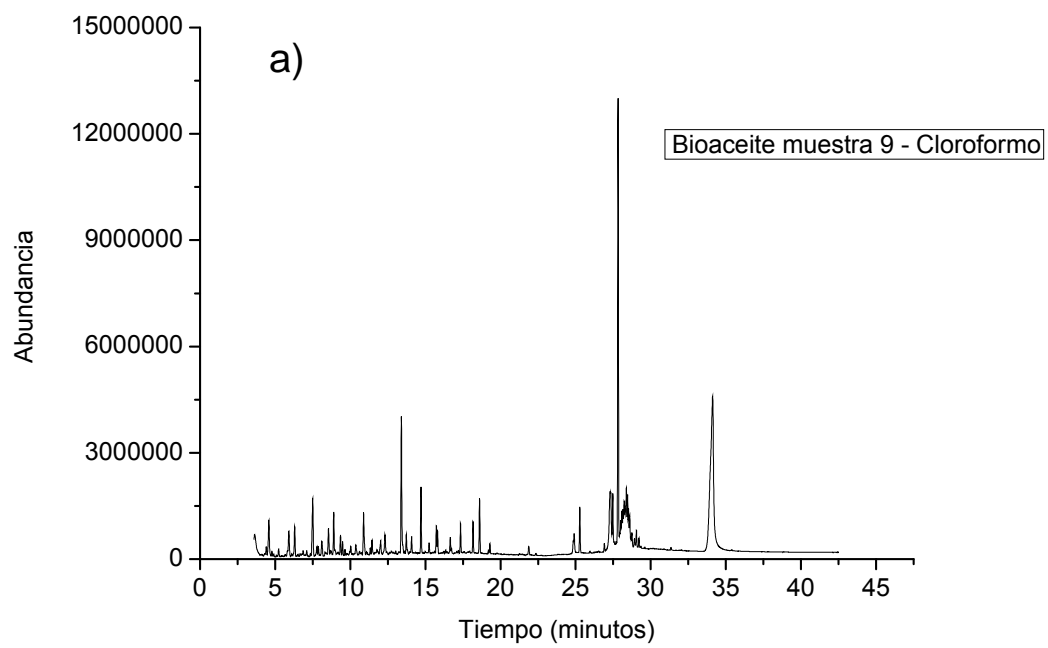
Figura 3.7. Espectros FT-IR de los bioaceites de las muestras seleccionadas de la pirólisis del bagazo de agave. M9: 550°C , $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 60min en $T_{\text{máx}}$. M10: 550°C , $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 60 min en $T_{\text{máx}}$, $D_p > 0.42\text{ mm}$. M14: 550°C , $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 0 min en $T_{\text{máx}}$.

Los espectros FTIR de los bioaceites son muy similares en relación a la posición de los picos, sin embargo se observan diferencias cualitativas en cuanto a la intensidad de los mismos, lo que indica que se tienen variaciones en la concentración de los compuestos presentes en dichos bioaceites.

3.3.3 Determinación de Compuestos del Bioaceite mediante CG-EM

En la figura 3.8 se muestran los cromatogramas de gases de las fracciones obtenidas con cloroformo, acetato de etilo y metanol para la muestra M9 (los cromatogramas para las muestras M10 y M14 se incluyen en el anexo 1); mientras que en las tablas 3.6-3.8 se muestran los porcentajes (con base al área total de los picos) de los compuestos principales separados en el cromatógrafo (picos a diferentes tiempos de retención) e identificados, automáticamente por el equipo, a partir de los patrones de fragmentación obtenidos en el detector másico. Los compuestos presentes en los bioaceites dependen en gran medida de la descomposición térmica de los compuestos mayoritarios encontrados en la biomasa original [117]. Los componentes principales en los bioaceites fueron compuestos oxigenados como el fenol, 2,6-dimetoxifenol o el ácido hexdecanoico, esto debido principalmente a la ruptura de los enlaces C-O y C-C de las cadenas de lignofenoles (productos intermediarios de la lignina) [118]. Fabbri et al. [119] reportó que los derivados del benceno se originan principalmente de la descomposición de la fracción de carbón de las biomásas.

Se puede observar una gran cantidad de compuestos presentes en el bioaceite, los que se generan de la descomposición térmica de los componentes del bagazo de agave como son la celulosa, la hemicelulosa, la lignina y extraíbles. Las fracciones de bioaceite extraídas con cloroformo y acetato de etilo fueron las que presentaron mayor cantidad de compuestos, principalmente derivados de la descomposición térmica de la lignina como se puede observar de la gran cantidad de compuestos con anillos aromáticos tales como el Ftalato de diisocilo, fenol, 2,6-dimetoxifenol, el p-cresol, la vainillina (Figura 3.9); los que presentan diversos grupos funcionales como aldehídos, alcoholes, ésteres, etc. [120].



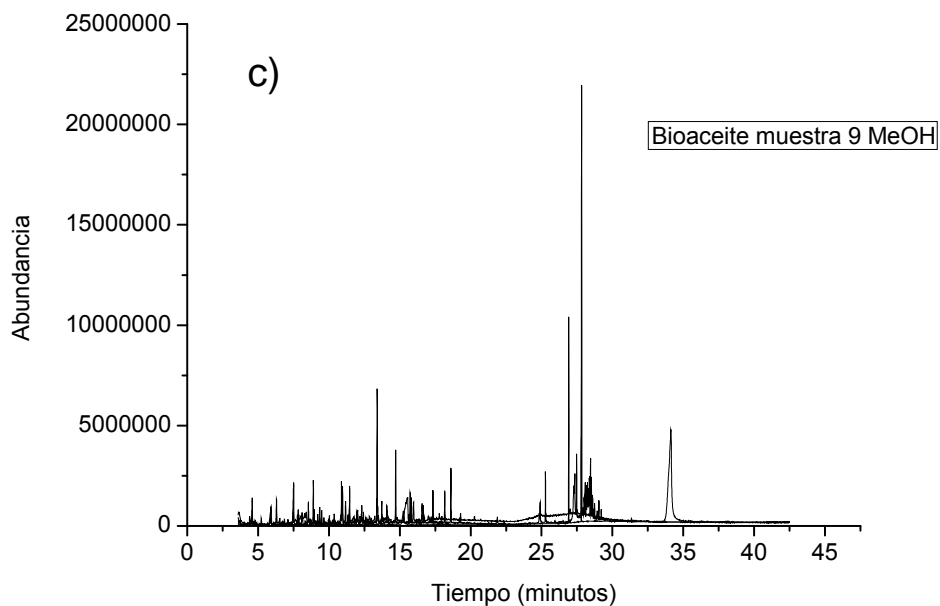


Figura 3.8. Cromatogramas de gases de las fracciones obtenidas con cloroformo (a), acetato de etilo (b) y metanol (c) del bioaceite M9 (condiciones de pirolisis: 550 °C, 30°C/min, 60 min. en $T_{m\acute{a}x}$)

En las fracciones de cloroformo y acetato de etilo están presentes algunos derivados de la celulosa y hemicelulosa como carbonilos oxigenados y grupos hidroxilo, como el hidroxibenzaldehído, ácido acético, y azúcares anhídridas, etc. Aunque no se conoce exactamente el mecanismo de descomposición de la celulosa, es posible obtener buenos rendimientos de azúcares y/o azúcares anhídridos [121]. La fracción extraída con metanol muestra un color más oscuro que las fracciones extraídas con cloroformo y acetato de etilo, lo que indica un carácter más polar, debido a la cantidad de grupos -OH de los compuestos presentes en esta fracción extraída del bioaceite, ya que éstos grupos son susceptibles de oxidación. Sin embargo, a través de CG-EM se pudieron identificar pocos compuestos presentes, entre ellos y el de mayor área debajo de la curva para todos los casos es la D-Alosa, un azúcar difícil de encontrar en estado natural y que ha sido estudiada por tener efectos inmuno-supresivos y tener un efecto protector contra daño al hígado en animales [122]. Además de la D-Alosa, se encontraron ácidos grasos

incluyendo ácidos dodecanoico, hexanodioico y octadecanoico, tal como lo reporta Demirbas [59].

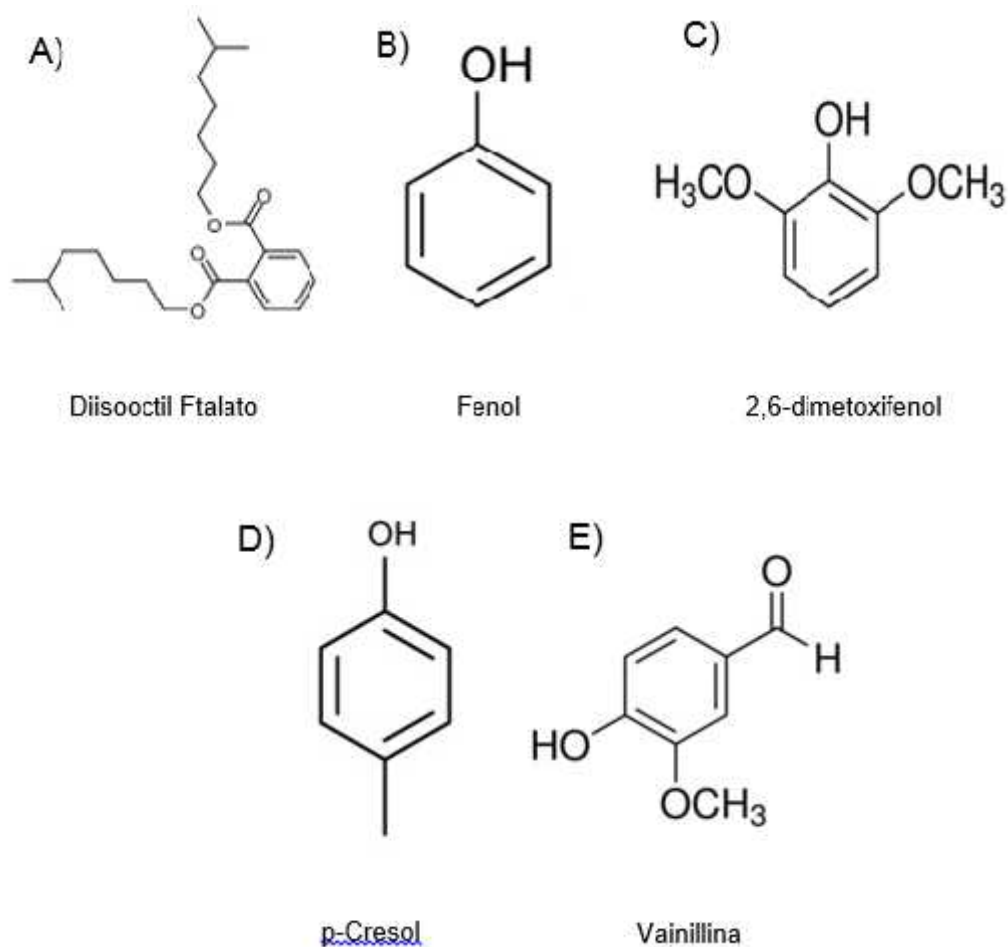


Figura 3.9. Algunos compuestos derivados de la descomposición térmica de la lignina; A) Diisooctil Ftalato [123], B) Fenol [124], C) 2,6-dimetoxifenol [125], D) p-Cresol [126], E) Vainillina [127].

Las diferencias en la distribución y contenido de los productos obtenidos se debe a que cuando un biopolímero de cadenas largas se descompone por acción de la temperatura, las cadenas se rompen para liberar compuestos de bajo peso molecular incluyendo monómeros, dímeros, trímeros, oligómeros y algunos otros compuestos dependiendo de las condiciones de reacción y de su estructura. Además, durante el proceso de pirolisis,

ocurren varios procesos tales como la transposición de C,H o la ruptura del enlace C-C, que también favorecen la formación de compuestos volátiles [128].

