Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C.

Posgrado en Energía Renovable

ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE PIROLISIS-GASIFICACIÓN DE RESIDUOS AGRÍCOLAS DEL CULTIVO DE HENEQUÉN

Tesis que presenta

Ing. Lee Guin Aguillón

Director de tesis:

Dr. Gonzalo Canché Escamilla

Mérida, Marzo de 2018

AGRADECIMIENTOS

Al Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca No. 419881

A mi director de tesis el Dr. Gonzalo Canche Escamilla por sus aportaciones, asesoramiento y apoyo durante la realización del proyecto

A todo mi comité de revisores: Dr. Luis Felipe Barahona Pérez, Dr. Francisco Javier Moscoso Sánchez, Dr. Francisco Javier Mocoso Sánchez, Dra. Daniella Pacheco Catalán y al Dr. Felipe Augusto Carrillo Sánchez

Por el apoyo técnico a:

Q. I. Santiago Duarte Aranda por la ayuda técnica para la obtención de los espectros FTIR de: los residuos agrícolas del henequén, extraíbles, bioaceite, carbón y lignina, y las micrografías del SEM de: los residuos agrícolas del henequén y del carbón de la pirólisis-gasificación, así como los análisis en EDX de los mismos, y por el análisis termogravimétrico (TGA) de los residuos agrícolas del henequén. También por el apoyo al M. C. Jorge Arturo Domínguez Maldonado con las pruebas de cromatografía de gases realizadas al gas no condensable de la pirólisis-gasificación. A la I.Q. Tanit Toledano Thompson por el apoyo en el fraccionamiento y cromatografía de capa fina de las muestras de bioaceite. Al Dr. Luis Felipe Barahona Pérez por su ayuda con las pruebas en el cromatógrafo de gases acoplado a espectroscopía de masas del bioaceite. Al M. en C. José Martín Baas Lopéz por el apoyo en el análisis elemental (CHONS) de las muestras de los residuos agrícolas del henequén y carbones del proceso pirólisis-gasificación.

DEDICATORIAS

A mis pilares: Papá, Mamá y hermana, por todo el apoyo, consejos, amor incondicional y comprensión.

A mi abuelo Rodrigo✝.

A mi novio por tanto amor y ánimo.

A mis amigos por su valiosa amistad.

ÍNDICE

ÍNDICE iv

ÍNDICE DE TABLAS vi

ÍNDICE DE FIGURAS vii

RESUMEN viii

ABSTRACT x

INTRODUCCIÓN 1

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES 4

1.1 Biomasa Residual lignocelulósica 4

1.2. Residuos agrícolas del Henequén 6

1.3 Composición estructural y componentes de la biomasa 8

1.4 Uso de Biomasa para la generación de Bioenergía 10

1.5 Métodos Termoquímicos de producción de bioenergía 13

1.6 Proceso de Pirólisis y Gasificación 15

1.7. Uso de agaves para la generación de bioenergía por métodos termoquímicos 18

HIPÓTESIS 21

OBJETIVO GENERAL 21

OBJETIVOS PARTICULARES 21

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA 22

2.1 Caracterización de los residuos agrícolas del henequén 22

2.1.1 Determinación del contenido de extraíbles 23

2.1.2 Análisis por FT-IR de extraíbles 23

2.1.3 Análisis Termogravimétrico 23

2.2 Pruebas de pirólisis 24

2.3 Caracterización del bioaceite y biocarbón 25

2.3.1 Caracterización mediante análisis elemental del bioaceite y carbón 25

2.3.2 Análisis por FT-IR del bioaceite y carbón 26
2.3.3 Determinación de la composición química del bioaceite 26
2.3.4 Análisis SEM-EDX del carbón 26
2.4 Caracterización de los gases no condensables 27
CAPÍTULO 3. RESULTADOS 28
3.1 Composición Química de los Residuos Agrícolas del Henequén 28
3.2 Caracterización de extraíbles mediante FTIR 29
3.3 Caracterización de lignina mediante FTIR 31
3.4 Análisis Elemental CHONS (Carbono, Hidrógeno, Oxígeno, Nitrógeno y Azufre) y cálculo de Poderes caloríficos. 32
3.5 Análisis Termogravimétrico (TGA) 33
3.6 Pruebas de pirólisis y gasificación 34
3.7 Caracterización del bioaceite. 36
3.7.1 Espectroscopia de FTIR del bioaceite. 36
3.7.2 Composición química del bioaceite 37
3.8 Caracterización del carbón. 46
3.8.1 Análisis elemental del carbón y cálculo de poder calorífico (HHV) 46
3.8.2 Morfología utilizando SEM-EDX. 47
3.8.3 Espectroscopía FTIR del carbón. 51
3.9 Caracterización de los gases no condensables productos de la pirólisis y gasificación. 52
Conclusiones 55
BIBLIOGRAFÍA 57

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Principales fibras lignocelulósicas disponibles a escala mundial. 5
Tabla 1.2. Parámetros físicos, químicos y energéticos de la biomasa 12
Tabla 1.3. Subproductos obtenidos durante el proceso de pirolisis. 15
Tabla 3.1. Composición química de los residuos agrícolas del henequén..... 28
Tabla 3.2 Porcentajes de análisis elemental CHONS de los residuos agrícolas del henequén..... 32
Tabla 3.3. Rendimientos de los productos de la pirolisis y gasificación de los residuos agrícolas de henequén (Velocidad de Calentamiento de 30°C/min y 30 min de residencia) 35
Tabla 3.4 Composición química de la fracción de Cloroformo del bioaceite de los residuos agrícolas del Henequén 40
Tabla 3.5 Composición química de la fracción de Acetato de Etilo del bioaceite de los residuos agrícolas del Henequén..... 43
Tabla 3.6 Composición química de la fracción de Metanol del bioaceite de los residuos agrícolas del Henequén 45
Tabla 3.7. Análisis elemental CHONS del tronco de henequén y de los carbones obtenidos de las pirolisis. 47
Tabla 3.8. Análisis elemental del carbón obtenido de la pirólisis y gasificación de los residuos agrícolas del henequén a Tmáx 900°C, rampa de calentamiento de 30°C/min y 30 min de residencia. 51
Tabla 3.9 Composición de los gases no-condensables de la pirolisis-gasificación de la hoja, varejón y tronco de henequén, detectados mediante cromatografía de gases. 54

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Plantación de henequén (a) y residuos agrícolas del henequén (b). 7
Figura 1. 2. Estructura de biomasa lignocelulósica [48]. 9
Figura 1. 3. Diagrama flujo del proceso de gasificación y sus etapas. 17
Figura 2.1. Planta de Henequén, CICY 22
Figura 2.2. Sistema experimental para el proceso de pirólisis..... 24
Figura 3.4. Curvas TGA y DTGA de los residuos agrícolas del Henequén..... 33
Figura 3.5. Espectro del bioaceite obtenido del proceso de pirólisis-gasificación de los residuos agrícolas del henequén. 37
Figura 3.6 Cromatogramas de Gases-Masas de las fracciones del bioaceite obtenido de la pirólisis-gasificación de las muestras de tronco de los residuos agrícolas del henequén. A) Fracción de cloroformo B) Fracción de Acetato de etilo C) Fracción de metanol. 39
Figura 3.7. Estructuras moleculares de compuestos principales de la fracción de cloroformo..... 42
Figura 3.8. Estructuras moleculares de compuestos principales de la fracción de acetato de etilo 44
Figura 3.9. Estructuras moleculares de compuestos principales de la fracción de metanol 46
Figura 3.10. Morfología SEM del carbón producto de pirólisis de la hoja a Tmáx 900°C, rampa de calentamiento de 30°C/min y 30 min de residencia..... 48
Figura 3.11. Morfología SEM del carbón producto de pirólisis del Varejón a Tmáx 900°C, rampa de calentamiento de 30°C/min y 30 min de residencia..... 48
Figura 3.12. Morfología SEM del carbón producto de pirólisis del Tronco a Tmáx 900°C, rampa de calentamiento de 30°C/min y 30 min de residencia..... 49
Figura 3.13 Microanálisis de SEM-EDX de la muestra de tronco de Henequén, SEM y espectro de EDX del carbón del proceso de pirólisis a Tmáx 900°C, rampa de calentamiento de 30°C/min y 30 min de residencia..... 50
Figura 3.14. Microanálisis de SEM-EDX de la muestra de tronco de Henequén, SEM y espectro de EDX del carbón del proceso de pirólisis-gasificación a Tmáx 900°C, rampa de calentamiento de 30°C/min y 30 min de residencia..... 50
Figura 3.15. Espectro FTIR del carbón producto del proceso de pirólisis- gasificación a Tmáx. 900°C, rampa de 30°/min y 30 min de residencia de los residuos agrícolas del henequén..... 52
Figura. 3.16 Cromatogramas de gases no condensables de la pirólisis-gasificación a Tmáx. 900°C, rampa de 30°/min y 30 min de residencia de tronco de henequén. 53

RESUMEN

En este trabajo, los residuos agrícolas del henequén (tronco, hojas residuales y varejón) se sometieron a un proceso de pirólisis a altas temperaturas y gasificación, obteniéndose como productos bioaceite, carbón y gas de síntesis o syngas. Se determinó la composición y las propiedades térmicas de los residuos agrícolas del henequén. El porcentaje de extraíbles totales fue mayor para la muestra de hojas con respecto a las de varejón y tronco, siendo de 45%, 18% y 22%, respectivamente. El contenido de lignina fue de 4%, 23% y 28% para las hojas, varejón y tronco, respectivamente; este comportamiento debe a que las hojas están menos lignificadas, en comparación con el varejón y tronco. El contenido de holocelulosa (celulosa + hemicelulosa) en estos residuos varió del 41 al 59%. En la descomposición térmica (TGA), se observó que la temperatura de descomposición máxima ($TD_{máx}$) fue mayor para las muestras de tronco y varejón en comparación con la $TD_{máx}$ de las hojas siendo 375°C, 374°C y 370°C respectivamente. Mediante análisis elemental CHONS se obtuvo que las muestras al ser un material lignocelulósico están compuestos en mayor proporción por oxígeno y carbono 46% y 43%, respectivamente; el contenido de hidrógeno fue del 5%. El varejón presentó el valor más alto de poder calorífico de 16,086 kJ/kg, calculado con los porcentajes obtenidos con el análisis CHONS, seguido del tronco y las hojas.

Las pruebas de pirólisis y pirolisis-gasificación se realizaron en un reactor tubular de cuarzo de 1 pulgada de diámetro colocado dentro de un horno tubular. Las pruebas de pirolisis se llevaron a cabo a temperaturas de 600°C, 700°C, 800°C y 900°C, con un tiempo de residencia de 30 minutos y una rampa de calentamiento de 30°C/min bajo flujo de N_2. Los productos sólidos (biocarbón) y líquido (bioaceite) obtenidos, se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y cromatografía de gases acoplado a un detector másico. Se determinó que el bioaceite está compuesto por alcoholes, furanos, derivados de benceno, aldehídos y azúcares. En el gas obtenido se detectó, mediante cromatografía de gases, la presencia de metano, H_2 y CO_2, siendo el último el de mayor proporción.

Se simuló el proceso de gasificación de los residuos mediante la adición de aire como gas gasificante en el sistema para la oxidación del carbón obtenido en la pirólisis. En las pruebas se usó un flujo de N_2 constante hasta alcanzar una temperatura de 700 °C, una vez alcanzada esa temperatura se adicionó un flujo de aire constante (0.3 mL/min) al

sistema hasta alcanzar la temperatura máxima (900 °C) y el tiempo de residencia (30 min), la velocidad de calentamiento usada fue de 30°/min. Los rendimientos de bioaceite y gas obtenidos dependen de las condiciones usadas, los rendimientos máximos obtenidos fueron de 40% de bioaceite y 60% de gas en el proceso de pirolisis-gasificación.

ABSTRACT

In this work, the agricultural residues of the henequen (trunk, stalk and residual leaf) were subject to a process of pyrolysis at high temperatures and gasification, obtaining as products biooil, charcoal and synthesis gas or syngas. The composition and thermal properties of the henequen agricultural waste were determined. The percentage of total extractible was greater for the sample of leaves with respect to those of stalk and trunk, being 45%, 18% and 22%, respectively. The lignin content was 4%, 23% and 28% for the leaves, stalk and trunk, respectively; this behavior is justified since the leaves are less lignified, in comparison with the stalk and trunk. The holocellulose (cellulosa + hemicellulose content varied from 41 to 59%. In the thermal decomposition (TGA), it was observed that the maximum decomposition temperature (TDmax) was higher for the trunk and stalk samples compared to the TDmax of the leaves. By means of CHONS elemental analysis it was obtained that the samples being a lignocellulosic material are composed in greater proportion by oxygen and carbon 46% and 43%, respectively; the content of hydrogen fuel of 5%. The stalk had the highest calorific value of 16,086 kJ / kg, calculated with the percentages obtained with the CHONS analysis, followed by the trunk and leaves.

Pyrolysis-gasification tests were performed in a tubular quartz reactor 1 inch in diameter placed inside a tubular furnace. The pyrolysis tests were carried out at temperatures of 600 °C, 700 °C, 800 °C and 900 °C, with a residence time of 30 minutes and a heating ramp of 30 ° C/min under N_2 flow. The solid products (biocarbon) and liquid (bio-oil) obtained were characterized by scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR) and gas chromatography coupled to a mass detector. It was determined that bio-oil is composed of alcohols, furans, benzene derivatives, aldehydes and sugars. In the gas obtained, the presence of methane, H_2 and CO_2 was detected by gas chromatography, the latter being the highest proportion.

The process of gasification of the waste was simulated by the addition of air as gasifying gas in the system for the oxidation of the coal obtained in the pyrolysis. In the tests a constant flow of N_2 was used until reaching a temperature of 700 °C, once that temperature was reached, a constant air flow (0.3 mL/min) was added to the system until reaching the maximum temperature (900 °C) and the residence time (30 min), the heating rate used was 30 °/min. The yields of bio-oil and gas obtained depend on the conditions

used, the maximum yields obtained were 40% bio-oil and 60% gas in the pyrolysis-gasification process.

INTRODUCCIÓN

Debido al agotamiento de los recursos fósiles y sus altos costos, la búsqueda de opciones alternativas al uso de combustibles fósiles con el fin de suplir las necesidades energéticas existentes se ha incrementado [1-4]. Así, se han realizado investigaciones para desarrollar sistemas de generación de energía, que usen como materia prima recursos renovables que no fueran susceptibles de agotamiento [4, 5]. En la década de los setenta, debido al aumento de precios de los hidrocarburos, se acentuó el interés por el uso de la biomasa como fuente alternativa de energía [6-11].

Por otro lado, los efectos negativos hacia el ambiente debido al uso de combustibles fósiles, motivó la necesidad de establecer planes específicos para el desarrollo de tecnologías limpias y la producción de combustibles alternativos. Actualmente, existe un seguimiento riguroso de emisiones de gases contaminantes como los precursores de la lluvia ácida (NO_X y SO_X), las partículas y los gases causantes del efecto invernadero (CO_2, CH_4 y N_2O). El uso de la biomasa como recurso energético, no incrementa los niveles de CO_2 a la atmósfera, pues la biomasa en su ciclo de vida atrapa las cantidades liberadas de este gas durante su aprovechamiento para la generación de energía, logrando así un ciclo cerrado en el que no existe un incremento neto de producción de CO_2 [12-16]. La biomasa vegetal es reconocida como una de las principales fuentes de energía renovable, sus componentes estructurales son la celulosa, la hemicelulosa y la lignina, de ahí su denominación de biomasa lignocelulósica. Las fuentes de biomasa para uso energético están constituidas por los recursos forestales, agrícolas, agroindustriales y urbanos [17-20]. El uso de la biomasa lignocelulósica como recurso energético tiene algunas ventajas como obtener combustibles sólidos, líquidos o gaseosos dependiendo del método de transformación usado [19-21]. Su aprovechamiento energético produce bajas emisiones tóxicas. Otra ventaja a considerar, es que otorga un valor agregado a residuos considerados desechos y no es susceptible de variaciones de recurso, ocasionadas por condiciones climáticas.

Los procesos de conversión de la biomasa lignocelulósica en energía se dividen en: procesos bioquímicos y termoquímicos. En el caso de los procesos bioquímicos, se puede obtener biogás al someter la materia orgánica a descomposición anaeróbica. Corneli et al.

[19] reportó la evaluación de idoneidad del uso de ensilado de caña, de maíz y de cáscara de olivo, y de salvado de trigo para la obtención de biogás; de la misma forma, se han evaluado otros sustratos, como es el caso de la paja de maíz y papel de desecho por Kwietniewska, et al. [22] y de Yang et al. [23], quienes estudiaron el uso de rastrojo de maíz, desechos de jardín y de residuos domésticos para una digestión anaerobia. Otro tipo de proceso bioquímico es la fermentación alcohólica, en la cual se obtiene como producto del proceso alcohol hidratado que se seca para que sea usable como combustible; Kotarska, et al. [24] reportaron el comportamiento de la paja de maíz sometido a un proceso de fermentación alcohólica. Por otro lado, los procesos termoquímicos se clasifican en combustión, pirolisis y gasificación. En estos procesos, se lleva a cabo la descomposición térmica de la biomasa por medio de la aplicación de calor en atmósferas inertes y/o en presencia de agentes de reacción como oxígeno, aire, vapor de agua, dióxido de carbono, hidrógeno o mezcla de estos gases, los cuales reaccionan con los productos obtenidos del proceso térmico, incrementando su poder calorífico. En trabajos como el de Costa et al. y Parascanu et al. se reportan estudios de diversos tipos de biomasa como pino taeda y eucalipto benthamii [20] y de biomasa residual tales como cáscara y vástago de ricino, bagazo de agave, pulpa de café y aserrín de pino [25] como sustrato en procesos termoquímicos.

Por otro lado, durante el cultivo de agaves o en su procesamiento agroindustrial, ya sea para la producción de licores o de fibras, se generan residuos que podrían servir de materia prima para obtener biocombustibles [26-29]. El henequén (*Agave fourcroydes*) es una planta suculenta, del género de los agaves, perteneciente a la familia de las Agavaceae. Este agave es originario y cultivado principalmente en el Estado de Yucatán (México) para el aprovechamiento de la fibra contenida en las hojas de la planta y usada para hacer sogas, cuerdas, cordones y cuerdas para barcos, alfombras, sacos o costales para empacar y transportar granos y cereales y semillas, como arroz, frijol y maíz y para la fabricación de tejidos [30]. Su ciclo de crecimiento es de 8 a 15 años, aunque se dice que puede llegar a vivir hasta los 25 años, de los cuales los últimos 20 años la etapa productiva de la planta. Durante el ciclo de cosecha de la etapa reproductiva de la planta, se van desechando las hojas de menores tamaños o manchados, quedando en el campo sin ningún tipo de uso o son desechadas en el proceso de selección previo al desfibrado. Una vez finalizada la etapa productiva de la planta de henequén, las hojas verdes son

cortadas, quedando en la planta un tronco con una parte seca, otra verde y el varejón. Las plantas son dejadas en el campo, por lo que se consideran como residuos agrícolas del cultivo de Henequén.

En el presente trabajo, se evaluó el uso de los residuos agrícolas del henequén (tronco, hojas y varejón) como una fuente de carbón, bioaceite y gas de síntesis a través de un proceso de pirolisis y un proceso combinado de pirolisis-gasificación. Se caracterizaron los residuos, mediante la determinación de su composición y propiedades térmicas, así como los productos obtenidos después de los procesos termoquímicos. El presente trabajo se presenta de la siguiente manera:

En el capítulo 1, se presentan los antecedentes y fundamentos teóricos relacionados a este trabajo, se describe la biomasa residual y sus componentes principales, de la misma manera se describen las generalidades de los residuos agrícolas del Henequén así como sus usos, su disposición y los residuos de la misma. También se describe la composición fisicoquímica y las propiedades térmicas de la biomasa, además de los procesos térmicos a los que se somete esta materia prima. Siendo la pirólisis y su relación con el proceso de gasificación uno de los más importantes para este trabajo.

En el capítulo 2, se describe la metodología usada en esta tesis, incluyendo las distintas técnicas aplicadas en la caracterización de los residuos agrícolas del Henequén y de los productos obtenidos del proceso de pirólisis a altas temperaturas.

En el capítulo 3, se presentan los resultados obtenidos de la composición química y caracterización de los residuos agrícolas del henequén (hojas, varejón y tronco). También se muestran los rendimientos obtenidos de las pruebas de pirólisis y del proceso de pirólisis con una etapa de oxidación (simulando un proceso de gasificación). Así mismo se presenta la caracterización de los productos obtenidos (bioaceite, carbón y gas).

Finalmente se presentan las conclusiones del trabajo realizado y la bibliografía usada.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

1.1 Biomasa Residual lignocelulósica

Se considera que la biomasa, toda materia orgánica, es una fuente de energía renovable pues su energía es captada por las plantas del Sol a través del proceso de fotosíntesis. En este proceso, la clorofila de las plantas captura la energía sola, y convierte el dióxido de carbono (CO_2) proveniente del aire y el agua provenientes del suelo, en carbohidratos para formar la materia orgánica. Cuando estos carbohidratos se queman, regresan a su forma de dióxido de carbono y agua, liberando la energía contenida. De esta manera, la biomasa almacena la energía solar como una especie de batería. Hay una gran cantidad de productos disponibles con gran potencial para la generación de energía como son los cultivos energéticos, los residuos agrícolas, los residuos forestales, los residuos industriales y los residuos urbanos [17-20]. La fotosíntesis en las plantas, determina la producción de carbohidratos, tanto estructurales como no estructurales que conforman los tejidos de la misma. Los componentes de la biomasa lignocelulósica o vegetal incluyen celulosa, hemicelulosa, lignina, lípidos, proteínas, azúcares simples, almidones, agua, hidrocarburos, cenizas y otros compuestos. Las concentraciones de cada componente varían en función de la especie, tipo de tejido vegetal, etapa de crecimiento y las condiciones de cultivo [31].

Los combustibles de biomasa pueden dividirse de forma genérica en cuatro clases de materiales: 1) maderas y leñosos 2) herbáceos y otros materiales de crecimiento anual como pajas, pastos, hojas, subproductos 3) agrícolas y residuos biológicos como cáscaras, granos, huesos o pepitas de frutos y estiércol animal 4) derivados de residuos combustibles y de residuos o papeles no reciclables, a menudo mezclados con plásticos [31].

La industria agrícola es una gran fuente de generación de materiales fibrosos (raíces, tallos, hojas u otras partes de las plantas), que por general son un subproducto de los procesos agrícolas y representan una fuente de contaminación en los campos [32]. Debido a que estos materiales vegetales están constituidos por fibras lignocelulósicas,

podrían ser una fuente importante para la obtención de celulosa [33] o para la obtención de materiales compuestos [34]. Las mayores fuentes de obtención de fibras lignocelulósicas son los subproductos del cultivo de caña de azúcar, bambú, maíz, coco, arroz y otros cultivos intensivos. La mayoría de las fibras naturales provienen de plantas que se encuentran en países en vía de desarrollo, como la India, China y algunos países latinoamericanos. La producción es difícil de estimar a causa de la diversidad de fuentes y de especies; sin embargo, se puede hacer una estimación a partir de referencias bibliográficas [35]. De este tipo de fibras, las que se encuentras con mayor disponibilidad son las pajas de cereales, los tallos de maíz, de sorgo y el bagazo de caña de azúcar, como se muestra en la Tabla 1.1 [36-38].