Tabla 3.6 Compuestos Identificados en el bioaceite obtenido de la muestra 9 en el Cromatógrafo de Gases

Muestra 9 (550°C, 30°C/min, 60 min en T_{máx})			
Fracción Cloroformo			
#Compuesto Identificado	Tiempo de retención (min)	Nombre	% del área total
1	4.587	2(5H)-Furanona	3.19
2	5.911	3-metil-2-ciclopentanona	1.95
3	6.3	Fenol	1.9
4	7.51	2-hidroxi-3-metil-2-ciclopentanona	4.72
5	8.103	2-metilfenol	0.896
6	8.546	p-Cresol	2.02
7	8.899	2-metoxifenol	2.43
8	9.348	Maltol	1.38
9	9.492	3-etil-2-hidroxi-2-ciclopentanona	0.82
10	10.887	Creosol	2.5
11	13.403	2,6-dimetoxifenol	7.72
12	13.726	2-metil-3-hidroxy-2,2,4-trimetilpentil éster	1.07
13	14.079	Vainillina	1
14	14.708	3,5-Dimetoxi-4-hidroxitolueno	3.52
15	15.81	4-hidroxi-3-metoxifenil-2-Propanona	1.24
16	16.654	Fenol, 2,6-dimetoxi-4-(2-propenil)-	0.88
17	17.337	Benzaldehido, 4-hidroxi-3,5-dimetoxi-	1.61
18	18.169	Etanona, 1-(4-hidroxi-3,5-dimethoxifenil)-	1.81
19	24.907	Ácido Octadecanoico	1.2
20	25.278	Butil citrato	2.54
21	27.296	Estereato de Cetil	4.56

22	27.829	Diisooctil Ftalato	24.95
Fracción Acetato de Etilo			
#Compuesto Identificado	Tiempo de Retención (min)	Nombre	% del Área Total
1	5.893	2-Furancarboxaldehído, 5-metil-	1.4
2	7.48	3-Metilciclopentano-1,2-diona	1.94
3	8.893	Fenol, 2-metoxi-	0.81
4	9.36	Maltol	0.66
5	10.36	2,3-Dihidroxibenzaldehído	0.58
6	10.881	Creosol	0.83
7	10.959	Catecol	7.9
8	11.175	1,4:3,6-Dianhidro-.alfa.-d-glucopiranososa	3.37
9	11.462	5-Hidroximetilfurfural	5.27
10	11.977	1,2-Benzenodiol, 3-metil-	1.01
11	12.025	1,2-Benzenediol, 3-metoxi-	1.36
12	12.187	Hidroquinona	1.4
13	12.432	1,2-Benzenodiol, 4-metil-	1.1
14	13.241	Orcinol	0.933
15	13.385	Fenol, 2,6-dimetoxi-	2.58
16	13.726	Ácido Propanoico, 2-metil-, 3-hidrox-2,2,4-trimethylpentil éster	0.84
17	14.702	3,5-Dimetoxi-4-hidroxitolueno	1.5
18	15.421	D-Allosa	8.4
19	17.211	Benzenopropanol, 4-hidroxi-3-metoxi-	0.53
20	17.337	Benzaldehido, 4-hidroxi-3,5-dimetoxi-	0.66
21	18.17	Etanona, 1-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil)-	0.57
22	24.907	Ácido Octadecanoico	1.66
23	26.919	Ácido Hexanodioico, bis(2-etilhexil) éster	16.96
24	27.805	Ácido Ftalico, di(2-propilpentil) éster	6.6
Fracción Metanol			

#Compuesto Identificado	Tiempo de retención (min)	Nombre	% del área total
1	5.899	Etanol, 2,2'-oxibis-	25.72
2	15.289	D-Alosa	38.02
3	15.63	Ácido Dodecanoico, metil éster	3.07
4	17.966	Metil tetradecanoato	1.67
5	26.913	Ácido Hexanodioico, bis(2-etilhexil) éster	4.41
6	27.805	Ácido Ftalico, di(2-propilpentil) éster	4.76

Tabla 3.7 Compuestos Identificados en el Bioaceite obtenido de la muestra 10 en el Cromatógrafo de Gases

Muestra 10 (550°C, 30°C/min, 60 min en T_{máx}, Dp>.42mm)			
Fracción Cloroformo			
#Compuesto Identificado	Tiempo de retención (min)	Nombre	% del área total
1	4.414	2-Ciclopentano, 2-metil-	1.55
2	4.515	Etanone, 1-(2-furanil)-	0.73
3	4.599	2(5H)-Furanona	4.51
4	4.905	2,5-Hexanodiono	0.33
5	5.917	2-Ciclopentano, 3-methyl-	2.88
6	6.306	Fenol	2.86
7	7.516	2-Ciclopenteno-1-uno, 2-hidroxi-3-metil-	7.45
8	7.773	2-Ciclopenteno-1-uno, 2,3-dimetil-	0.82
9	8.103	Fenol, 2-metil-	1.29
10	8.552	p-Cresol	3.26
11	8.743	Furil hidroximetil cetona	0.39
12	8.899	Fenol, 2-metoxi-	3.65
13	9.348	Maltol	2.07

14	9.492	2-Ciclopenteno-1-uno, 3-etil-2-hidroxi-	2.04
15	10.031	Fenol, 2,4-dimetil-	0.86
16	10.408	Fenol, 3-etil-	0.43
17	10.636	2-Metoxi-6-metilfenol	0.43
18	10.887	Creosol	3.49
19	11.971	1,2-Benzenodiol, 3-metil-	1
20	12.025	1,2-Benzenodiol, 3-metoxi-	1.99
21	12.313	Fenol, 4-etil-2-metoxi-	1.9
22	12.354	1H-Inden-1-uno, 2,3-dihidro-	0.36
23	13.396	Fenol, 2,6-dimetoxi-	10.72
24	13.498	Fenol, 2-metoxi-3-(2-propenil)-	0.66
25	13.726	Ácido Propanoico, 2-metil-, 3-hidroxi- 2,2,4-trimetilpentil éster	0.73
26	14.079	Vanillina	1.19
27	14.708	3,5-Dimetoxi-4-hidroxitoluene	6.08
28	15.247	Apocinina	0.81
29	15.81	2-Propanona, 1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-	1.55
30	16.654	Fenol, 2,6-dimetoxi-4-(2-propenil)-	1.6
31	17.229	(E)-2,6-Dimetoxi-4-(prop-1-en-1-il)fenol	0.78
32	17.337	Benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy-	2.03
33	17.786	(E)-2,6-Dimetoxi-4-(prop-1-en-1-il)Fenol	0.934
34	18.169	Etanona, 1-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil)-	2.49
35	21.876	3,5-Dimetoxi-4-hidroxicinamaldehído	1.05
36	24.895	Ácido Octadecanoico	0.62
37	28.919	Fenol, 4,4'-metilenebis[2,6-dimethoxy-]	0.76
Fracción Acetato de Etilo			
#Compuesto Identificado	Tiempo de retención (min)	Nombre	% del área total
1	5.336	2,5-Furanodiona, 3-metil-	0.75
2	11.037	Catecol	20.17

3	11.331	1,4:3,6-Dianhidro-.alfa.-d-glucopiranososa	5.06
4	12.043	1,2-Bencenodiol, 3-metil-	1.45
5	12.522	1,2-Bencenodiol, 4-metil-	4.68
6	14.768	trans-Isoeugenol	0.78
7	15.636	Ácido Dodecanoico, metil éster	1.73
8	17.798	(E)-2,6-Dimetoxi-4-(prop-1-en-1-il)fenol	1.8
9	24.919	Ácido Octadecanoico	1.63
10	26.925	Ácido Henanodioico, bis(2-etilhexil) éster	17.42
11	27.805	Ácido Ftalico, di(2-propilpentil) éster	2.31
Fracción Metanol			
#Compuesto Identificado	Tiempo de retención (min)	Nombre	% del área total
1	15.325	D-Alosa	89.02

Tabla 3.8 Compuestos Identificados en el Bioaceite obtenido de la muestra 14 en el Cromatógrafo de Gases

Muestra 14 (550°C, 30°C/min, 0 min en T_{máx})			
Fracción Cloroformo			
#Compuesto Identificado	Tiempo de retención (min)	Nombre	% del área total
1	4.419	2-Ciclopenten-1-ona, 2-metil-	1.36
2	4.521	Etanona, 1-(2-furanil)-	0.61
3	4.677	2(5H)-Furanona	2.72
4	5.947	2-Ciclopenten-1-ona, 3-metil-	2.7
5	6.36	Fenol	2.3
6	6.677	2-Ciclopenten-1-ona, 3,4-dimetil-	0.33
7	7.599	3-Metilciclopentano-1,2-diona	6.21
8	7.797	2-Ciclopenten-1-ona, 2,3-dimetil-	0.66
9	7.917	4-Metil-5H-furan-2-ona	0.67

10	8.132	Fenol, 2-metil-	1
11	8.186	2-Ciclopenten-1-ona, 2-hidroxi-3,4-dimetil-	0.503
12	8.594	p-Cresol	2.05
13	8.923	Fenol, 2-metoxi-	3.02
14	9.258	Fenol, 2,6-dimetil-	0.25
15	9.408	Maltol	1.71
16	9.546	2-Ciclopenten-1-ona, 3-etil-2-hidroxi-	1.04
17	10.061	Fenol, 2,4-dimetil-	0.711
18	10.384	2,3-Dihidroxibenzaldehído	1
19	10.642	Fenol, 2-metoxi-3-metil-	0.47
20	10.905	Creosol	3.14
21	12.061	1,2-Bencenodiol, 3-metoxi-	4.04
22	12.324	Fenol, 4-etil-2-metoxi-	1.8
23	12.378	1H-Inden-1-ona, 2,3-dihidro-	0.33
24	12.474	1,2-Bencenodiol, 4-metil-	0.34
25	12.75	5-Acetoximetil-2-furaldehído	0.59
26	13.438	Fenol, 2,6-dimetoxi-	8.4
27	13.51	Eugenol	0.61
28	14.109	Benzaldehído, 3-hidroxi-4-metoxi-	1.05
29	14.211	trans-Isoeugenol	0.43
30	14.744	3,5-Dimetoxi-4-hidroxitolueno	6.38
31	14.78	trans-Isoeugenol	1.06
32	15.265	Apocynina	1.09
33	15.834	2-Propanona, 1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-	1.22
34	16.666	Fenol, 2,6-dimetoxi-4-(2-propenil)-	1.41
35	17.241	(E)-2,6-Dimetoxi-4-(prop-1-en-1-il)fenol	1.24
36	17.367	Benzaldehído, 4-hidroxi-3,5-dimetoxi-	1.52
37	17.81	(E)-2,6-Dimetoxi-4-(prop-1-en-1-il)fenol	3.03
38	18.193	Etanona, 1-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil)-	1.98
39	21.924	3,5-Dimetoxi-4-hidroxicinamaldehído	0.94
40	26.913	Ácido Hexanodioico, bis(2-etilhexil) éster	0.33