Tabla 1.1. Principales fibras lignocelulósicas disponibles a escala mundial.

Fuente	Miles de toneladas de fibras secas*
Madera	1 750 000
Paja (Trigo, arroz, avena, lino)	1 145 000
Tallos (maíz, sorgo, algodón)	970 000
Bagazo de caña de azúcar	75 000
Cañas o juncos	30 000
Bambú	30 000
Fibras de algodón	15 000
Tallos (yute, kenaf, hemp)	8 000
Papiro	5 000
Peliberianas (yute, kenaf, cáñamo)	2 900
Linters de algodón	1 000
Alfa, esparto	500
Hojas (sisal, abacá, henequén)	480
Hierbas y pastos (hierba elefante)	200

* disponible por año;

La madera es principalmente utilizada en la producción de papel

En nuestro país existen otras fuentes de obtención de fibras lignocelulósicas, además de las antes mencionadas, como son los agaves (henequén, tequilana, lechuguilla, etc.)[39]. En el caso particular del henequén, que es una planta de gran importancia para la economía del estado de Yucatán, su cultivo ha decaído en los últimos años al ser sustituida en sus aplicaciones tradicionales (fibras duras) por materiales sintéticos. Debido a lo anterior, se han buscado nuevas formas de aprovechamiento del henequén, a través de alternativas tecnológicamente viables que reditúen beneficios económicos.

En la región de Yucatán, el henequén ha sido objeto de un uso industrial para la obtención de fibras y también los residuos como el jugo de henequén pueden ser utilizados para producir etanol. Este cultivo ha contribuido a la importancia económica de la región en el siglo 20, pero su explotación industrial comenzó a declinar en la década de 1980 con la llegada de las fibras sintéticas. Adicionalmente se pueden aprovechar los desechos agrícolas del henequén que se quedan en el campo (tronco y varejón) como biomasa para la obtención de gas de síntesis por un proceso de gasificación. Actualmente se producen alrededor de seis mil toneladas anuales de henequén con una superficie sembrada de 11 mil hectáreas, a la fecha, la zona de producción en Yucatán está conformada por 45 municipios y se localiza en la parte norte del estado, entre las comunidades productoras destacan Izamal, Telchac Pueblo y Motul [40].

1.2. Residuos agrícolas del Henequén

El Agave fourcroydes (Figura 1.1), comúnmente conocido como henequén, es una planta suculenta extensivamente cultivada en México. Crece en grandes extensiones de la península de Yucatán, dominó la economía local desde finales del siglo XVIII alcanzando una producción de 210,000 toneladas métricas de fibra dura de sus hojas. El cultivo se desarrolla en forma natural, ya que no usan fertilizantes ni pesticidas durante su ciclo vegetativo. La cosecha de las hojas (pencas) es manual, éstas son generalmente cosechadas con más de 1 m de largo y de ellas se extraen las fibras gruesas y fuertes, que son usadas para hacer tejidos, sacos y alfombras [39].

Figura 1.1. Plantación de henequén (a) y residuos agrícolas del henequén (b).

Las hojas crecen desde el suelo, grandes, con forma de lanza y carnosas. Son de color blanco azulado o grisáceo. Todas salen desde el centro de la planta, donde permanecen enrolladas a un tallo central. En los bordes tienen espinas muy agudas y finas, de casi dos centímetros; tienen en sus extremos una dura aguja aproximadamente de unos cinco centímetros de longitud. La cosecha de las hojas de la planta usualmente empieza 6 años después de ser sembrada; la cosecha máxima se alcanza empezando los 10 años de vida de la planta. El agave florece una sola vez en su vida, alrededor de la edad de 16 años de la planta, en la forma de un tallo que asciende entre ocho y diez metros, de diez centímetros de diámetro. En su parte superior van saliendo unas pequeñas ramas en forma de pirámide. Cada una termina en un grupo de flores; cada flor mide entre cinco y diez centímetros. La planta crece en climas calientes (alrededor de 20°C), secos, con alta exposición solar y con menos de mil doscientos milímetros de lluvia al año. Prefiere los suelos volcánicos, arcillosos, abundantes en elementos derivados del basalto y de hierro.

A pesar de que el incremento en el uso de fibras sintéticas y cambios en el uso de ciertos empaques, así como la competencia económica de otras fibras duras naturales que ha reducido la demanda del henequén, éste sigue siendo extensamente cultivado y es de crítica importancia en la economía de Yucatán [41].

Durante la cosecha de la planta de henequén en su etapa reproductiva, se desechan las hojas que no alcanzan el tamaño adecuado y o las características necesarias para ingresar al proceso de desfibrado, quedando en el campo sin ningún tipo de uso. Una vez finalizada la etapa productiva, se cortan las hojas de la planta quedando en la plantación los troncos y el varejón (ver Figura 1.1) los que se pueden considerar como residuos agrícolas de este cultivo. Por otro lado, durante la obtención de la fibra a partir de las hojas, se genera un residuo sólido conocido como bagazo de henequén y uno líquido denominado jugo de henequén. De acuerdo a la literatura, la biomasa residual (residuos agrícolas y agroindustriales) constituye hasta un 98 por ciento del peso de la planta, que por lo general se desecha [42]. Considerando que mundialmente se produjeron alrededor de 300,000 toneladas/año de fibras de sisal y henequén en 2011 [42], lo que genera aproximadamente 15 millones de toneladas por año de residuos que están potencialmente disponibles para la producción de bioenergía. En México, la producción de henequén es de 11,150 toneladas/año [43] por lo que se generan anualmente un total de 557,500 toneladas de residuos.

1.3 Composición estructural y componentes de la biomasa

La composición estructural y química de la biomasa es fundamental para predecir el comportamiento de la misma en su uso para la producción de energía. Debido a que la biomasa vegetal está compuesta principalmente por tres componentes: la celulosa, la hemicelulosa y lignina se le denomina biomasa lignocelulósica. Trabajos como el de Wu et al. muestran el comportamiento e influencia de éstos componentes principales de la biomasa con relación a la producción de hidrógeno a partir de un proceso de pirólisis y gasificación de vapor catalítico obteniendo el rendimiento mayor de hidrógeno a partir de la celulosa (73%) siendo mucho menor el rendimiento con la lignina (42.7%) [44]. En la Figura 1.2 se muestra la estructura de los materiales lignocelulósicos y sus principales componentes; la celulosa es un polímero de D-glucosa unida por enlaces glucosídicos β-

1,4 que se estructuran en largas cadenas lineales (micro fibrillas) unidas por puentes de hidrógeno y fuerzas de van der Waals intramoleculares, formando una estructura cristalina resistente a la hidrólisis y regiones amorfas susceptibles a la degradación enzimática [45]. La degradación térmica de la celulosa se da en un rango entre 271-377 °C, pues esta forma cadenas largas entrelazadas unas con otras por enlaces de hidrógeno, de un modo más compacto que la hemicelulosa, lo que explica la mayor estabilidad térmica con respecto a la hemicelulosa [47].

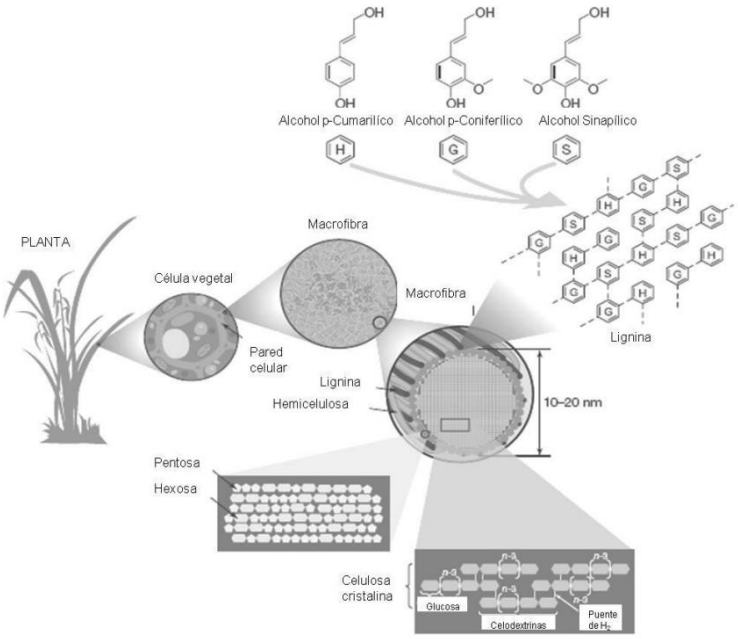


Figura 1. 2. Estructura de biomasa lignocelulósica [48].

La hemicelulosa es un polímero complejo de heteropolisacáridos formado por pentosas (D-xilosa y L-arabinosa) y hexosas (D-glucosa, D-manosa y D-galactosa) que forman cadenas ramificadas y los ácidos 4-O-metilglucurónico, D-galacturónico y D-glucurónico, los azúcares están unidos por enlaces β-1,4 y ocasionalmente por enlaces β-1,3 [46]. De acuerdo a esta estructura que posee, se pude deducir que ante un proceso de depolimerización, como lo ocurre debido al incremento de la temperatura, se necesitará menor energía térmica para fragmentarlo en comparación con la celulosa, por lo que la etapa de degradación se presenta en el rango de 130-270 º C [47]. La lignina es un heteropolímero amorfo, tridimensional y ramificado formado por alcoholes aromáticos que

da soporte estructural, rigidez, impermeabilidad y protección a los polisacáridos estructurales (celulosa y hemicelulosa) y es altamente resistente a la degradación química, biológica y térmica siendo entre 380 y 550°C el intervalo de temperatura de degradación térmica [48].

Además de los componente estructurales, en la biomasa vegetal también se encuentran, en menor proporción, compuestos y materiales que pueden ser extraídos con agua o con solventes orgánicos, además de minerales como oxalatos, sulfatos, silicatos, carbonatos, nitratos, cloruros, entre otros. Siendo los oxalatos de calcio los minerales típicos que se encuentran en las plantas. Se ha reportado que las especies inorgánicas son factores que afectan la velocidad de degradación térmica y rendimiento del carbón, ya que algunos actúan como catalizadores en el proceso [49].

Los extractivos son un grupo de compuestos químicos como los extraíbles polares (hidrófilicos) que engloban compuestos fenoles de bajo peso molecular, aldehídos, ácidos bencenocarboxílicos, aldehídos y cetonas; y los extraíbles apolares (lipofílicos) que incluyen compuestos como alcoholes grasos, alcanos, aldehídos, cetonas, ácidos grasos y ceras, que contribuyen a propiedades como color, olor, durabilidad adhesión, secado y decoloración de la biomasa, se pueden extraer con solventes polares y no polares. La principal propiedad de la biomasa que se puede ver afectada por los extractivos en cuanto a su uso energético es el poder calórico. Los compuestos se encuentran en la pared celular, pero no forman parte de ella, y se pueden eliminar con disolventes como alcoholes, éter, benceno y agua. De acuerdo a su polaridad se pueden dividir en compuestos extraíbles en solventes apolares (lipofílicos) y polares (hidrofílicos). La presencia de extraíbles no modifica la estructura de la biomasa lignocelulósica y contribuye con un bajo porcentaje a su masa, sin embargo, tiene un gran efecto en sus propiedades y en sus procesos de transformación [38].

1.4 Uso de Biomasa para la generación de Bioenergía

La bioenergía se puede definir como la energía obtenida a partir de la biomasa. Para que la biomasa pueda ser usada para generar energía, se tiene que convertir en un producto utilizable como carbón vegetal, gas, etanol y/o electricidad por medio de procesos de conversión, que pueden clasificarse de acuerdo a sus características en procesos termoquímicos y biológicos o bioquímicos. La biomasa usada para generación de

bioenergía, incluye un rango amplio de productos, que se han clasificado de acuerdo al tipo de combustible: los combustibles sólidos (leña, carbón, residuos agrícolas y pecuarios, y residuos municipales) que se pueden utilizar directamente para producir calor y/o electricidad; los combustibles líquidos (etanol, biodiesel o aceites pirolíticos) que se obtienen de cultivos energéticos o residuos agroindustriales (caña de azúcar, oleaginosas, higuerilla, palma de aceite y coco) mediante procesos biológicos, químicos o termoquímicos; los combustibles gaseosos que se obtienen mediante la descomposición anaeróbica o termoquímica de la biomasa [50, 51].

Los procesos de transformación biológicos o bioquímicos, se distinguen por el uso de algún tipo de microorganismos que contribuyen al proceso de degradación de las moléculas que constituyen la biomasa a compuestos simples de gran contenido energético. Existen dos tipos: la fermentación alcohólica de la cual se obtienen biocarburantes como el bioetanol y la fermentación metanogénica o digestión anaerobia generando gases como el metano y el dióxido de carbono. Los procesos de transformación termoquímicos tienen como característica el uso de calor como fuente de transformación principal y son los métodos utilizados en la transformación de la biomasa seca (principalmente paja y madera). En estos procesos, se aplican elevadas temperaturas a la biomasa y se pueden distinguir dos tipos de procesos según la cantidad de oxígeno suministrada en el mismo: el primero es la combustión directa u oxidación completa de la biomasa en presencia de oxígeno, con la liberación del proceso de dióxido de carbono, agua y calor; el otro tipo engloba los procesos de gasificación y pirolisis, que se llevan a cabo con cantidades limitadas o nulas de oxígeno, lo que no permiten la combustión completa de la biomasa, generando en el proceso residuos carbonosos, gases condensables (líquido pirolíticos o bioaceite) y gases incondensables (monóxido y dióxido de carbono, hidrógeno y metano) para la obtención de energía útil [6,7].

Las fuentes de biomasa son tan diversas, que debido a su heterogeneidad la caracterización de la biomasa sirve para obtener una previsión del comportamiento ante las etapas que involucra el proceso de su uso como fuente de energía, que puede incluir: la obtención, el transporte, tratamiento y conversión en energía [4,8]. Las propiedades pueden dividirse en parámetros físicos, químicos y térmicos. En la Tabla 1.2 se describen

algunas de las posibles propiedades que determinan las características y propiedades de la biomasa lignocelulósica para su aplicación en procesos termoquímicos.

Tabla 1.2. Parámetros físicos, químicos y energéticos de la biomasa [52].

Parámetros físicos	Densidades: real y aparente Humedad Distribución granulométrica	Influyen en la selección y el diseño de los equipos de manejo del material y la necesidad de pretratamiento.
Parámetros químicos	Análisis elemental Análisis proximal Componentes estructurales Composición de cenizas Fusibilidad de cenizas	Determinan el comportamiento de la biomasa durante los proceso de la transformación química y termoquímica.
Parámetros energéticos	Poder calórico	Determina la cantidad de energía aprovechable.

La humedad contenida en la biomasa es un compuesto que no es aprovechable energéticamente, por lo tanto, es importante mantener los niveles de humedad al mínimo. El agua que contiene la biomasa requiere energía para ser evaporada, lo que implica mayor cantidad de energía utilizada cuanto mayor sea el porcentaje de humedad presente en la muestra, lo que resulta en un mayor gasto energético y por ende de costo. Además, el contenido de humedad en la biomasa afecta la calidad del gas y además reduce la energía neta obtenida, debido a que se requiere un gasto de energía para vaporizarla. En cuanto a la humedad los valores del 10 al 15% son los más adecuados para los materiales a gasificar. En general, la humedad facilita la formación de hidrógeno, pero reduce la eficiencia térmica. Un análisis elemental de la biomasa permite conocer la cantidad de aire u oxígeno que es necesario introducir como primera aproximación que se contrastará en la práctica. Un análisis inmediato o proximal da información sobre carbono fijo, volátiles, humedad y cenizas. Estos datos son importantes a la hora de elegir la tecnología de gasificación y el tiempo de residencia en el reactor, para reducir al máximo los residuos quemados no carbonosos, es decir, agotar al máximo el PCI de la biomasa. Conociendo el poder calorífico del combustible, se obtiene una idea aproximada del poder calorífico del syngas. El poder calorífico se puede calcular a partir del análisis elemental. En la biomasa la energía química se encuentra guardada en dos formas, carbón fijo y materia volátil; el contenido de materia volátil de un combustible sólido, es la porción liberada como gas (incluyendo la humedad) por calentamiento. El contenido de carbón

fijo, es la masa remanente después de liberar los volátiles, excluyendo el contenido de cenizas y humedad. El contenido de materia volátil y carbón fijo sirve para medir la factibilidad de la biomasa para ser empleada en los procesos de conversión termoquímica [4,8,12,52].

En la actualidad se usan o están en experimentación diversas tecnologías para la producción de bioenergía, a partir de la biomasa a escala industrial. Cabe mencionar entre éstas, las calderas de recuperación de calor, los dispositivos de cogeneración para la producción de calor y energía eléctrica, y los gasógenos de recuperación de energía de alto rendimiento. Desde el punto de vista económico, ambiental y social, la idoneidad de los diferentes sistemas de producción de bioenergía dependerá mucho de las circunstancias nacionales y locales. Para asegurar que se alcancen los objetivos de política, es necesario que en la planificación de una estrategia relativa a la bioenergía se lleven a cabo análisis de diferentes alternativas y sus impactos generales [1,4].

1.5 Métodos Termoquímicos de producción de bioenergía

La producción de bioenergía mediante procesos termoquímicos se puede realizar de diversas formas, desde la quema de leña para cocinar los alimentos hasta la gasificación de astillas de madera para la producción de combustible de transporte o en la generación de electricidad. Los sistemas de gasificación/combustión de residuos sólidos bien sea de origen forestal, agrícola o urbanos se enmarcan dentro del desarrollo sostenible, tanto en los países desarrollados como en los emergentes, ya que se integran con planes de manejo integral de residuos sólidos, generando energía eléctrica, disminuyendo la dependencia energética de combustibles derivados del petróleo y reduciendo las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera. La gasificación es uno de los procesos que aporta mayor valor añadido a la generación energética mediante biomasa, al permitir la obtención de un gas que puede ser utilizado tanto para la generación de energía térmica como eléctrica, incluyendo la combinación de ambos procesos (mediante sistemas de cogeneración). El proceso está conformando por varios fenómenos complejos que van desde los mecanismos de transferencia de masa y energía en un sistema reactivo heterogéneo, derivando las etapas de secado y devolatilización del

combustible, para dar paso a la oxidación de los volátiles y el carbón, con el consecuente cambio del diámetro de las partículas y las pérdidas de presión en el lecho.

El principal componente de la biomasa es el Carbono (C), con un proporción del 30 al 60% en peso de materia seca de acuerdo al contenido de cenizas [53]. El segundo elemento en importancia, con un 30 a 40% en peso de materia seca de biocombustible es el Oxígeno. El tercer componente principal es el Hidrogeno (H), que comprende normalmente de 5 a 6% en peso de la materia seca. Mientras que el Nitrógeno (N), el Azufre (S) y el Cloro (Cl) suelen ser menos del 1% en peso de la materia seca, pero puede exceder este valor en diferentes biocombustibles [54]. Los componentes que conforman la ceniza resultante de la combustión de la biomasa son metales alcalinos, metales alcalinotérreos y Silicio [54]. Los análisis de diferentes tipos de biomasa que se pueden utilizar como combustibles demuestran que tienen un contenido de S muy inferior a cualquier tipo de Carbón [55]. Por otro lado, el término «calidad del combustible» define las características químicas y físicas de un combustible. Las características químicas dependen de la materia prima, las condiciones de cultivo y la gestión agrícola, las principales características químicas son [55-57]:

- contenido de humedad
- contenido de ceniza
- Las concentraciones de elementos inorgánicos
- Las cenizas en forma de elementos.

Las características físicas describen los parámetros del combustible que se ven afectados por el tipo de proceso que la biomasa ha sufrido. Por lo tanto, se incluyen dentro de las características físicas [57]:

- El tamaño de partículas
- Las formas preponderantes de las partículas
- Las propiedades mecánicas

1.6 Proceso de Pirólisis y Gasificación

La gasificación y la pirólisis son dos procesos termoquímicos estrechamente relacionados, pero con una diferencia importante entre ellos: el uso de un gas gasificantes en el primero y el uso de atmósfera inerte en el segundo. Los agentes gasificantes en la gasificación reaccionan con carbono sólido y los hidrocarburos más pesados para convertirlos en los gases de bajo peso molecular como CO y H_2, mientras que en la pirolisis eso no ocurre. La pirolisis de la biomasa es básicamente una descomposición termoquímica en una gama de productos útiles, ya sea en la ausencia total o con un suministro limitado de agentes oxidantes que no permiten la gasificación. La gasificación es la conversión termoquímica de la materia prima ya sea sólida o líquida, que contenga carbón (biomasa lignocelulósica), en un combustible gaseoso útil (gas de síntesis) que puede ser usado para generar vapor o para la producción de electricidad.

Tabla 1.3. Subproductos obtenidos durante el proceso de pirolisis. [58]

Fracción	Líquida	Sólida	Gaseosa
Componente	Metanol, Fenol, Acetona, Acetaldehído, Ácido fórmico, Metilfurfural, Etanol, Aceites ligeros, Otros.	Carbón, Sales, Metales, Cenizas,	Hidrógeno, Nitrógeno, Metano, Etano, Hidrocarburos C4-C7, Amoniaco, Oxígeno, Monóxido y Dióxido de carbono, Otros.

La proporción de la mezcla resultante de la pirólisis, depende de las condiciones del proceso como es la temperatura de operación, la velocidad del calentamiento y la composición de la biomasa utilizada. Las pruebas de pirolisis pueden describir el comportamiento térmico de la biomasa a temperatura inferior a 550 °C. Se ha demostrado experimentalmente que la presencia de vapor de agua durante la pirolisis de la biomasa no afecta el desarrollo del proceso ni la formación de los productos hasta temperaturas del orden de 550 °C. A partir de esta temperatura se inician de manera apreciable las reacciones heterogéneas de gasificación entre el vapor de agua y el carbonizado de la pirolisis. Se puede diferenciar dos procesos para la pirolisis de biomasa de acuerdo a la

velocidad de calentamiento: pirolisis lenta y la pirolisis rápida. La pirolisis lenta que se realiza con velocidades de calentamiento del orden de 1 a 20 °C/min, presentan reacciones hasta 500 ◦C que promueven la formación de carbonizado y en la que se puede obtener una producción de fase solida de alrededor del 35% [38]. La pirolisis rápida se lleva a cabo con velocidades de calentamiento del orden de 500 a 1000 °C/min y permite maximizar la producción de condensados, en esta se puede obtener una producción de fase gaseosa del orden del 70 al 80 % [59].En el proceso de gasificación, la biomasa se transforma en hidrocarburos más ligeros, incluso en monóxido de carbono e hidrógeno. Esta mezcla de gases llamada gas de síntesis o “syngas”, tiene un poder calorífico inferior (PCI) equivalente a la sexta parte del poder calorífico inferior del gas natural, cuando se emplea aire como agente gasificante [63, 64].