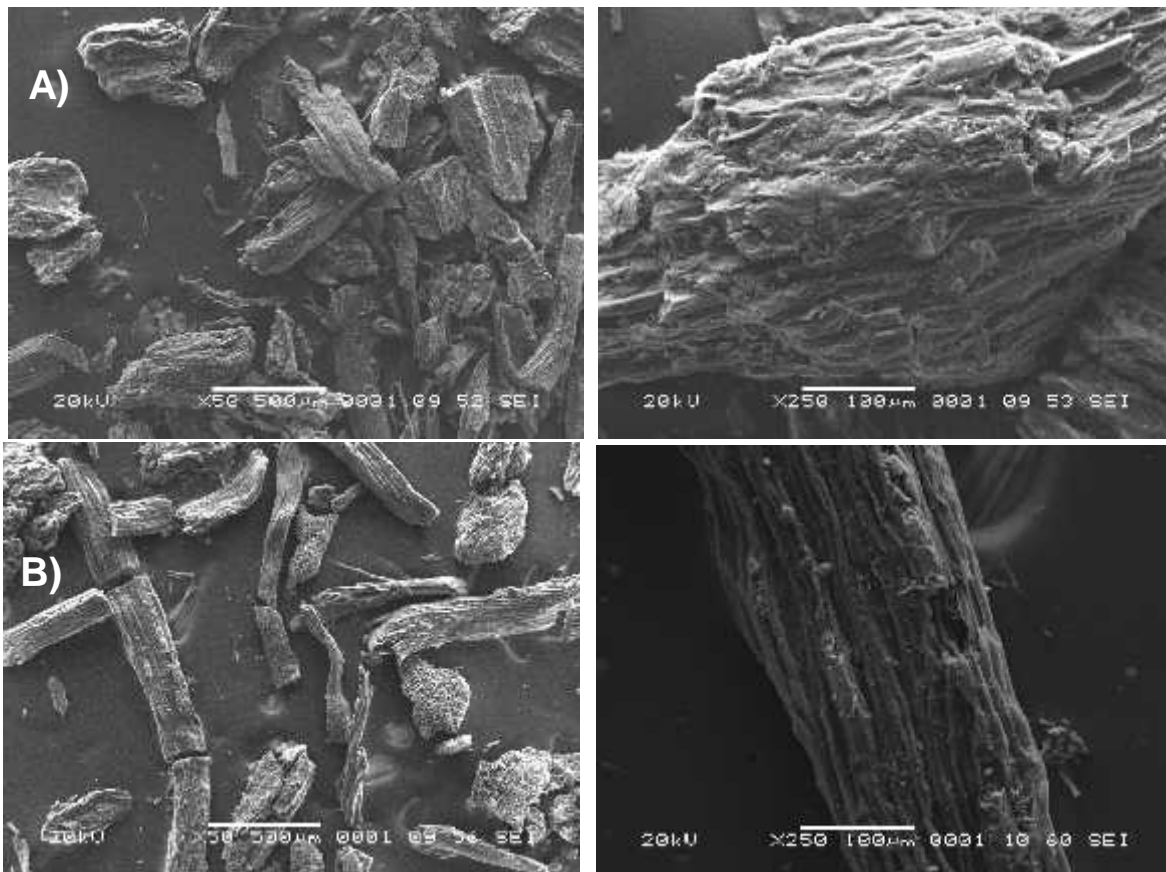
41	27.811	Ácido Ftálico, di(2-propilpentil) éster	2.67
42	28.931	Fenol, 4,4'-metilenebis[2,6-dimetoxi-	0.71
Fracción Acetato de Etilo			
#Compuesto Identificado	Tiempo de retención (min)	Nombre	% del área total
1	5.324	2,5-Furanodiona, 3-metil-	0.92
2	10.989	Catecol	15.73
3	11.247	1,4:3,6-Dianhidro-.alfa.-d-glucopiranososa	5.59
4	11.516	5-Hidroximetilfurfural	2.85
5	12.001	1,2-Bencenodiol, 3-metil-	1.65
6	12.474	1,2-Bencenodiol, 4-metil-	4.49
7	14.762	Fenol, 2-metoxi-4-(1-propenil)-, (Z)-	0.82
8	15.636	Ácido Dodecanoico, metil éster	1.5
9	17.792	(E)-2,6-Dimetoxi-4-(prop-1-en-1-il)fenol	1.45
10	17.972	Metil tetradecanoato	0.82
11	26.919	Ácido Hexanodioico, bis(2-etilhexil) éster	17.14
#Compuesto Identificado	Tiempo de retención (min)	Nombre	% del área total
1	15.457	D-Alosa	62.42
2	15.63	Ácido Dodecanoico, metil éster	3.08
3	26.913	Ácido Hexanodioico, bis(2-etilhexil) éster	3.31
4	27.805	Bis(2-etilhexil) Ftalato	3.09

3.3.4 Morfología del Carbón y Análisis Elemental por EDX

Al igual que con el bioaceite, se tomaron las muestras M9, M10 y M14 como principales para realizar la caracterización del carbón obtenido. Sin embargo, también se estudió la

morfología de las pruebas M1, M2, M5, M7 y M8 con el fin de estudiar los cambios en la estructura debido a las diferentes condiciones de pirólisis utilizadas, ya que estas propiedades determinan su posible uso como un absorbente barato, combustible sólido y como fertilizante de suelos [129].

En la figura 3.10 se muestran las micrografías obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido del biocarbón obtenido después de la pirólisis del bagazo de agave de las muestras seleccionadas. Como se puede observar en las micrografías de SEM, el carbón mantiene la morfología de las fibras o partículas que conforman el bagazo molido de agave; presenta una superficie rugosa y porosa en todos los casos, debido a la pérdida de los componentes volátiles durante la pirólisis. No se observó alguna diferencia significativa en la estructura del carbón debido a las diferentes condiciones del proceso de pirólisis; sin embargo, si se muestra la materia más fraccionada, además de que se reporta en la literatura que el volumen de los microporos incrementa con el aumento de temperatura [130] por lo que a menores temperaturas existe una mejor preservación de la estructura.



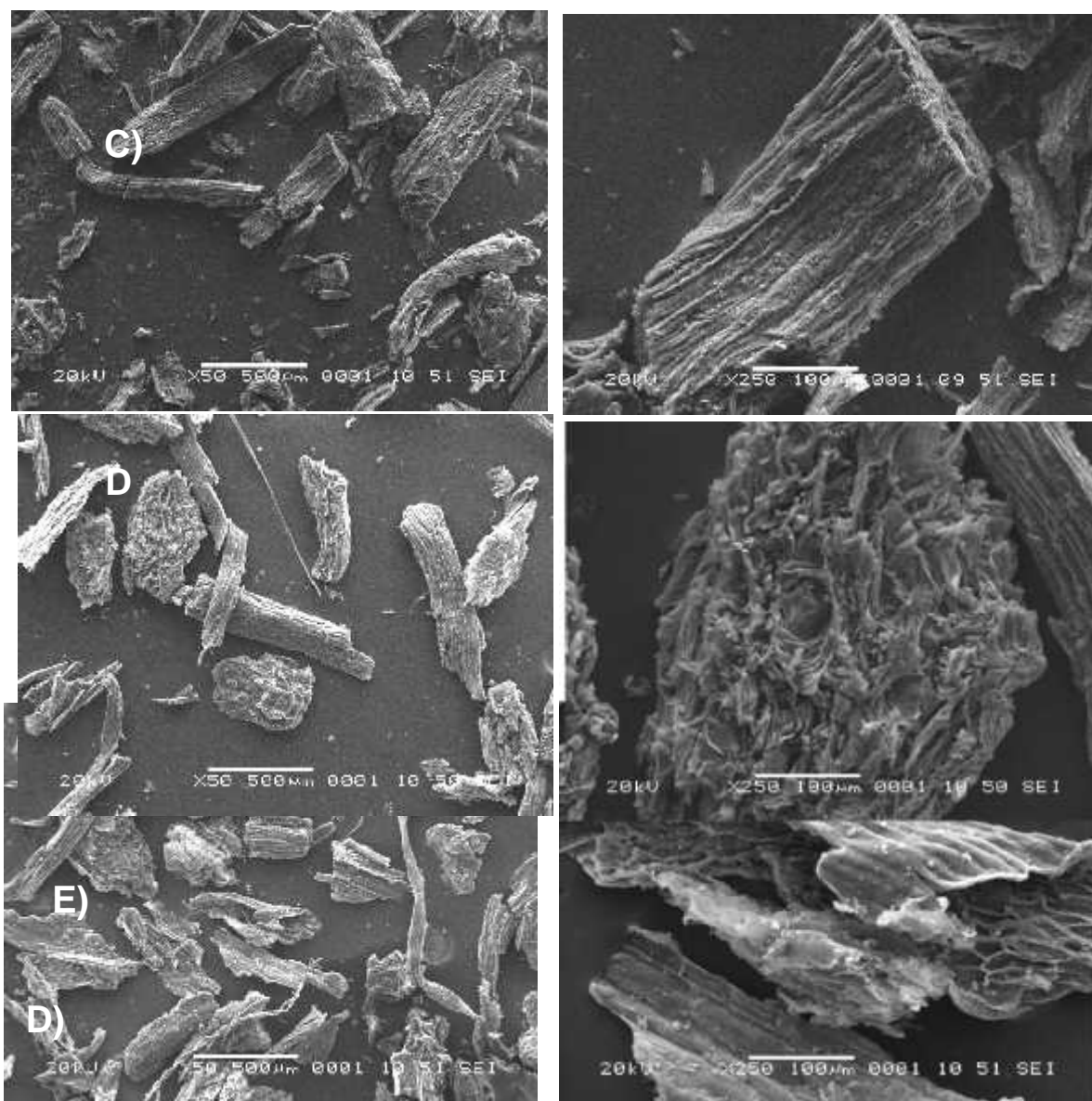


Figura 3.10 Micrografías del MEB de carbonos A) 450 °C y 10 °C/min, B) 500 °C y 10 °C/min, C) 550 °C y 10 °C/min, D) 550 °C y 20°C, E) 550 °C y 30 °C. tr = 60 minutos.

En la figura 3.11 se muestran los espectros de EDX de la superficie de los carbonos obtenidos de la pirólisis de bagazo de agave mientras que en la tabla 3.9 se muestra la composición elemental, obtenida mediante esta técnica, de dichos carbonos. Se puede observar que la superficie del carbón está compuesto principalmente de carbono y oxígeno con valores de 74.4-77.8% y 18.7-28.9% en peso, respectivamente. El alto

contenido de oxígeno indica la presencia de grupos oxigenados tales como grupos OH y COOH. Un incremento en la temperatura de pirólisis resulta en un menor contenido de carbón, lo que indica una mayor pérdida de compuestos volátiles oxigenados [131]