Durante el proceso de gasificación se observan cuatro etapas de reacción: secado, pirolisis, reducción y oxidación. En la primera etapa de secado se lleva a cabo la evaporación del agua contenida en el mismo. Durante el proceso de pirólisis las moléculas grandes de hidrocarburos complejos de biomasa se descomponen en moléculas relativamente pequeñas y más simples de gas, líquido y carbón. Durante este proceso, la materia orgánica se transforma en productos de alto contenido energético como el carbón, alquitrán y gases (hidrógeno, nitrógeno, metano, etano, propano, butano, pentano, amoníaco, oxígeno, monóxido y bióxido de carbono) que pueden ser utilizados como combustibles; además se producen aceites ligeros (mezclas de benceno, tolueno, xileno y otros), sales y metales reducidas que se pueden usar como materia prima en otras etapas del proceso de gasificación como son la oxidación y reducción [60]. En la etapa de reducción y oxidación se llevan a cabo reacciones donde el carbón producido en la etapa de pirólisis se oxida al reaccionar con el agente gasificante (aire, O_2, entre otros) para formar nuevos compuestos como CO; el agua evaporada en la etapa de secado reacciona con el CO y el C, obteniéndose compuestos como CO_2 e H_2 como se puede observar en la Figura 1.3 donde se muestra el diagrama general del proceso de gasificación descrito y sus etapas.

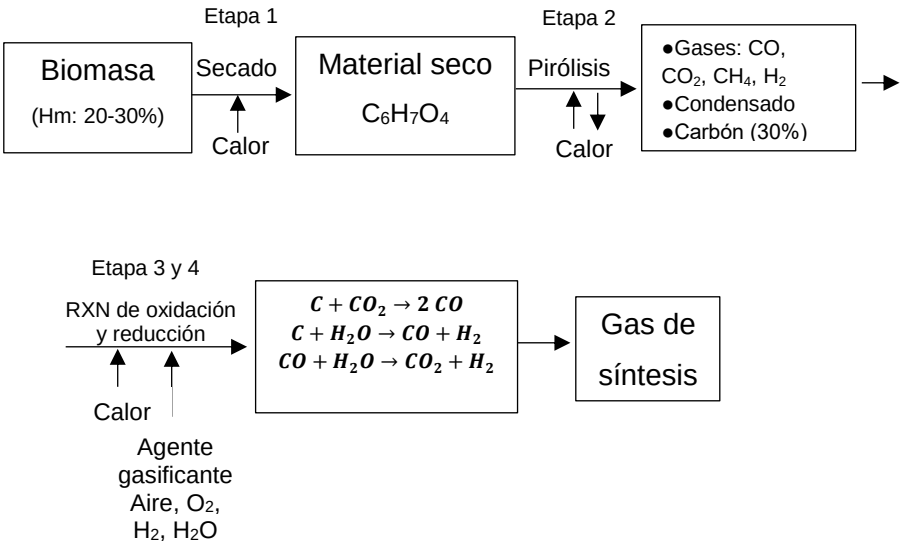


Figura 1. 3. Diagrama flujo del proceso de gasificación y sus etapas.

Dependiendo del agente gasificante usado, los rendimientos y los productos obtenidos cambiarán. Wu et al. usaron vapor catalítico en un proceso de pirólisis y gasificación para favorecer la producción de hidrógeno a partir de biomasa [44].

El rendimiento del proceso de gasificación varía dependiendo de la tecnología, el combustible y el agente gasificante que se utilice, obteniéndose valores en el rango de 70-80%. El resto de la energía introducida en el combustible se invierte en las reacciones endotérmicas, en las pérdidas de calor de los reactores, en el enfriamiento del syngas, necesario para su secado (eliminación de vapor de agua) y filtración, y en el lavado (cuando es necesario eliminar los alquitranes). Además de sustituir a combustibles ligeros de origen fósil, la gasificación permite obtener altos rendimientos eléctricos a partir de biomasa, lo que no ocurre en la combustión directa para generación de vapor y posterior expansión de éste en un turbo alternador. Mediante gasificación se pueden alcanzar rendimientos eléctricos de hasta un 30-32% mediante el uso de moto-generadores accionados por syngas, mientras que con un ciclo Rankine convencional simple las cifras rondan en un 22% de rendimiento eléctrico. Por otro lado, los productos de la gasificación (CO y H_2) pueden usarse para sintetizar combustibles líquidos de alta calidad como en el proceso Fischer-Tropsch [61].

Existen dos tecnologías principales de gasificación, en función del tipo de gasificador [62]:

• La de lecho fijo que, a su vez, se subdivide dependiendo del sentido relativo de las corrientes de combustible (biomasa) y agente gasificante. Este tipo de gasificador ha sido reportado adecuado para aplicaciones de generación de energía y calor a pequeña escala [56, 63, 64]. Cuando las corrientes son paralelas, el gasificador se denomina “downdraft” o de corrientes paralelas; cuando circulan en sentido opuesto, se denomina “updraft” o de contracorriente.

• La de lecho fluidizado, en la que el agente gasificante mantiene en suspensión a un material inerte y al combustible, hasta que las partículas de éste último se gasifican y convierten en cenizas y son arrastradas por la corriente del syngas. El concepto básico de lecho fluidizado, se ha adoptado para mejorar la transferencia de calor entre las partículas de combustible para un mejor proceso de gasificación y por lo tanto, un lecho fluidizado puede operar bajo condiciones casi isotérmicas [76].

1.7. Uso de agaves para la generación de bioenergía por métodos termoquímicos

Existen muchos trabajos sobre la utilización de biomasa lignocelulósica para la obtención de bioenergía mediante algún tratamiento bioquímico [19, 22-24, 67] o termoquímico [20, 21, 65]. Hughes et al. [67] mostraron una atractiva alternativa el uso de procesos bioquímicos y termoquímicos acoplados para la obtención de biocombustibles y bioproductos de interés comercial, usando el concepto de biorefinería que tiene como objetivo el aprovechamiento de todos los recursos disponibles incluso los residuos generados en el proceso. La etapa inicial del concepto de biorefinería integrada propuesta en este trabajo consiste en procesos de fermentación usando las siguientes levaduras: *Kluyveromyces* (F1), *Yarrowia* (F2), *Saccharomyces* (F3) y *Rhodotorula* (F4), para la conversión de materiales de desecho del café en bioetanol, fertilizante de amoníaco, aminoácidos para la alimentación animal, bioquímicos útiles, y aceites y otras moléculas orgánicas para biodiesel y para pirólisis para producir gasolina renovable. Sin embargo, cosechar café no es una operación que dure todo el año y para evitar el tiempo de inactividad en la biorrefinería, se proponen etapas adicionales donde se procesarían otros desechos agrícolas disponibles, principalmente de caña de azúcar, palma de aceite, flores cortadas, plátanos, arroz, maíz y cacao en grano. Yang et al [28] compararon la composición química y las propiedades termoquímicas del bagazo húmedo de *Agave tequilana* y las hojas de *Opuntia ficus* (nopal) para la generación de bioenergía; observó

que ambos materiales contenían una gran cantidad de agua, 84.9% en el bagazo húmedo de agave y de 93.9% en las hojas de nopal. El contenido en base seca de carbohidratos estructurales (celulosa y hemicelulosa) fue de 43.8% y 36.3% para el bagazo de agave y las hojas de opuntia, respectivamente; mientras que se tuvo un bajo porcentaje de lignina, del 13.1% para bagazo de agave y 12.3% para el nopal, estos valores se reflejaron al obtenerse valores de poder calorífico superior (HHV) inferiores a los registrados para la biomasa leñosa. Al obtenerse un bajo porcentaje de celulosa cristalina de la celulosa total, y un bajo porcentaje de lignina, se concluyó que el *Agave tequilana* y la opuntia pueden degradarse más fácil en azúcares fermentables en comparación con la biomasa leñosa y herbácea. Parascanu et al [25] reportan el estudio de 6 tipos de biomasa (cascarilla de ricino, tallo de ricino, bagazo de agave, pulpa de café, tronco de Opuntia y aserrín de Pinus) usando tratamientos térmicos como la combustión, pirólisis y gasificación. En el trabajo se muestran diferentes configuraciones de procesos tomando en cuenta la caracterización físico-química de la biomasa, para favorecer los rendimientos. La pulpa de café fue la más adecuada para la gasificación debido a la cantidad y calidad del gas combustible producido, el cual contenía cantidades superiores de CO, CO_2, H_2 Y CH_4 en comparación con las demás tipos de biomasa, lo que está relacionado con el mayor contenido de carbono e hidrógeno en la muestra (43.33 y 5.69% en peso, respectivamente) además, podría estar relacionado con el alto contenido de carbono fijo en la pulpa de café (21.23% en peso). Existen trabajos relacionados con el aprovechamiento de los agaves y sus residuos en procesos térmicos para la obtención de bioenergía; Chávez et al. [68] estudió el uso los residuos del proceso de obtención de mezcal, a partir de Agave Salmiana en un proceso de pirólisis a 450°C, usando el bagazo y fibras de desperdicio siendo un proceso alternativo para el mejor aprovechamiento de recursos disponibles, se comprobó que el bagazo pirolizado tiene un calor de combustión de 19.36 MJ/Kg siendo este mucho mayor (más del doble) en comparación con el del bagazo o fibra (9.55 y 8.4 MJ/Kg, respectivamente), siendo un indicativo preliminar de que estos residuos son viables como combustibles sólidos en un proceso de pirólisis a 450°C. Fonseca et al. [27] caracterizaron los residuos agrícolas (tallo verde, tallo seco y varejón) del cultivo de henequén para obtener información sobre su composición química y sus propiedades térmicas. Los residuos fueron pirolizados en un equipo de horno tubular para evaluar su uso potencial para la producción de bio-aceite. El mayor rendimiento de bio-aceite (50.33% en peso), el contenido más alto de celulosa (29.55% en peso), y el más

alto contenido de extraíbles (25,59% en peso) se obtuvieron en la muestra de tallo verde Este resultado es consistente con lo reportado en bibliografía pues existe una relación entre el contenido de celulosa y extraíbles con el rendimiento de bio-aceite que se puede obtener de un material dado, de forma inversa ocurre con el porcentaje de lignina, pues mientras mayor porcentaje de lignina menor es el rendimiento de aceite.

HIPÓTESIS

La pirólisis y gasificación de los residuos agrícolas del Henequén es una opción viable para la obtención de combustibles líquidos y gaseosos, generando un producto con valor económico, de interés comercial y/o social.

OBJETIVO GENERAL

Evaluar la utilización de los residuos agrícolas del henequén como materia prima en la generación de combustibles líquidos y gaseosos.

OBJETIVOS PARTICULARES

1. Caracterizar los residuos de henequén seleccionados, mediante la determinación de sus propiedades fisicoquímicas y térmicas.
2. Someter al proceso de pirólisis los residuos agrícolas del henequén, y gasificar el residuo carbonoso como una etapa adicional al proceso de pirólisis inicial para obtener los productos deseables: bioaceite y gas.
3. Determinar algunas propiedades termoquímicas de los productos líquidos y sólidos obtenidos a partir de la pirólisis de los residuos agrícolas del henequén.

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA

2.1 Caracterización de los residuos agrícolas del henequén

En este trabajo se utilizó como materia prima los residuos agrícolas del Henequén recolectados de una planta que se encontraba ubicada en el Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY) (ver Figura 2.1). Se recolectó toda la planta, separándose en tres partes: el tronco, el varejón y las hojas, las cuales ya estaban un tanto secas pues la planta se encontraba floreciendo (última etapa de vida de la planta). Cada parte de la planta se cortó en tamaño adecuado para el molido de las muestras y se secaron al sol para facilitar la molienda de las mismas

Figura 2.1. Planta de Henequén, CICY

. Las muestras se molieron en forma individual en un molino de cuchillas marca Brabender utilizando una criba de 1mm de tamaño de malla. Posteriormente fueron tamizadas y la muestra retenida entre la malla N° 40 y 60 se usó para su caracterización y evaluación como materia prima para el proceso de pirólisis y gasificación.