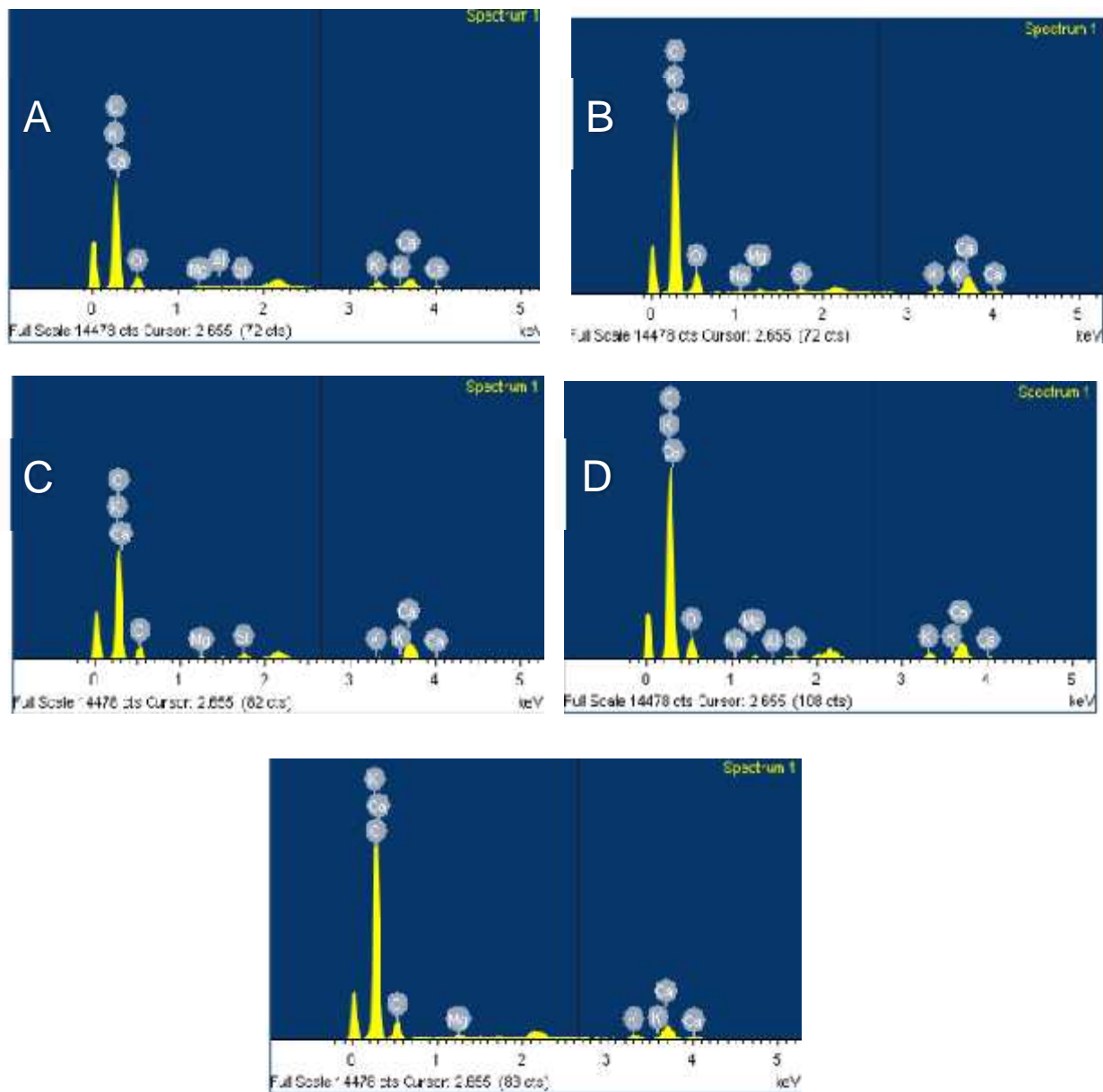


Figura 3.11 Espectros EDX del biocarbón obtenido del proceso de pirólisis de bagazo de agave. A) 450°C y 10°C/min, B) 500°C y 10°C/min, C) 550°C y 10°C/min D) 550°C y 20°C/min, E) 550°C y 30°C/min. tr = 60 minutos.

Con respecto a la rampa de calentamiento, no se observó efecto sobre el contenido de carbón. También se detectaron minerales como magnesio, potasio y calcio. Entre estos destaca el calcio con porcentajes en peso del 1.41 al 4.46%. Esto debido a que la familia de las agaváceas genera como producto del metabolismo celular cristales de oxalato de calcio y que resultan de la acumulación intracelular de calcio [90], el cual permanece como minerales de calcio después del proceso de pirólisis.

Tabla 3.9 Análisis elemental del carbón por EDX de las muestras seleccionadas.

Elemento	Carbón	Carbón	Carbón	Carbón	Carbón
	450-10-60	500-10-60	500-20-60	550-10-60	550-30-60
	P1	P2	P5	P7	P9
C	74.83	76.44	74.39	77.61	77.80
O	23.61	18.71	21.21	19.21	28.86
Mg	0.06	0.16	0.34	0.26	0.26
Si	0	0.13	0.28	0	0
K	0.08	0.1	0.39	1.13	0.52
Ca	1.41	4.46	3.40	1.79	2.56

3.3.5 Poder Calorífico Superior (HHV) del carbón

En la tabla 3.10 muestran los resultados del análisis elemental, obtenida por análisis CHONS, del biocarbón de las muestras seleccionadas, estos resultados se usaron para calcular los valores de poder calorífico superior (HHV) a partir de ecuaciones reportadas en la literatura. Del análisis elemental podemos observar que los componentes principales son el carbono y el oxígeno en todas las muestras y que el contenido en peso de todos los elementos no varía significativamente de una muestra a otra. El alto contenido de carbono se debe a las reacciones de deshidratación y descarboxilación de la descomposición térmica de la biomasa que resulta en la remoción de oxígeno y otros componentes volátiles [129]. Los valores de contenido de carbón en este análisis son más bajos en comparación con los obtenidos por EDX, debido a que en el segundo, el análisis se lleva a cabo sobre la superficie de las muestras, debido que el haz de electrones solamente puede penetrar una cierta distancia, mientras que en el primero es un análisis

de todo el bulto de la muestra. Se ha indicado que la capa de carbón inicialmente formada sobre las muestras reduce la transferencia de calor hacia el interior de la partícula y se tiene una menor pérdida de volátiles.

Tabla 3.10 Análisis elemental CHONS y cálculo del poder calorífico de los carbones obtenidos. Muestra 9: 550°C, 30 °C/min, Muestra 10: 550°C, 30°C/min, $D_p > 0.42$ mm. Muestra 14: 550°C, 30°C/min, 0 min en $T_{máx}$.

Elemento	Prueba 9	Prueba 10	Prueba 14
C (%peso)	67.25	64.06	66.89
H (%peso)	2.07	2.15	2.19
O (%peso)	29.07	33.71	30.85
N (%peso)	1.56	0.00	0.00
S (%peso)	0.06	0.08	0.07
Ecuación	Poder Calorífico (MJ/Kg)		
A. Friedl	23.02	23.23	23.21
Channiwala y Parikh	22.89	21.42	22.75
Dulong	20.49	18.70	20.22

En cuanto al poder calorífico, se utilizaron tres ecuaciones diferentes, y al igual que el análisis elemental, el poder calorífico no tiene un cambio significativo comparando los carbones obtenidos mediante la pirólisis a diferentes condiciones. Los valores de HHV (20-23 MJ/Kg) para los carbones obtenidos del agave son mayores que los obtenidos del biocarbón de aserrín de Abeto con 15.86 MJ/Kg [132] y residuos de hoja de laurel con 19.77 MJ/Kg [133]; lo que indica que pueden ser utilizados como fuente de energía térmica en comparación con los residuos antes señalados.

El poder calorífico es un parámetro importante en la caracterización de los bio-carbones, el alto contenido de carbono contribuye a un poder calorífico elevado; sin embargo, el hidrogeno presente es el parámetro más importante ya que tiene el mayor poder calorífico entre los combustibles conocidos. Los niveles de nitrógeno fueron de 1.56% para la muestra M9 y de 0% para las demás, este parámetro nos brinda información importante para predecir las emisiones NO_x de la combustión del carbón [134]. La

relación C:O indica el contenido de oxígeno respecto al contenido de carbono, entre más grande sea la relación se obtendrá un valor de HHV más grande [135]. Es importante hacer notar que la capacidad calorífica de la biomasa solo puede ser medida hasta temperaturas de 423 K, debido a que esta empieza a descomponerse cuando la temperatura es mayor a 423 K [136]. Normalmente un solo valor o correlación se toma para calcular el poder calorífico de todos los carbones, sin importar las condiciones de pirólisis; sin embargo, es bien sabido que los carbones producidos a diferentes condiciones, tienen diferentes propiedades, en términos de composición y morfología [137].

3.3.6 Caracterización de los Gases No Condensables

Se llevó a cabo la identificación de los gases no condensables, provenientes de la reacción de pirólisis del bagazo de agave mediante cromatografía de gases. Sin embargo, solo se contaba con el equipo para la identificación de metano (CH_4) y CO_2 , no pudiendo identificar los demás componentes de los gases no condensables (Figura 3.13). Los cromatogramas de los gases no condensables de las diferentes muestras (muestra M9, M10 y M14), exhiben la presencia de 2 picos, los cuales corresponden, al CO_2 y CH_4 confirmando la presencia de los mismos. Independientemente de la muestra utilizada, el CH_4 es el pico más pronunciado, por lo que se deduce que es el que se encuentra en mayor proporción. Además de estos compuestos, se detectó la presencia de pequeñas trazas de otros compuestos en los cromatogramas. Los resultados obtenidos concuerdan con los reportados en la literatura, donde se reporta la presencia de estos gases como los componentes mayoritarios, además del H_2 y CO ; también se reportan componentes como C_2H_4 y el C_2H_6 , en los gases no condensables de pirólisis de otros residuos lignocelulósicos [138, 139, 140].

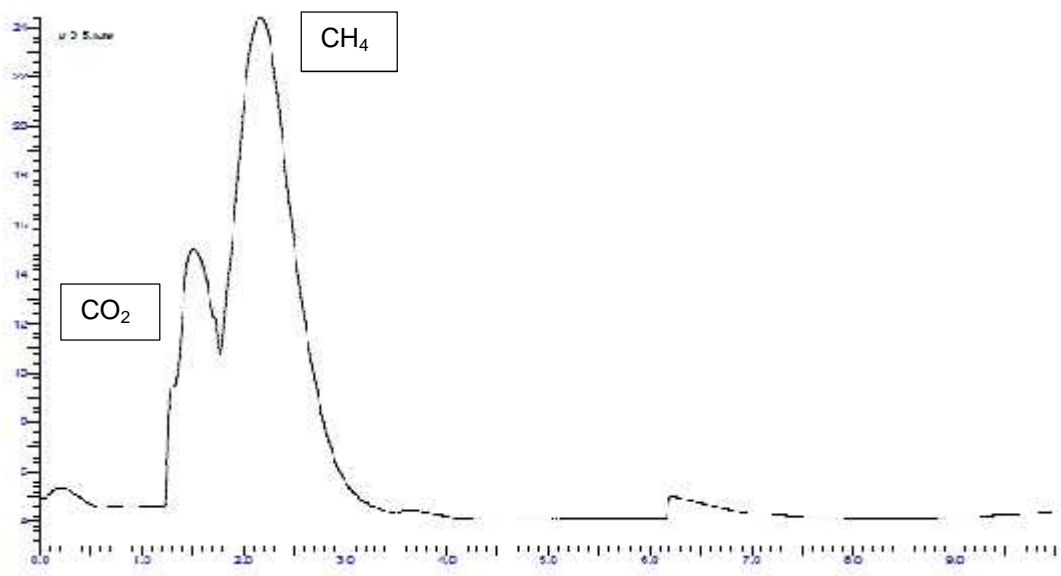


Figura 3.12. Cromatograma CG-MS de la muestra M9

CONCLUSIONES

Se determinó la composición y propiedades térmicas del bagazo de *Agave cupreata*. El contenido de extraíbles fue de un 16.7%, mientras que el de lignina (17.8%) fue mayor que el reportado para otros agaves, y se tuvo un contenido de Holocelulosa del 65.5%. No se observó una diferencia significativa en cuanto al proceso de degradación térmica, obtenido mediante TGA, a diferentes rampas de calentamiento, aunque se observó que la remoción de extraíbles favorece el apreciar la degradación térmica de la hemicelulosa.

En la pirólisis del bagazo de *Agave cupreata*, a las temperaturas usadas en este trabajo, se produce un material carbonoso, un líquido o bioaceite que consiste en compuestos volátiles que se condensaron y un gas no condensable. El mayor rendimiento de bioaceite se obtuvo a 550°C, 30°C/min y 60 min de residencia en T_{máx}. Se observó que partículas grandes favorecen la formación del material carbonoso y el máximo rendimiento de carbón se obtuvo cuando se usó un D_p>0.42 mm. 550°C, 30°C/min, 0 min en T_{máx}. El análisis FTIR del bioaceite muestra la presencia de hidroxilos, grupos esteres, así como cadenas hidrocarbonadas y grupos aromáticos. Mediante CG-EM se identificaron compuestos derivados de la lignina como son los derivados del Fenol, aldehídos, alcoholes, ésteres y algunos aromáticos como la Vainillina. Se identificaron también carbonilos oxigenados y compuestos hidroxil-, como el hidroxibenzaldehído, ácido acético, y azúcares anhídridas, los que se generan de la descomposición térmica de la celulosa y hemicelulosa. El biocarbón obtenido muestra un alto contenido de carbono y oxígeno, así como un alto poder calorífico del orden de 20 y 23 MJ/Kg en comparación con los carbones obtenidos de otros residuos lignocelulósicos como el aserrín de abeto y residuos de hoja de laurel. Los gases condensables están formados principalmente por metano (CH₄), sin embargo también se encuentran gases como H₂ y CO₂.

Los resultados obtenidos muestran el potencial del bagazo de *Agave cupreata*, residuo de la industria mezcalera, como fuente de biomasa lignocelulósica para la obtención de productos (bioaceite, biocarbón y gases de síntesis) que pueden ser utilizados para la producción de bioenergía.

BIBLIOGRAFIA

- [1] H. Vázquez y O. Dacosta, «Fermentación alcohólica: Una opción para la producción de energía renovable a partir de desechos agrícolas,» *Ingeniería Investigación y Tecnología*, vol. VIII, pp. 249-258, 2007.
- [2] O. Masera, F. Coralli, C. García, E. Riegelhaupt, T. Arias y J. Vega, Las bioenergía en México situación actual y perspectivas, Ciudad de México: Red Mexicana de Bioenergía A.C., 2011.
- [3] M. Hoogwijk, A. Faail, R. v. d. Broek, G. Berndes, D. Gielen y W. Turkenburg, «Exploration of the ranges of the global potential of biomass for energy,» *Biomass Energy*, vol. 25, pp. 119-133, 2003.
- [4] M. C. Kantún, «Evaluación de los rendimientos de los productos de pirólisis de los residuos lignocelulósicos de *Jatropha Curcas*,» *Tesis de Maestría, Centro de Investigación Científica de Yucatán*, 2013.
- [5] F. Fonseca, «Pirólisis de los residuos lignocelulósicos del henequén para la obtención de bioaceite,» *Tesis de Maestría, Centro de Investigación Científica de Yucatán*, 2013.
- [6] P. Basu, «Biomass Characteristics,» de *Biomass gasification and pyrolysis: Practical design and theory*, Burlington, Elsevier, 2010, pp. 119-133.
- [7] B. Uzun, A. Pütün y E. Pütün, «Fast Pyrolysis of soybean cake: Product yields and compositions,» *Bioresour. Technol.*, vol. 97, pp. 569-576, 2005.
- [8] T. Bridgwater, «Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading,» *Biomass Bioenergy*, vol. 38, pp. 68-94, 2012.
- [9] A. Gómez, W. Klose y S. Rincón, «Cuesco de Biomasa,» de *Pirólisis de Biomasa*, Kassel, Alemania, kassel university press, 2008, p. 123.
- [10] G. Maschio, C. Koufopoulos y A. Lucchesi, «Pyrolysis, a promising route for biomass utilization,» *Bioresour. Technol.*, vol. 42, pp. 219-231, 1992.
- [11] C. Mullen, A. Boateng, N. Goldberg, I. Lima, D. Laird y K. Hicks, «Bio-oil and Bio-Char production from corn cobs and stover by fast pyrolysis,» *Biomass Bioenergy*, vol. 34, pp. 67-74, 2010.
- [12] J. F. Martínez-Aguilar y A. Peña-Álvarez, «Characterization of five typical agave plants used to produce mezcal through their simple lipid composition analysis by gas chromatography,» *J. of Agric. Food Chem.*, vol. 57, pp. 1933-1939, 2009.

- [13] L. Carrillo, Los destilados de agave en México y su denominación de origen, México: Universidad Autónoma de México, Ciencias, 2007.
- [14] C. R. d. Tequila, «Consejo Regulador del Tequila,» 2017. [En línea]. Available: <https://www.crt.org.mx/EstadisticasCRTweb/>. [Último acceso: 17 agosto 2017].
- [15] O. Hernández, F. Cruz, C. Montiel, M. Hernández, E. Lima, C. Brito y E. Bárzana, «Characterization of Blue Agave Bagasse (BAB) as Raw Material for Bioethanol Production Processes by Gravimetric, Thermal, Chromatographic, X-ray Diffraction, Microscopy, and Laser Light Scattering Techniques,» *Bioenergy Res.*, vol. 9, pp. 985-997, 2016.
- [16] R. Rodríguez, E. Alcántar, G. Iñiguez, F. Zamora, P. García, M. Ruíz y E. Salcedo, «Caracterización física y química de sustratos agrícolas a partir de bagazo de agave tequilero,» *Interciencia*, vol. 37, pp. 515-520, 2010.
- [17] C. Alonso, Manejo campesino en el sistema de producción de maguey papalote (Agave cupreata Trel. & A. Berger) para la elaboración de mezcal en la región de Chilapa, Guerrero, Puebla, Puebla: Tesis de maestría, Institución de enseñanza e investigación en ciencias agrícolas, Campus Puebla, 2007.
- [18] P. Basu, «Boimass Characteristics,» de *Boimass Gasification and Pyrolysis, Practical Design and Characteristics*, Boston, Academic Press, 2010, pp. 27-63.
- [19] S. Yaman, «Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks,» *Energy Conver. Manage.*, vol. 45, pp. 651-671, 5 Julio 2004.
- [20] S. Berardi, S. Drouet, L. Francas, C. Gimbert, M. Guttentag, C. Richmond, T. Stoll y A. Llobet, «Molecular Artificial Photosynthesis,» *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, pp. 7501-7519, 2014.
- [21] P. McKendry, «Energy production from biomass (part 1): overview of biomass,» *Bioresour. Technol.*, vol. 83, pp. 37-46, 2002.
- [22] C. Baskar y S. Baskar, «Biomass Conversion to Energy,» de *Biomass Conversion, The Interface of Biotechnology, Chemistry and Materials Science*, India, Engineering and Biotechnology Myongji University, 2012, pp. 1-88.
- [23] W. Doherty, P. Mousavioun y C. Fellows, «Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers,» *Ind. Crops Prod.*, nº 33, pp. 259-276, 2011.
- [24] C. Sánchez, «Lignocellulosic Residues: Biodegradation and Bioconversion by fungi,» *Biotechnol. Ad.*, vol. 27, pp. 185-194, 2009.
- [25] F. Liu y M. Guo, «comparison of the characteristics of hydrothermal carbons derived from holocellulose and crude biomass,» *J. Mat. Sci.*, vol. 4, pp. 1624-1631, 2015.

- [26] F. Lin, C. M. R. Waters, L. Lobban y L. Bartley, «Relationships between biomass composition and liquid products formed via pyrolysis,» *Front. Energy Res.*, vol. 3, nº 45, pp. 3389-3404, 2015.
- [27] V. Amudhavalli, I. Pulidindi y A. Gedanken, «Assessment of holocellulose for the production of bioethanol by conserving *Pinus radiata* as renewable feedstock,» *J. Environ. Manage.*, vol. 162, pp. 215-220, 2015.
- [28] s. Angelini, P. Cerruti, B. Immirzi y G. Scarinzi, «Acid-insoluble lignin and hollocelulose from a lignocellulosic biowaste: Bio-fillers in poly(3-hydroxybutyrate),» *Eur. Polym. J.*, vol. 76, pp. 63-76, 2016.
- [29] Y. Habibi, L. Lucia y J. Rojas, «Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications,» *Chem. Rev.*, vol. 110, pp. 3479-3500, 2010.
- [30] L. Cuervo, R. Quiroz y J. Folch, «Lignocelulosa como fuente de azúcares para la producción de etanol,» *Revista de la Sociedad Mexicana de Biotecnología y Bioenergía*, vol. 13, pp. 11-25, 2009.
- [31] C. Li, M. Zheng, A. Wang y T. Zhang, «One-pot catalytic hydrocracking of raw woody biomass into chemicals over supported carbide catalysts: simultaneous conversion of cellulose, hemicellulose and lignin,» *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, pp. 6383-6390, 2012.
- [32] H. Scheller y P. Ulvskov, «Hemicelluloses,» *Anual Rev. Further*, vol. 61, pp. 263-289, 2010.
- [33] V. Gupta y M. Tuohy, «Lignocellulosic material,» de *Biofuel Technologies*, New York, Springer Heidelberg, 2013, p. 22.
- [34] Z. Fang, R. Smith y X. Qi, «Lignocellulosic Wastes,» de *Production of Biofuels and Chemicals with Microwave*, New York, Springer, 2015, p. 200.
- [35] M. Crocker, «Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals,» de *Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals*, Royal Soc. Chem., 2010, pp. 331-332.
- [36] T. Liu y L. Kang, «Chemical nature of the lignocellulosic biomass and enzymatic degradations,» de *Recent Advances in Entomological Research*, New York, Springer, 2011, p. 411.
- [37] L. Gao, S. Chen y D. Zhang, «Advances in modifying lignin structures for largely biomass saccharification,» *Process Biochem.*, vol. 57, pp. 175-180, 2017.
- [38] M. Eshtaya, A. Ejigu, G. Stephens, D. Walsh, G. Chen y A. Croft, «Developing energy efficient lignin biomass processing - towards understanding mediator behavior in ionic liquids,» *Royal Soc. Chem.*, vol. 90, pp. 127-147, 2016.

- [39] C. Kuchelmeister y S. Bauer, «Rapid small-Scale Determination of extractives in biomass,» *Bioenerg. Res.*, vol. 8, pp. 68-76, 2015.
- [40] A. Demirbas, «Fuel and Combustion properties of bio-wastes,» *Energy Sour.*, vol. 27, pp. 451-462, 2005.
- [41] X. Guo, S. Wang, K. Wang, Q. Liu y Z. Luo, «Influence of extractives on mechanism of biomass pyrolysis,» *J. Fuel Chem. Technol.*, vol. 38, pp. 42-46, 2010.
- [42] Y. Wang, L. Wu, C. Wang, J. Yu y Z. Yang, «Investigating the influence of extractives on the oil yield and alkane production obtained from three kinds of biomass via deoxy-liquefaction,» *Bioresour. Technol.*, vol. 102, pp. 7190-7195, 2011.
- [43] A. Dahiya, Overview of conversion technologies, Academic Press, 2015.
- [44] G. Hincapié y D. L. Fanor Mondragón, «Conventional and in situ transesterification of castor seed oil for biodiesel production,» *Fuel*, vol. 90, pp. 1618-1623, 2011.
- [45] A. Zanette, R. BArella, S. Pergher, H. Treichel, D. Oliveira, M. Manzutti, E. Silva y V. Oliveira, «Screening optimization and kinetics of jatropa curcas oil transesterification with heterogeneous catalysts,» *Renew. Energy*, vol. 36, pp. 726-731, 2011.
- [46] A. Gomez, W. Klose y S. Rincon, «Pirólisis de Biomasa,» *Kassel University Press*, pp. 0002-4542, 2008.
- [47] Taylor y Francis, Combustion, gasification, pyrolysis, torrefaction and fermentation, Sustainable energy developments, 2013.
- [48] E. Houshfar, O. Skreiberg, T. Lovas, D. Torovic y L. Sorum, «Effect of excess air ratio and temperature on nox emission from grate combustion of biomass in the staged air combustion scenario,» *Energy Fuels*, vol. 25, pp. 4643-4654, 2011.
- [49] D. Mohan, C. Pittman y P. Steele, «Pyrolysis of Wood/biomass for Bio-oil: A Critical Review,» *Energy Fuels*, vol. 20, pp. 849-889, 2006.
- [50] A. Dermirbas y G. Arin, «An overview of biomass pyrolysis,» *Energy Sour.*, vol. 24, pp. 471-482, 2002.
- [51] D. Fabbri y C. Torri, «Application of off-line pyrolysis with dynamic solid-phase microextraction to the gc-ms analysis of biomass pyrolysis products,» *Microchem. J.*, vol. 93, pp. 133-139, 2009.
- [52] M. Zheng, X. L. Z. Wang, X. Qiao, W. Song y L. Guo, «Initial reaction mechanism of cellulose pyrolysis revealed by ReaxFF molecular dynamics,» *Fuel*, vol. 177, pp. 130-141, 2016.