2.1.1 Determinación del contenido de extraíbles

Se determinó la composición química de los residuos mediante la cuantificación de extraíbles de acuerdo con la norma TAPPI T-264 cm-97 (TAPPI, 2007). Mediante una extracción soxhlet con una mezcla de etanol-benceno seguida por una extracción con etanol, se determinaron los extraíbles con solventes orgánicos. Posteriormente, se realizó también una extracción con agua para la remoción y cuantificación de los componentes polares. La extracción con solventes orgánico se realizó en un reflujo de 16 ciclos durante 4 a 5 horas en el caso de la extracción con etanol-benceno y etanol. Para la extracción con agua, la muestra fue calentada a ebullición durante 1 hora, repitiendo este proceso 3 veces usando el mismo filtro y cambiando el agua de lavado. El residuo recuperado se lavó con agua hirviendo y se secó en una estufa a 100°C, hasta alcanzar peso constante. Todas las muestras se hicieron por triplicado.

2.1.2 Análisis por FT-IR de extraíbles

Se obtuvieron los espectros de FT-IR de las muestras, usando un espectrofotómetro de Infrarrojo con transformada de Fourier, modelo 460 Nicolet. Se usaron 120mg de KBr para preparar la pastillas y se colocó una cantidad de la muestra líquida una vez hecha la pastilla, posteriormente se colocaron en el equipo FT-IR para su análisis en el rango de 4000 a 400 cm^{-1}.

2.1.3 Análisis Termogravimétrico

Se realizó el análisis termogravimétrico de las muestras mediante la medición del cambio de masa de las muestras, mientras se somete a un rampa de calentamiento en una atmósfera de nitrógeno. Se usó un analizador termogravimétrico TGA de Perkin Elmer. En un crisol de platino se colocaron 20 mg de muestra y se calentó en la balanza, los cambios de masa fueron medidos por la balanza que viene integrada al equipo y se

registraron los procesos térmicos ocurridos durante la prueba. Se usó N_2 como gas de arrastre y una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta alcanzar los 700 °C.

2.2 Pruebas de pirólisis

Se realizaron pruebas de pirólisis de los residuos agrícolas del henequén, a diferentes condiciones de reacción con el fin de cuantificar los rendimientos de los productos obtenidos, y determinar las condiciones que favorezcan la obtención de producto deseado (bioaceite y/o gas). Se usó un tamaño de partícula 0.25 a 0.42 mm (malla >60 y < 40), variando la temperatura máxima y la velocidad de calentamiento, manteniendo el tiempo de residencia. El sistema usado para el proceso consta de: un sistema de alimentación de nitrógeno, un horno tubular de la marca ThermoFisher Scientific con controlador de temperatura (Figura 2.2), un sistema de enfriamiento y de colección de bioaceite y gas. Se depositaron 8 gr de muestra dentro de un reactor tubular de cuarzo de 1 pulgada de diámetro colocado dentro del horno. La reacción de pirolisis se llevaron a cabo a temperaturas máximas de 600°C, 700 °C, 800°C y 900°C, utilizando un flujo de N_2 de 10 mL/s, con tiempo de residencia de 30 minutos y velocidad de calentamiento de 30°C/min.

Figura 2.2. Sistema experimental para el proceso de pirólisis.

Las fases líquidas y sólidas obtenidas se cuantificaron gravimétricamente para determinar el rendimiento de cada una de las fases, mientras que la fase gaseosa se calculó por diferencia al 100%.

Adicionalmente, se realizaron pruebas de gasificación de los residuos carbonosos obtenidos después de la pirólisis. Primero se llevó a cabo las a pirólisis con un flujo de N_2 de 10 mL/s y velocidad de calentamiento de 30°C/min, hasta alcanzar una temperatura de 700°C; una vez alcanzada la temperatura, se adiciona al sistema un flujo de aire de 10 mL/s, para dar lugar a las reacciones de oxidación y reducción del residuo sólido carbonoso, la temperatura máxima fue de 900°C.Durante el proceso se tomaron muestras de gas a diferentes temperaturas (a 600°C y 800°C) para su posterior análisis.

2.3 Caracterización del bioaceite y biocarbón

2.3.1 Caracterización mediante análisis elemental del bioaceite y carbón

Se utilizó un analizador elemental CHONS marca Thermo Scientific Modelo Flash 2000 para cuantificar el carbón, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre de las muestras de bioaceite y carbón que se obtuvieron de la reacción de pirólisis del tronco de los residuos agrícolas del henequén. Se usaron charolas de estaño, dentro de las cuales se usaron 3mg de muestra y 10mg de V_2O_5 (pentóxido de vanadio) como catalizador para poder cuantificar el contenido de azufre de la muestra. 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 joules [70]; el poder calorífico normalmente se expresa en $\left[\frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}}\right]$ o $\left[\frac{\text{KJ}}{\text{Kg}}\right]$. Mediante el análisis elemental de las muestras se calculó el poder calorífico con una ecuación reportada en la literatura: *Ecuación de Dulong [69].*

$$\text{Poder Calorífico}\left[\frac{\text{KJ}}{\text{Kg}}\right] = \left[33.829 * \%\text{C} + \left(144.28 * \%\text{H} - \left(\frac{\%\text{O}}{8}\right)\right) + 9.42 * \%\text{S}\right] * 10$$

En los que se usan los porcentajes de C=Carbono H=Hidrógeno N=Nitrógeno O=Oxígeno y S=Azufre obtenidos en el análisis elemental.

2.3.2 Análisis por FT-IR del bioaceite y carbón

Se obtuvieron los espectros de FT-IR de las muestras sólidas y líquidas, usando un espectrofotómetro de Infrarrojo con transformada de Fourier, modelo 460 Nicolet. Se usaron 120mg de KBr y 2mg de muestra aproximadamente, según el tipo de muestra (sólida o líquida), para preparar las pastillas que posteriormente se colocaron en el equipo FT-IR para su análisis, en el rango de 4000 a 400 cm^{-1}.

2.3.3 Determinación de la composición química del bioaceite

Las muestras de bioaceite obtenidas en el proceso de pirólisis-gasificación se sometieron a un fraccionamiento para separar y recuperar las fracciones de diferentes polaridades y poder analizarse posteriormente por separado en el cromatógrafo de gases de la marca Agilent 6890N acoplado a un espectrofotómetro de masas modelo 5975BMSD. Para el proceso de fraccionamiento una pequeña cantidad de cada muestra de bioaceite se colocó en una columna de vidrio con sílice, el cual fungirá como filtro, a lo largo de la columna se hicieron lavados usando disolventes con diferentes polaridades; cada lavado se hizo hasta observar que el disolvente pasaba por el filtro completamente limpio, es decir, que ya se removido la fracción correspondiente. El disolvente de lavado se colectó y se secó hasta peso constante. A cada muestra se le hicieron 3 lavados consecutivos con cloroformo, acetato de etilo y por último con etanol. Se usó cromatografía de capa fina para comprobar que el fraccionamiento se hacía correctamente y la fase requerida se habría extraído por completo. Las 3 fracciones (cloroformo, acetato de etilo y etanol) de cada muestra de bioaceite se analizaron usando un cromatógrafo de gases de la marca Agilent 6890N acoplado a un espectrofotómetro de masas modelo 5975BMSD para determinar su composición.

2.3.4 Análisis SEM-EDX del carbón

Para determinación morfológica y los componentes del carbón obtenido se realizó un análisis SEM-EDX utilizando un microscopio electrónico de barrido de la marca JEOL modelo JSM-6360/LV. Los carbones se colocaron en un portamuestras y se analizaron para determinar su morfología y su composición elemental usando espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDX).

2.4 Caracterización de los gases no condensables

Se muestreó el gas del sistema, durante el proceso de pirólisis y gasificación, usando bolsas específicas para gas para su correcto almacenamiento. Se colectaron 5 muestras de gas de cada corrida, las muestras fueron tomadas a: 450°C, 550°C, 650°C, 750°C y 850°C. Para determinar la composición de los gases no condensables, que se produjeron en el proceso de pirólisis y gasificación de los residuos agrícolas del henequén, se utilizó un cromatógrafo de gases marca Perkin Elmer modelo Claurus 500 con un detector de conductividad térmica (TCD). Se utilizó una columna Molsieve de 30 m de longitud y 0.53 mm de diámetro, las temperaturas de operación fueron de 35°C, 50°C y 200°C para el inyector, horno y detector, respectivamente; un flujo de nitrógeno, como gas acarreador, de 10mL/min y se inyectaron 2ml de gas. Debido al tipo de detector del cromatógrafo y a la columna usada, solamente se pudo detectar la presencia de algunos gases como el metano, CO_2 y H_2; el calculando el porcentajes con base al área de los picos de los compuestos detectados por el equipo. Para la determinación real del el gas inyectado, que contiene otros compuestos no-detectables como es el caso del N_2, O_2 y CO, se requieren otro tipo de columna y un detector específico para su detección y cuantificación.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS

3.1 Composición Química de los Residuos Agrícolas del Henequén

En la Tabla 3.1 se muestra la composición química de los residuos agrícolas de henequén. Se puede observar que en la fracción extraída con solventes orgánico, se tiene un mayor porcentaje de extraíbles con el sistema Etanol-Benceno que con solo etanol, indicando que se tiene un mayor contenido de componentes de baja polaridad en los residuos agrícolas de henequén. El porcentaje de extraíbles con solventes orgánicos fue en el siguiente orden: hojas (19.6%) > varejón (11.8%) > tronco (7.5%). Con respeto a los extraíbles con agua, se observó que fue mayor con respecto a la fracción de extraíbles con solventes orgánicos para las muestras de hoja y tronco, lo cual es un indicativo que la mayor parte de los extraíbles de estos residuos son compuestos polares o minerales presentes en los residuos. El hecho de que las hojas presenten el más alto contenido de extraíbles totales se podría deberse a la composición estructural de las hojas y a su función en la planta. Esto está de acuerdo con el bajo el porcentaje de lignina (4.3%) de estas muestras en comparación con el tronco y el varejón que presentaron valores de 22.5 y 17.8%, respectivamente. Los porcentajes de Holocelulosa (celulosa + hemicelulosa) fueron muy parecidos en la muestra de hoja y tronco siendo de 50 y 49% respectivamente, la muestra de varejón mostró un porcentaje de 59%.

Tabla 3.1. Composición química de los residuos agrícolas del henequén.

Extraíbles con:	Hojas	Varejón	Tronco
Etanol-Benceno (%Peso seco)	12.48	8.66	6.32
Etanol (%Peso seco)	7.08	3.11	1.16
Agua (%Peso seco)	25.83	6.05	14.99
Total de extraíbles (%Peso seco)	45.39	17.82	22.48
Lignina (%Peso)	4.29	23.05	28.09
Holocelulosa* (%Peso) * Celulosa + hemicelulosa	50.32	59.13	49.43

3.2 Caracterización de extraíbles mediante FTIR

En la Figura 3.1 se muestran los espectros de FTIR de los extraíbles con benceno-etanol y etanol de los residuos agrícolas del henequén. Se puede observar que en general, los espectros para las mismas fracciones son similares entre sí, variando principalmente en la intensidad relativa de los picos de absorción. La banda ancha intensa a los 3700-3000 cm^{-1} corresponde al estiramiento del enlace oxígeno-hidrógeno de los grupos -OH. Los picos que aparecen en la región de 2925 cm^{-1} y 2850 cm^{-1} son debidos a la vibración de estiramiento de los grupos metilo ($-CH_3$) y metileno ($-CH_2$), respectivamente. Estos picos son mucho más intensos para los extraíbles con etanol-benceno indicando una mayor cantidad de cadenas hidrocarbonadas en estas fracciones. Las bandas entre 1640 cm^{-1} y 1780 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de estiramiento del grupo carbonilo (C=O) indicando la existencia de ésteres, ácidos, acetonas y aldehídos, este pico es menos intenso en las fracciones obtenidas con etanol. Se presenta una banda ancha con máximo en 1050 cm^{-1} correspondiente a los enlaces C-O característicos de alcoholes primarios. La presencia enlaces C-H de grupos alquenos se confirma con la vibración en 780 cm^{-1}.