- [53] X. Zhang, W. Yang y C. Dong, «Levoglucosan formation mechanism during cellulose pyrolysis,» *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 104, pp. 19-27, 2013.
- [54] J. I. Montoya Arbeláez, *Pirólisis Rápida de Biomasa*, Medellín: EcoPetrol, 2014.
- [55] A. Bradbury, Y. Sakal y F. Shafizadeh, *J. Appl. Pyrolysis*, vol. 23, pp. 3271-3280, 1979.
- [56] J. Banyasz, L. Hart y H. Shafer, *Fuel*, vol. 80, pp. 1757-1763, 2001.
- [57] Y. Lin, J. Cho, A. Tompsett, P. Westmoreland y W. Huber, *J. Phys. Chem.*, vol. 113, pp. 20097-20107, 2009.
- [58] P. Basu, «Pyrolysis and Torrefaction,» de *Biomass Gasification and Pyrolysis*, Boston, Academic Press, 2010, pp. 65-96.
- [59] A. Demirbas, «Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass,» *Energy Convers. Manage.*, vol. 41, pp. 430-438, 2000.
- [60] D. Domburg, G. Rossinakaya y V. Sergeeva, «Thermal Analysis,» *Fuel*, vol. 2, p. 211, 1974.
- [61] S. Wang, K. Wang, Q. Liu, Y. Gu, Z. Luo, K. Cen y T. Fransson, «Comparison of the pyrolysis behavior of lignins from tree different species,» *Biotechnol. Adv.*, vol. 27, pp. 562-567, 2009.
- [62] H. Kawamoto, «Lignin pyrolysis reactions,» *J. Wood Sci.*, vol. 63, pp. 117-132, 2017.
- [63] G. Chang, Y. Huang, J. Xie, H. Yang, H. Liu, X. Yin y C. Wu, «The lignin pyrolysis composition and pyrolysis products of palm kernel shell, wheat straw, and pine sawdust,» *Energy Conv. Manage.*, vol. 124, pp. 587-597, 2016.
- [64] M. Zhang, P. Resende, A. Moutsoglou y D. Raynie, «Pyrolysis of lignin extracted from prairie cordgrass, aspen and kraft lignin by py-gc-ms and tga/ftir,» *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 98, pp. 65-71, 2012.
- [65] H. Kawamoto, T. Watanabe y S. Saka, «Strong interactions during lignin pyrolysis in wood - A study by in situ probing of the radical chain reactions using model dimers,» *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 113, pp. 630-637, 2015.
- [66] J. Rzendowski, «Diversidad y orígenes de la flora fanerogámica de México,» *Ciencias*, vol. 6, pp. 47-56, 1992.
- [67] V. Jimenez, A. Pavlick y R. Mendez, «Chemical characterization of raw and treated agave bagasse and its potential as adsorbent of metal cations from water,» *Ind. Crops Prod.*, vol. 43, pp. 200-206, 2013.

- [68] M. Kirchmayr, L. Segura, P. Lappe-Oliveras, R. Moreno, M. Rosa y A. Gshaedler, «Impact of environmental conditions and process modifications of microbial diversity, fermentation efficiency and chemical profile during the fermentation of Mezcal in Oaxaca,» *LWT-Food Sci. Technol.*, vol. 79, pp. 160-169, 2017.
- [69] H. Nolasco, «Consejo Regulador del Mezcal,» 2017. [En línea]. Available: http://www.crm.org.mx/PDF/INF_ACTIVIDADES/INFORME2016.pdf. [Último acceso: 17 Junio 2017].
- [70] «Saucedo Luna; Castro Montoya; Martínez Pacheco; Sosa Aguirre, Campos García,» *Ind. Microbiol Biotechnol.*, vol. 38, pp. 725-732, 2011.
- [71] L. Caspeta, C. Bermudez, P. Noyola y A. Martínez, «Enzymatic hydrolysis at high solids loadings for the conversion of agave bagasse to fuel ethanol,» *Appl. Energy*, vol. 113, pp. 277-286, 2014.
- [72] G. Iñiguez, N. Acosta, L. Martínez, J. Parra y O. Gonzalez, «Utilización de subproductos de la industria tequilera. Parte 7. Compostaje de bagazo de agave y vinazas tequileras,» *Contam. Ambient.*, vol. 21, pp. 37-50, 2005.
- [73] Y. González y J. Nungaray, «Potencial del bagazo de agave tequilero para la producción de biopolímeros y carbohidrasas por bacterias celulolíticas y para la obtención de compuestos fenólicos,» *e-Genosis*, vol. 3, p. 14, 2005.
- [74] M. Hernández, S. Villa, S. Veloz, K. Riviera, A. Gonzalez, M. Plascencia y R. Trejo, «Comparative Hydrolysis and fermentation of sugarcane and agave bagasse,» *Biosour. Technol.*, vol. 100, pp. 1238-1245, 2009.
- [75] S. Luna, «Diseño de un bioproceso para la obtención de etanol anhidro a partir del bagazo del agave tequilana Weber,» *Ciencia Nicolaita*, vol. especial, 2010.
- [76] M. Torres, F. B. Pérez, L. Olivera, P. Colunga, P. Marín, M. Méndez, V. Yoisura y L. Saavedra, «Ethanol production from two varieties of henequén (*Agave fourcroydes* Lem),» *GCB Bioenergy*, vol. 3, pp. 37-42, 2011.
- [77] L. Chávez, «Agave Salmiana Plant as an alternative source of energy: Use of abandoned and arid land,» *Fuel*, vol. 89, pp. 4049-4052, 2010.
- [78] C. Avedaño-Arrazate, L. Iracheta, J. Gódinez, G. López y A. Barrios, «Caracterización morfológica de *Agave cupreata*, especie endémica de México,» *Rev. Internacional de Botánica Experimental*, vol. 84, pp. 148-162, 2015.
- [79] C. Illsley, J. Aguilar, T. Gómez y A. Tlacotempa, «Manejo campesino de los recursos naturales en la región centro-montaña de Guerrero,» *Biodiversitas*, vol. 46, nº 7, pp. 2-6, 2003.

- [80] R. Kumar, G. Mago, V. Balan y C. Wyman, «Physical and chemical characterizations of corn stover and poplar solids resulting from leading pretreatment technologies,» *Bioresour. Technol.*, vol. 100, pp. 3948-3962, 2009.
- [81] A. Friedl, E. Padouvas, H. Rotter y K. Varmuza, «Prediction of heating values of biomass fuel from elemental composition,» *Anal. Chim. Acta*, vol. 544, pp. 191-198, 2005.
- [82] C. Pittman, D. Mohan, A. Eseyin, Q. Li, L. Ingram, E.-B. Hassan, B. Mitchell, H. Guo y P. Steele, «Characterization of bio-oils produced from fast pyrolysis of corn stalks in an auger reactor,» *Energy Fuels*, vol. 26, pp. 3816-3825, 2012.
- [83] S. Kathiravale, M. Yunus y K. Sopian, «Modeling the heating value of municipal Solid Waste,» *Fuel*, vol. 82, nº 9, pp. 1119-1125, 2003.
- [84] Tappi, Technical association of pulp and paper industry. Test method, 2003.
- [85] R. Balam-Cocom, S. Durte Aranda y G. Canché-Escamilla, «Obtención y caracterización de materiales compuestos de fibras de la "piña" de henequén y polipropileno,» *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, vol. 5, nº SU1, pp. 39-44, 2006.
- [86] Jasso-Gastinel y Sanjuan-Raygoza, «Effect of waste agave fiber on the reinforcing of virgin or recycled polypropylene,» *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, vol. 8, nº 3, pp. 319-327, 2009.
- [87] H. Millar, «Biomasa y sus propiedades como combustible,» *Revista Celulosa y Papel*, pp. 24-29, 2009.
- [88] E. Rubin, «Genomics of cellulose biofuels,» *Nature*, vol. 4, pp. 841-845, 2008.
- [89] C. Guerrero, M. Cantú, J. Garza, M. Ortíz, D. Elizondo, O. Salazar y D. Caballero, «Transformación termoquímica de biomasa residual y su actividad bactericida,» *Ingenierías*, vol. XVIII, nº 67, pp. 12-18, 2015.
- [90] Raven, «Biology of plant,» *Worth Publishers Inc*, vol. 6, 1999.
- [91] R. Xiao, X. Chen, F. Wang y G. Yu, «The physicchemical properties of different biomass ashes at different ashing temperature,» *Renew. Energ.*, nº 36, pp. 244-249, 2011.
- [92] A. Pollex, A. Ortwein y M. Kaltschmitt, «Thermochemical conversion of solid biofuels,» *Bioref*, nº 2, pp. 21-39, 2012.
- [93] G. Iñiguez, A. Valadez y R. y. M. Moreno, «Utilization of by-products from the Tequila Industry Part 10,» *Int. Contam. Ambien.*, vol. 27, pp. 61-74, 2011.

- [94] A. Oudiani, S. Msahli y F. Sakli, «In-depth study of agave fiber structure using Fourier transform Infrared spectroscopy,» *Carbohydr. Polym.*, vol. 164, pp. 242-248, 2017.
- [95] W. Han, K. Chen, R. Yang, F. Yang, C. Zhao y W. Gao, «Utilization of bagasse fiber for Preparation of biodegradable Flame Retarding Composites (BFRCS),» *Bioresour.*, vol. 3, nº 5, pp. 1605-1617, 2010.
- [96] S. El-Sayed y M. Mostafa, «Kinetic Parameters Determination of Biomass Pyrolysis Fuels Using TGA and DTA Techniques,» *Waste Biomass Valor*, vol. 6, pp. 401-415, 2015.
- [97] M. H. L. Chávez-Guerrero, «Bagasse from the mezcal industry as an alternative renewable energy produced in arid lands,» *Fuel*, vol. 89, pp. 4049-4052, 2010.
- [98] M. Andrade, J. Parra, M. Haro, A. Mestre, A. Carvalho y C. Ania, «Characterization of the different fraction obtained from the pyrolysis of rope waste industry,» *Journal of Analytical and Applied pyrolysis*, vol. 95, pp. 33-37, 2012.
- [99] F. Ma, Y. Zeng, J. Wang, Y. Yang, X. Yang y X. Zhang, «Thermogravimetric study and kinetic analysis of fungal pretreated corn stover using distributed activation energy model,» *Bioresour. Technol.*, vol. 128, pp. 417-422, 2013.
- [100] Z. Liu, A. Quek, S. Hoekman, M. Srinivasan y R. Balasubramanian, «Thermogravimetric investigation of hydrochar-lignite co-combustion,» *Bioresour. Technol.*, vol. 123, pp. 646-652, 2012.
- [101] A. Skreiberg, O. Skreiberg, J. Sandquist y J. Sorum, «TGA and macro TGA characterization of biomass fuels and fuel mixtures,» *Fuel*, vol. 90, pp. 2182-2197, 2011.
- [102] W. Chen y P. Kuo, «A study of Torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by thermogravimetry,» *Energy*, vol. 35, pp. 2580-2586, 2010.
- [103] J. Lu y W. Chen, «Investigation on the ignition and burnout temperatures of bamboo and sugar cane bagasse by thermogravimetric analysis,» *Appl. Energy*, vol. 160, pp. 49-57, 2015.
- [104] N. Alexandratos y J. Bruinsma, «World Agriculture toward 2030/2050: the 2012 revision,» *Food and Agriculture Organization of the United Nations*, 2012.
- [105] W. Chen, Y. Tu y H. Sheen, «Impact of dilute acid pretreatment on the structure og bagasse for producing bioethanol,» *Int. J. Energy Res.*, vol. 34, pp. 265-275, 2010.
- [106] B. A. M. D y R. D., «An Overview of fast pyrolysis of biomass,» *Org. Geochem.*, vol. 30, pp. 1479-1493, 1999.

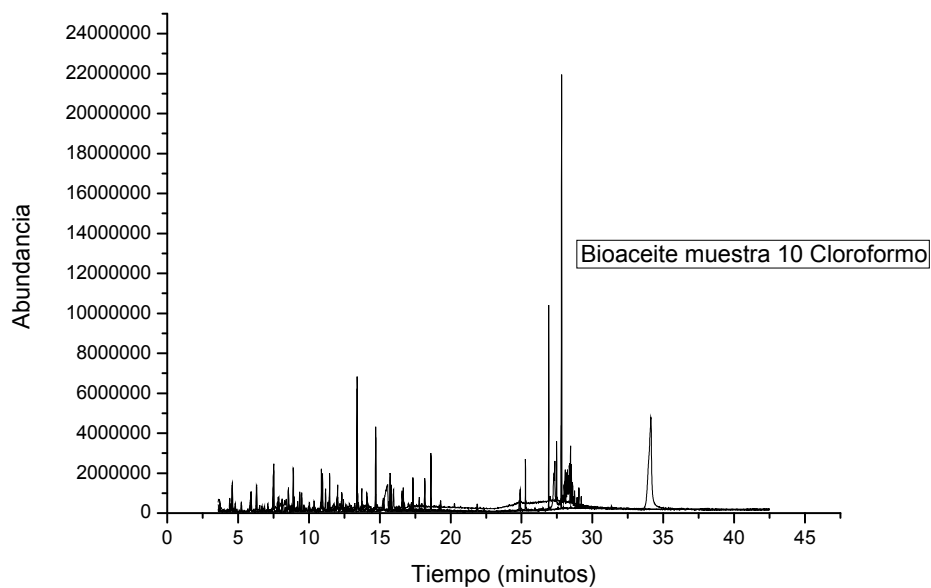
- [107] A. Al-Rahbi, J. Onwudili y P. Williams, «Thermal decomposition and gasification of biomass pyrolysis gases using a hot bed of waste derived pyrolysis char,» *Bioresour. Technol.*, vol. 204, pp. 71-79, 2016.
- [108] L. Basile, A. Tugnoli, C. Stramigioli y V. Cozzani, «Thermal effects during biomass pyrolysis,» *Thermochim. Acta*, vol. 636, pp. 63-70, 2016.
- [109] P. Das, M. Dinda, N. Gosai y S. Maiti, «High energy density bio-oil via slow pyrolysis of *Jatropha curcas* shells,» *Energy Fuels*, vol. 29, pp. 4311-4320, 2015.
- [110] M. Berter, G. Puente y U. Sedran, «Fuels from bio-oils: Bio-oil production from different residual sources, characterization and thermal conditioning,» *Fuel*, vol. 95, pp. 263-271, 2011.
- [111] T. Imam y S. Carapeda, «Characterization of bio-oil, syn-gas and bio-char from low temperature pyrolysis at various temperatures,» *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 93, pp. 170-177, 2012.
- [112] P. Das, M. Dinda, N. Gosai y M. Suburna, «High Energy Density Bio-Oil via Slow Pyrolysis of *Jatropha Curcas*,» *Energy Fuels*, vol. 29, pp. 4311-4320, 2015.
- [113] Y. Xu, Q. Wang, X. Hu, C. Li y X. Zhu, «Characterization of the lubricity of bio-oil/diesel fuel blend by high frequency reciprocating test rig,» *Energy*, vol. 35, pp. 283-287, 2010.
- [114] L. Qiang, Y. Xu-lai y Z. Xi-feng, Analysis on chemical and physical properties of bio-oil pyrolyzed from rice husk, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 82, pp. 191-198, 2008.
- [115] R. Yin, R. Liu, Y. Mei, W. Fei y X. Sun, «Characterization of bio-oil and bio-char obtained from sweet sorghum bagasse fast pyrolysis with fractional condensers,» *Fuel*, vol. 112, pp. 96-104, 2013.
- [116] F. Abnisa, A. Arami y J. Sahu, «Characterization of Bio-Oil and Bio-char from pyrolysis of palm oil Wastes,» *Bioenergy Resour.*, vol. 6, pp. 830-840, 2013.
- [117] N. Subagyono, Y. Qi, R. Jackson y A. Chaffe, «Pyrolysis-GC_MS analysis of biomass and the bio-oils produced from CO/H₂O reactions,» *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 120, pp. 154-164, 2016.
- [118] K. Alper, K. Tekin y S. Karagoz, «Pyrolysis of agricultural residues for bio-oil production,» *Clean Technol. Environ. Policy*, vol. 17, pp. 211-223, 2015.
- [119] D. Fabbri, C. Torri y K. Spokas, «analytical pyrolysis of synthetic chars derived from biomass with potential agronomic application (biochar). Relationships with impacts on microbial carbon dioxide production,» *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 93, pp. 77-84, 2012.

- [120] W. Mu, H. Ben., A. Ragauskas y Y. Deng, «Lignin Pyrolysis Components and Upgrading,» *Bioenergy Resour.*, vol. 7, pp. 1183-1204, 2013.
- [121] D. Scott, L. Paterson, J. Piskorz y D. Radlein, «Pretreatment of poplar wood for fast pyrolysis: rate of cation removal,» *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 57, pp. 169-176, 2000.
- [122] A. Kano y e. al., «The rare sugar D-allose acts as triggering molecule of rice defense via ROS generation,» *J. Experim. Botany*, vol. 64, nº 16, pp. 4939-4951, 2013.
- [123] H. Yan, B. Liu, J. Du y K. H. Row, «Simultaneous determination of four phthalate esters in bottled water using ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction followed by GC-FID detection,» *Royal Soc. Chem.*, vol. 135, pp. 2585-2590, 2010.
- [124] N. Derbel, I. Clarot, M. Mourer, J. Regnouf y M. Ruiz, «Intramolecular Interactions versus Hydration Effects on p-Guanidinoethyl-phenol Structure and pKa Values,» *J.f Phys. Chem.*, vol. 116, pp. 9494-9411, 2012.
- [125] O. Adelakun, T. Kudanga, I. Green, M. Roses-Hill y S. Burton, «Enzymatic modification of 2,6-dimethoxyphenol for the synthesis of dimers with high antioxidant capacity,» *Process Biochem.*, vol. 47, pp. 1926-1932, 2012.
- [126] «A. Persico; V. Napolioni,» *Neurotoxicol Teratol.*, vol. 36, pp. 82-90, 2012.
- [127] F. Kayaci y T. Uyar, «Encapsulation of vanillin/cyclodextrin inclusion complex in electrospun polyvinyl alcohol (PVA) nanoweb: Prolonged shelf-life and high temperature stability of vanillin,» *Food Chem.*, vol. 133, pp. 641-649, 2012.
- [128] J. McMurry, «An overview of Organic Reactions,» de *Org. Chem. Biolog. Appl.*, Canada, Cengage Learning, 2014, pp. 146-179.
- [129] D. Phradhan, R. Singh, H. Bendu y R. Mund, «Pyrolysis of Mahua seed (*Madhuca indica*)- production of biofuel and its characterization,» *Energy Conv. Manage.*, vol. 108, pp. 529-538, 2016.
- [130] S. W., H. J., A.-L. N. y e. al., «Influence of feedstock source and pyrolysis temperature on biochar bulk and surface properties,» *Biomass Bioenergy*, vol. 84, pp. 37-48, 2016.
- [131] T. Kan, V. Strezov y T. Evans, «Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters,» *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 57, pp. 1126-1140, 2016.
- [132] L. Kong, S. Tian, Z. Li, R. Lou, D. Chen, Y. Tu y Y. Xiong, «Conversion of recycled sawdust into high HHV and low NOx emission bio-char pellets using lignin and calcium hydroxide blended binders,» *Renew. Energy*, vol. 60, pp. 559-565, 2013.

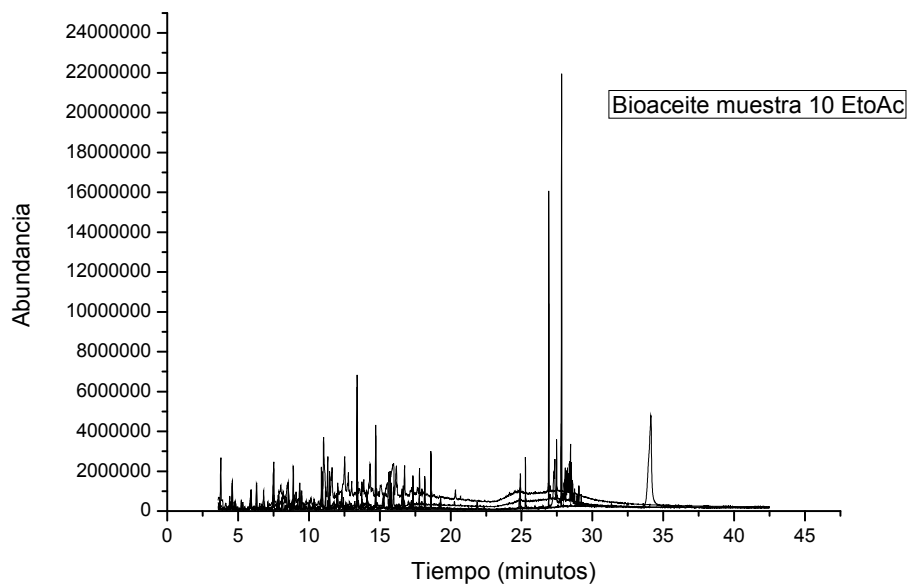
- [133] M. Ertas y M. Hakki, «Pyrolysis of laurel (*Laurus nobilis* L.) extraction residues in a fixed-bed reactor: Characterization of bio-oil and bio-char,» *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 88, pp. 22-29, 2010.
- [134] A. Faisal, A. Arami-Niya, A. Wand y J. Sahu, «Characterization of bio-char from pyrolysis of palm Oil Wastes,» *Bioenergy Resour.*, vol. 6, pp. 830-840, 2013.
- [135] C. Mullen, A. Boateng, N. Goldberg, I. Lima, D. Laird y K. Hicks, «Bio-oil and Bio-char production from cobs and stover by fast pyrolysis,» *Biomass Bioenergy*, vol. 34, pp. 67-74, 2010.
- [136] C. Dupont, R. Chiriac, G. Gaunther y F. Toche, «Heat capacity measurements of various biomass types and pyrolysis residues,» *Fuel*, vol. 115, pp. 644-651, 2014.
- [137] D. Blasi, «Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars,» *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 115, pp. 121-140, 2009.
- [138] F. Yan, S.-y. Lou, Q. Hu, B. Xiao y G. Cheng, «Hydrogen-rich gas production by steam gasification of cgar from biomass fast pyrolysis in a fixed-bed reactor: influence of temperature and steam on hydrogen yield and syngas composition,» *Bioresour. Technol.*, vol. 101, pp. 5633-5637, 2010.
- [139] G. Akay y A. Jordan, «Gasification of fuel cane BAgasse in a Downgraft gasifier: Influence og lignocellulosic Composition and fuel Particle size on Syngas Composition and Yield,» *Energy Fuels*, vol. 25, pp. 2274-2283, 2011.
- [140] N. Nipattummakul, I. Ahmed, S. Kerduwan y A. Gupta, «High temperature steam gasification of wastewater sludge,» *Appl. Energy*, vol. 87, pp. 3729-3734, 2010.