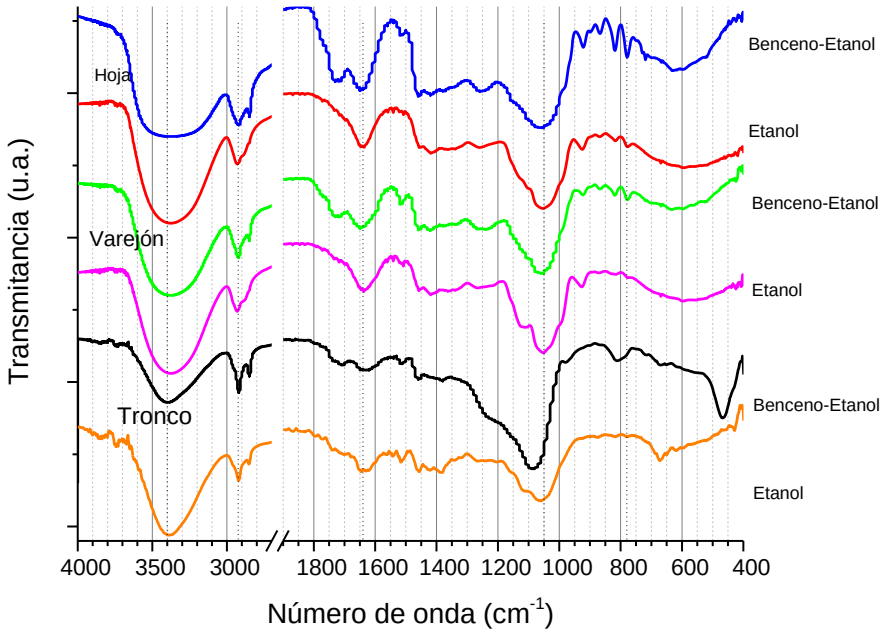


Figura 3.1. Espectros de FTIR de los extraíbles con benceno-etanol y etanol de los residuos agrícolas del henequén.

En la Figura 3.2 se muestran los espectros de FTIR de los extraíbles con agua de las muestras de hoja, varejón y tronco. Se puede observar que en general, los espectros son muy similares entre sí, inclusive en la intensidad de los picos de absorción. La banda intensa a los 3400 cm^{-1} corresponde al estiramiento del enlace oxígeno-hidrógeno de los grupos -OH. El pico que aparece en la región de 2930 cm^{-1} es debido a la vibración de estiramiento del grupo metileno ($-CH_2$). La banda de 1620 cm^{-1} al enlace debido al estiramiento del enlace C=C indicando la posible existencia de grupos alquenos y compuestos aromáticos. Se presenta una banda en 1420 cm^{-1} correspondiente a los enlaces C-H del grupo alcano. Se observan bandas entre 1050-1200 cm^{-1} características de flexiones de enlace como C-O-C, OH y C-O, presentes en alcoholes, ácidos carboxílicos, fenoles y ésteres. Esta variedad de grupos funcionales en los extraíbles se debe que estos compuestos corresponden los metabolitos secundarios que las plantas producen como respuesta a su interacción con el ambiente. Estos metabolitos, dependiendo de su origen biosintético se clasifican en terpenoides, compuestos fenólicos y sus derivados aso como compuestos nitrogenados o alcaloides.

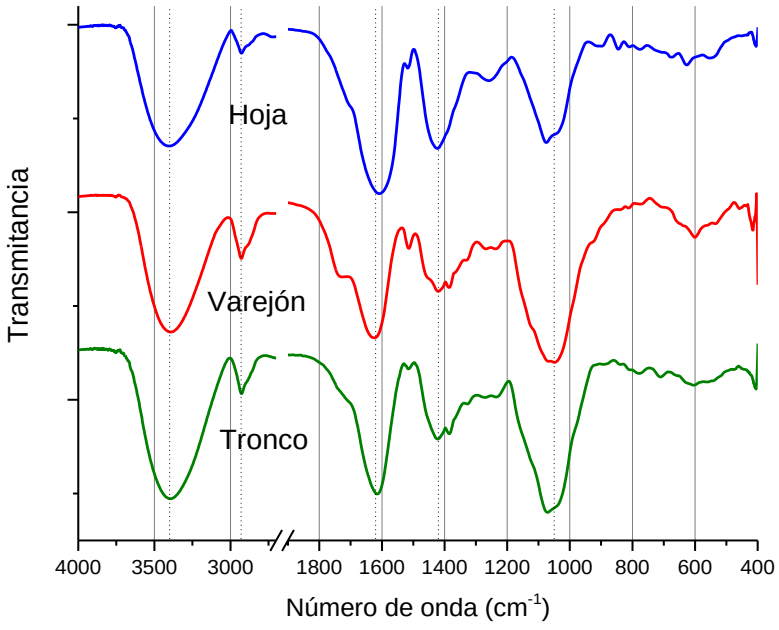


Figura 3.2. Espectros de FTIR de los extraíbles con agua de los residuos agrícolas del henequén.

3.3 Caracterización de lignina mediante FTIR

En la Figura 3.3 se muestran los espectros de FTIR de la lignina obtenida de las muestras de hoja, varejón y tronco que conforman los residuos agrícolas del henequén. Los espectros muestran una banda ancha con máximo de 3400 cm^{-1} debido al estiramiento de los enlaces O-H que están presentes en la estructura de la lignina. También presentan picos en un rango de 3000 cm^{-1} a 2800 cm^{-1} por las vibraciones de estiramiento de C-H de los metilos (CH_2) y metilenos (CH_3). Estos grupos también presentan picos alrededor de 1460 cm^{-1}, a causa del movimiento de tijera del CH_2. Se pueden observar picos alrededor de 1520 cm^{-1} que se dan por el estiramiento de C=C de las estructuras aromáticas. Se presenta una banda en 1460 cm^{-1} correspondiente a los enlaces C-H del grupo alcano.
También se observan picos en la región de 1200 cm^{-1} a 950 cm^{-1}que se deben a la absorción de los enlaces C-O. El pico a 1200 cm^{-1} asocia con la estructura de un alcohol terciario. En el intervalo 900-600 cm^{-1} se observan picos atribuidos a las estructuras aromáticas. Esto grupos corresponden a la estructura de la lignina que esta conformada por estructuras de fenil-propano formando una red entrecruzada.

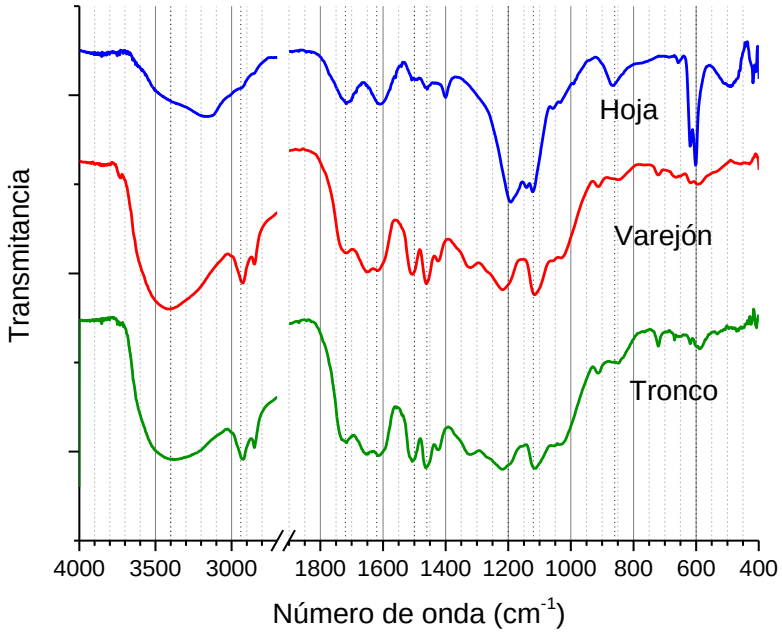


Figura 3.3. Espectros de FTIR de la lignina extraída de los residuos agrícolas del henequén.

3.4 Análisis Elemental CHONS (Carbono, Hidrógeno, Oxígeno, Nitrógeno y Azufre) y cálculo de Poderes caloríficos.

En la Tabla 3.2 se muestran los porcentajes de los elementos principales que componen los residuos, se puede observar que en su mayoría los residuos del henequén al ser un material lignocelulosico (lignina, celulosa y hemicelulosa) está compuesto en mayor proporción por oxígeno y carbono, con un porcentaje del 41-47%% y del 47-53%, respectivamente. El porcentaje de hidrógeno es menor, con valores de alrededor del 5%; también se determinó la presencia de azufre con valores menores al 0.11% en las tres muestras. Las diferencias entre la composición elemental de las partes de la planta de henequén, se refleja en los diferentes contenido energéticos de los mismos. El poder calorífico siguió el siguiente orden: varejón > tronco > hojas, ya que el varejón presentó los valores más altos de carbono y de hidrógeno. Los valores de poderes caloríficos obtenidos de los residuos agrícolas del henequén, están en el rango (12,000-16,000 kJ/kg) de los reportados para otros residuos lignocelulósicos en la literatura tales como el agave tequilana, paja de trigo, los residuos del algodón y residuos de la soya [61, 63, 64].

Tabla 3.2 Porcentajes de análisis elemental CHONS de los residuos agrícolas del henequén.

Análisis elemental CHONS [%Peso] ASTMD 5292			
	Hojas	Varejón	Tronco
Carbono	41.61	46.95	43.21
Hidrógeno	5.62	6.01	5.31
Oxígeno	52.66	46.98	51.39
Nitrógeno	0	0	0
Azufre	0.11	0.06	0.08
Poder Calorífico calculado [kJ/kg]*	12,697.9	16,086.7	13,018.1

* *Ecuación de Dulong [69].*

$$\text{Poder Calorífico}\left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right] = \left[33.829 * \%\text{C} + \left(144.28 * \left(\%\text{H} - \left(\frac{\%\text{O}}{8}\right)\right)\right) + 9.42 * \%\text{S}\right] * 10$$

Dónde: C=Carbono H=Hidrógeno N=Nitrógeno O=Oxígeno y S=Azufre

3.5 Análisis Termogravimétrico (TGA)

La Figura 3.4 muestra los termogramas (TGA) y de su derivada (DTGA) de los residuos estudiados. Se puede observar una zona de pérdida de peso del 5% en el rango de 50 °C a 100 °C asociada a la deshidratación de la muestra, seguida de una zona descomposición principal observada en el intervalo de 180 a 400 °C con una pérdida de peso del 73% para el varejón y del 60% para el tronco y la hoja. Lo que indica una mayor pérdida de compuestos volátiles en las muestras de varejón durante la descomposición térmica de la misma. En esta zona se observa la pérdida de compuestos volátiles presentes en los residuos y de los volátiles generados debido a la descomposición térmica de la hemicelulosa en la zona de 200 a 260 °C y el inicio de la descomposición de la celulosa a temperaturas más altas. Los cambios de peso debido a lo anterior, se aprecia mejor en los termogramas de DTGA (Figura 3.4) en donde se aprecian picos a 220 °C, 320 °C y 380 °C, que corresponde a la pérdida de volátiles, descomposición de la hemicelulosa y de la celulosa, respectivamente. La mayor pérdida de peso de la muestra de varejón en esta zona está de acuerdo con el mayor contenido holocelulosa en comparación con los otros residuos y se podría deber a un mayor contenido de hemicelulosa para esta muestra.