ANEXOS

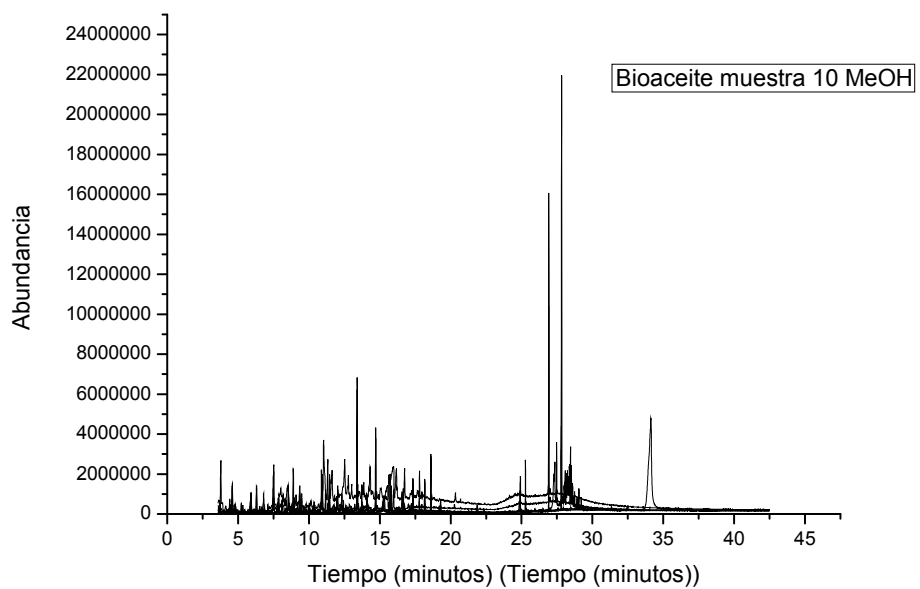
Anexo 1. Cromatogramas de gases masas de las fracciones del bioaceite que corresponde a los gases condensables de la pirólisis (figuras A1.1-A1.6)



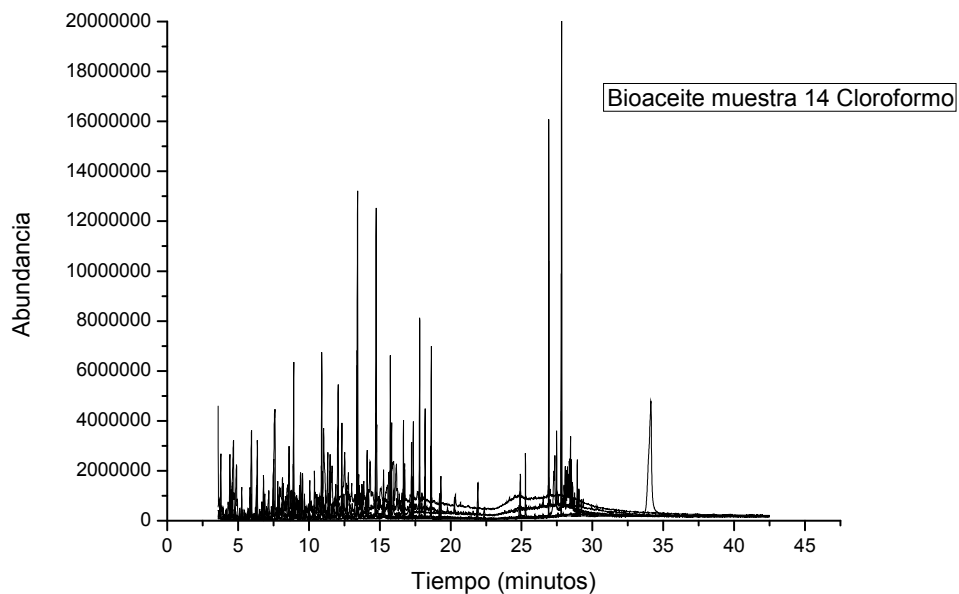
A1.1. Cromatograma del extracto de Cloroformo del bioaceite muestra 10.



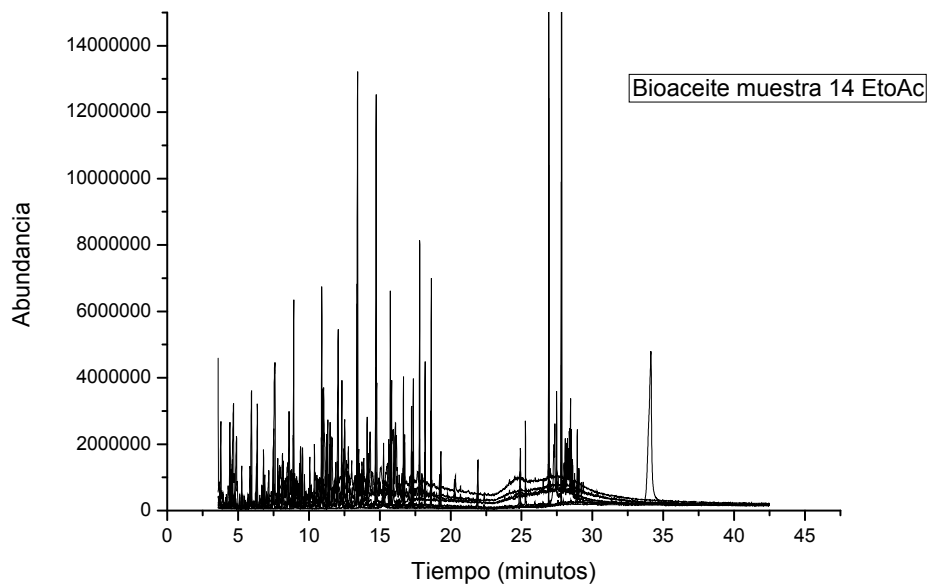
A1.2. Cromatograma del extracto de Acetato de Etilo del bioaceite muestra 10.



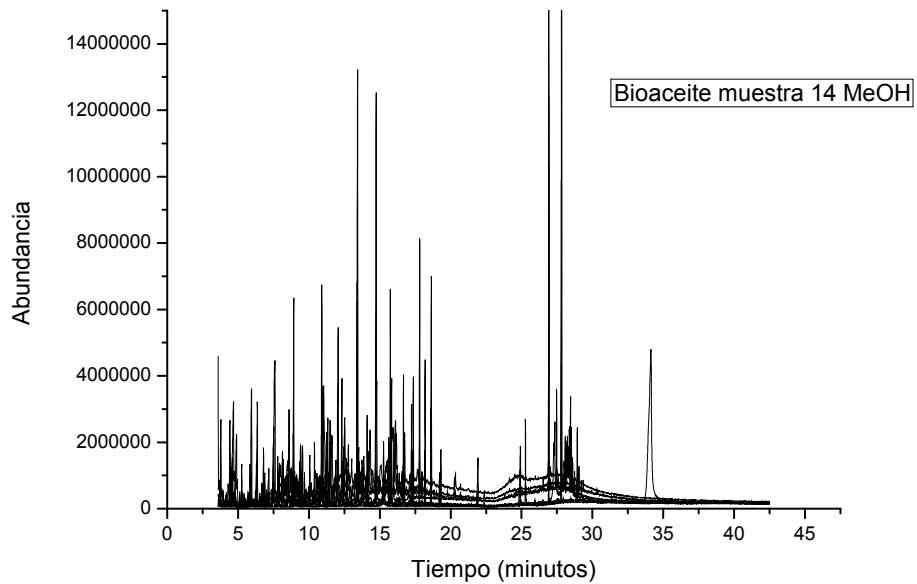
A1.3. Cromatograma del extracto de Metanol del bioaceite muestra 10.



A1.4. Cromatograma del extracto de cloroformo del bioaceite muestra 14.

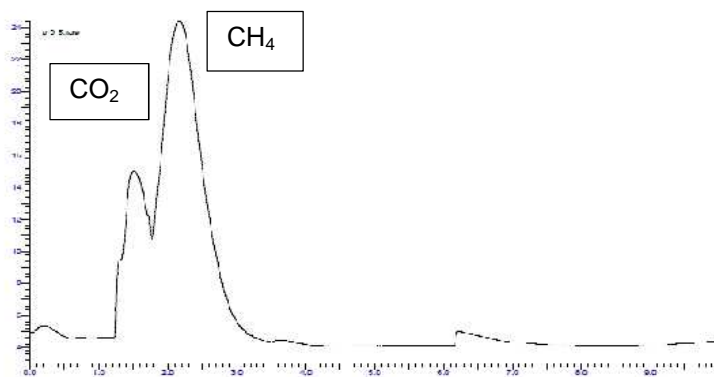


A1.5. Cromatograma del extracto de Acetato de Etilo del bioaceite muestra 14.

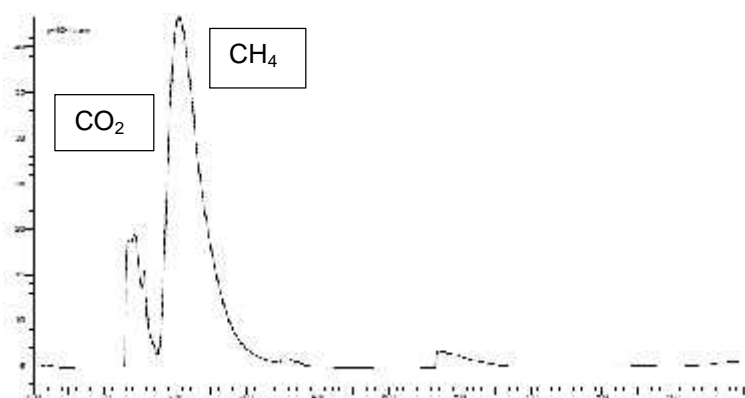


A1.6. Cromatograma del extracto de Acetato de Etilo del bioaceite muestra 14.

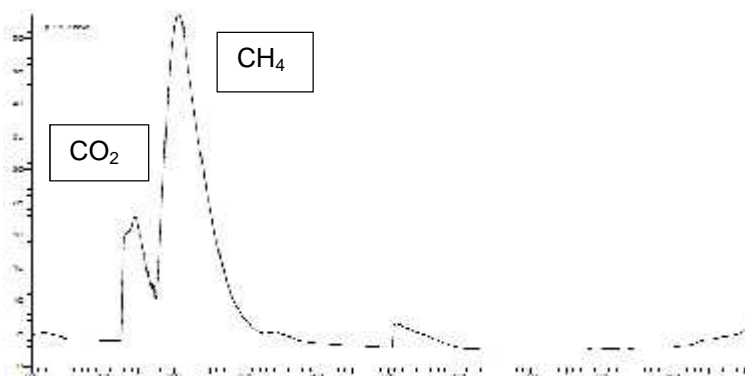
Anexo 2. Cromatogramas de los gases no condensables provenientes de la reacción de pirólisis de los residuos lignocelulósicos de *Agave cupreata*.



A2.1 Cromatograma de gases no condensables para la muestra 9.



A2.2 Cromatograma de gases no condensables para la muestra 10



A2.3 Cromatograma de gases no condensables para la muestra 14*