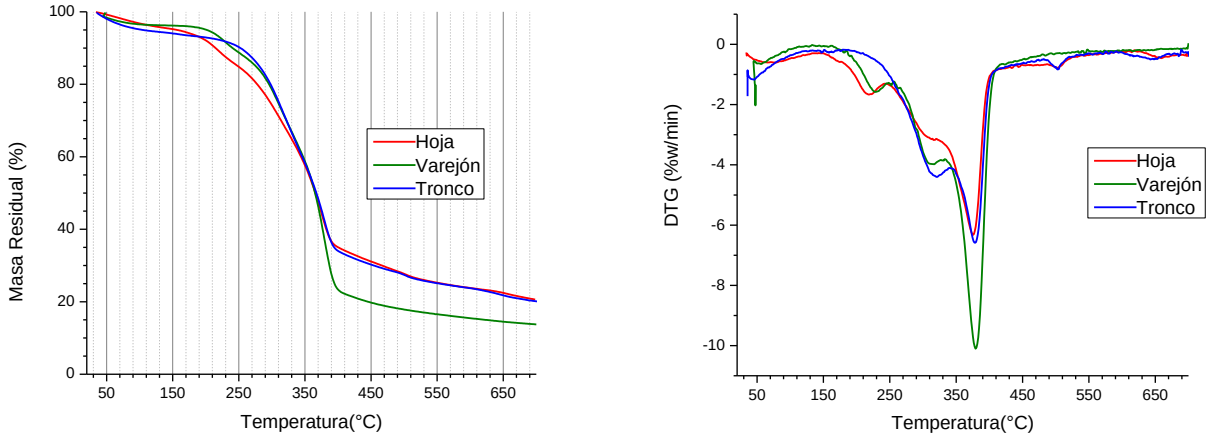


Figura 3.4. Curvas TGA y DTGA de los residuos agrícolas del Henequén

La última zona de alrededor de 400 °C a 650 °C con una pérdida de peso del 15% se asocia a la degradación de la celulosa y parte de la lignina. Se obtuvo una masa residual del 15% para el varejón y del 20% para el tronco y hoja, que corresponde al carbón residual y minerales presentes en las muestras. Debido a las condiciones (atmósfera de nitrógeno con ausencia de oxígeno) en que se realizaron las pruebas, el proceso se asemeja a un proceso de pirólisis por lo que se genera este residuo rico en carbón. Las temperaturas de descomposición máxima TDmáx fueron similares para los tres residuos en el orden de 380 °C. La menor cantidad de extraíbles así como un alto contenido de lignina de la muestra de varejón y tronco resulta en una mayor estabilidad térmica en comparación con las muestras de hojas, como se aprecia del inicio de la descomposición de la hoja a temperaturas más bajas en las curvas de TGA.

3.6 Pruebas de pirólisis y gasificación

En la Tabla 3.3 se muestran los rendimientos de los productos obtenidos de las pruebas de pirólisis y pirolisis-gasificación, de los residuos agrícolas del henequén, obtenidos a diferentes temperaturas: 550, 600, 700, 800 y 900 °C, con una velocidad de calentamiento de 30°C/min. Se puede observar que independientemente del residuo y de la temperatura se obtiene una fracción sólida (biocarbón), una fracción líquida (bioaceite) y una fracción gaseosa (gas de síntesis o syngas). Se observa que los rendimientos de bioaceite obtenidos a las diferentes Tmáx presentaron ligeros incrementos al aumentar la temperatura, con respecto a los valores obtenidos a la temperatura de 550 °C. Esto se podría deber a que la mayor pérdida de masa y por lo tanto la mayor cantidad de volátiles condensables se obtiene a temperaturas menores de 500 °C, como se observa de las curvas de TGA de los residuos. A temperaturas más altas únicamente la fracción carbonosa contribuye a la obtención de gases condensables y no condensables, como se aprecia de la disminución del rendimiento de la fracción carbonosa con la temperatura y el ligero incremento del rendimiento de bioaceite y syngas. El mayor rendimiento de bioaceite se obtuvo en las muestras de varejón siendo de hasta 43%, mientras que las muestras de hoja y tronco presentaron rendimientos más bajos con valores de 30-35% y de 30-40%, respectivamente, lo que está de acuerdo a la mayor pérdida de peso del varejón en las curvas de TGA y a su probable mayor contenido de hemicelulosa. La fracción de carbón se mantuvo entre el 19-28% y la del gas fue del 36 al 47%.

La adición de una etapa de oxidación del residuo carbonoso, mediante la adición de una corriente de aire al sistema a 700°C, se refleja en una disminución del porcentaje de carbón a valores menores del 7% y un incremento en la fracción de gas hasta valores del orden del 62%.para el tronco y del 53 % para el varejón. El valor más alto de gas del tronco se puede deber a la mayor fracción de residuo carbonoso de este residuo.

Tabla 3.3. Rendimientos de los productos de la pirolisis y gasificación de los residuos agrícolas de henequén (Velocidad de Calentamiento de 30°C/min y 30 min de residencia)

Muestra	**Temperatura Máx. (°C)**	**Productos de Pirólisis y Gasificación**		
		Bioaceite (%)	Carbón (%)	Gas (%)
Tronco	550	30.56 ± 2.03	27.51 ± 1.12	41.94 ± 1.17
	600	33.38 ± 0.58	28.05± 0.17	38.57 ± 0.62
	700	29.39 ± 2.24	24.29 ± 0.18	46.33 ± 2.13
	800	35.13± 1.44	23.45 ± 0.15	41.42 ± 1.32
	900	40.00± 0.66	23.68 ± 0.66	36.32 ± 1.31
	900 **	32.25 ± 3.83	5.10 ± 1.76	62.65 ± 5.39
Hoja	550	30.06 ± 5.30	25.54 ± 0.39	44.40 ± 4.92
	600	35.34 ± 2.74	24.22 ± 0.29	40.44 ± 3.00
	700	30.62± 2.65	22.32 ± 0.40	47.06 ± 2.25
	800	31.20 ± 1.51	21.25 ± 0.38	47.56 ± 1.19
	900	35.91 ± 1.05	21.06 ± 0.26	43.03 ± 1.23
	900 **	34.52 ±0.82	5.56 ± 0.60	59.92 ± 0.43
Varejón	550	40.86 ± 1.71	22.86 ± 0.41	36.28 ± 2.08
	600	42.67 ± 4.20	22.78 ± 0.22	34.55 ± 4.37
	700	41.93 ± 2.68	21.66 ± 0.49	36.41 ± 2.32
	800	43.20 ± 1.42	20.15 ± 0.17	36.65± 1.35
	900	37.44 ± 1.49	19.94 ± 0.28	42.62 ± 1.66
	900 **	43.20 ± 5.72	4.20 ± 0.56	53.55 ± 6.28

**con alimentación de mezcla de nitrógeno-aire a partir de los 700 °C.

3.7 Caracterización del bioaceite.

Como se ha señalado antes, el bioaceite se obtiene de los compuestos volátiles condensables, esto es, moléculas pequeñas o generados como producto de la descomposición térmica de las macromoléculas, obtenidos a temperaturas menores de 450 °C y que se condensan al enfriarse la corriente de gases que salen del reactor, este condensado o bioaceite se caracterizó mediantes espectroscopía de FTIR y cromatografía de gases acoplados a un detector de masas para elucidar la estructura de las moléculas recuperadas.

3.7.1 Espectroscopia de FTIR del bioaceite.

En la Figura 3.5 se muestran los espectros FTIR de los bioaceites obtenidos de la pirólisis a 700°C, 800°C y 900°C del tronco de henequén. Se puede observar que los espectros son similares, diferenciándose en la intensidad de los picos y con la aparición y o desaparición de algunas bandas. En los 3 espectros se observa una banda ancha a 3,400 cm^{-1} característico de la vibración de estiramiento del grupo OH, debido a la presencia de agua, ácidos carboxílicos, alcoholes y fenoles en el bioaceite. En el rango entre 3,000 y 2,800 cm^{-1} se presentan picos en los espectros asociado a la vibración de estiramiento del enlace C-H atribuidos a la presencia de alcanos en las muestras, se confirma con los picos asociados a deformaciones del enlace C-H que se observan en 1,380 cm^{-1} y 1330 cm^{-1}. El pico a 1,720 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento C=O del grupo carbonilo, característico de ésteres, cetonas y aldehídos, siendo más agudo en la muestra a 700 °C, observándose que disminuye al aumentar la temperatura a 800 °C y 900 °C. Los picos en 1,610 cm^{-1} corresponden a estiramientos de enlace C=C indicando la existencia de grupos alquenos y aromáticos, se observa que este pico se agudiza al aumento de temperatura. El pico a 1,460 cm^{-1} nos confirma la presencia de grupos aromáticos mono sustituidos y poli sustituidos. En 1,250 cm^{-1} se observan picos que indican posible presencia de fenoles. Los picos a 1,120 cm^{-1} y 1,050 cm^{-1} confirman la existencia de vibraciones de enlaces OH de alcoholes primarios y secundarios. Se observan en los espectros en la región 850 cm^{-1} -650 cm^{-1} debido a la existencia de flexiones =C-H fuera del plano de grupos aromáticos sustituidos [77].

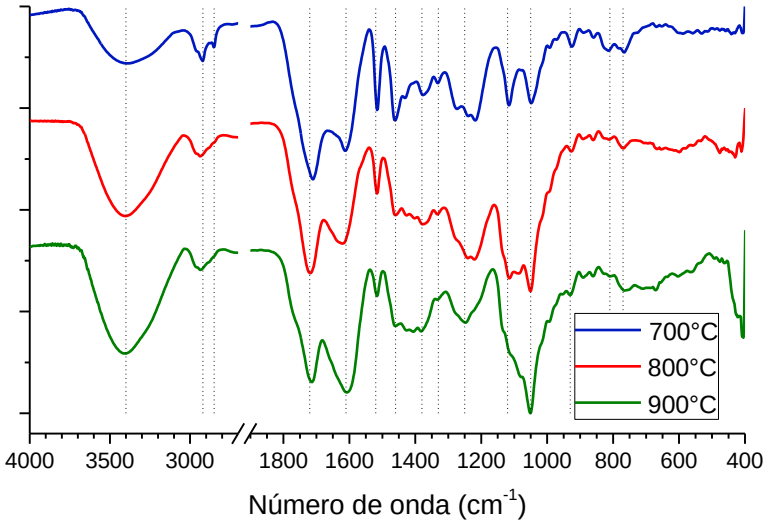
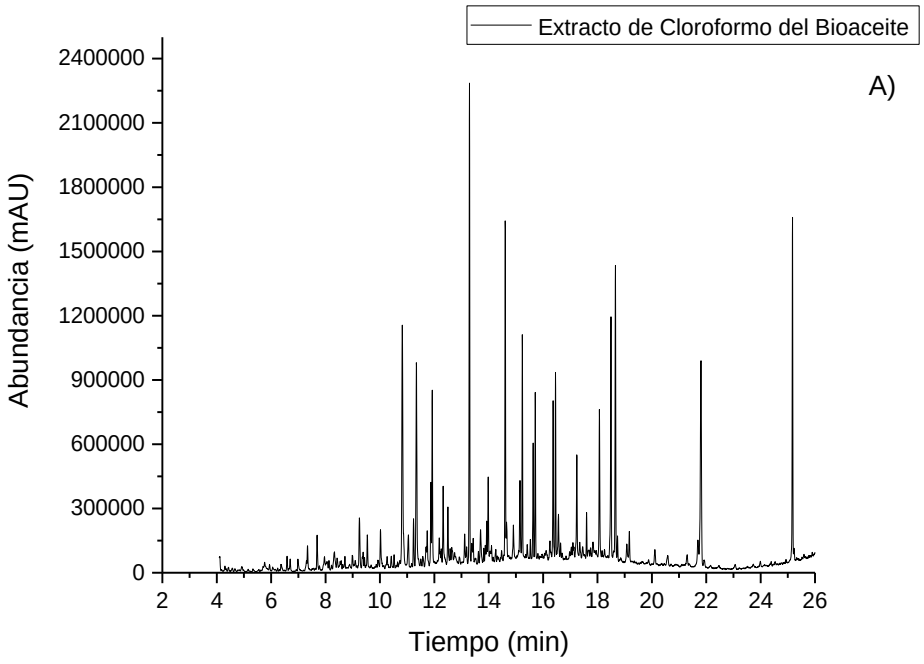
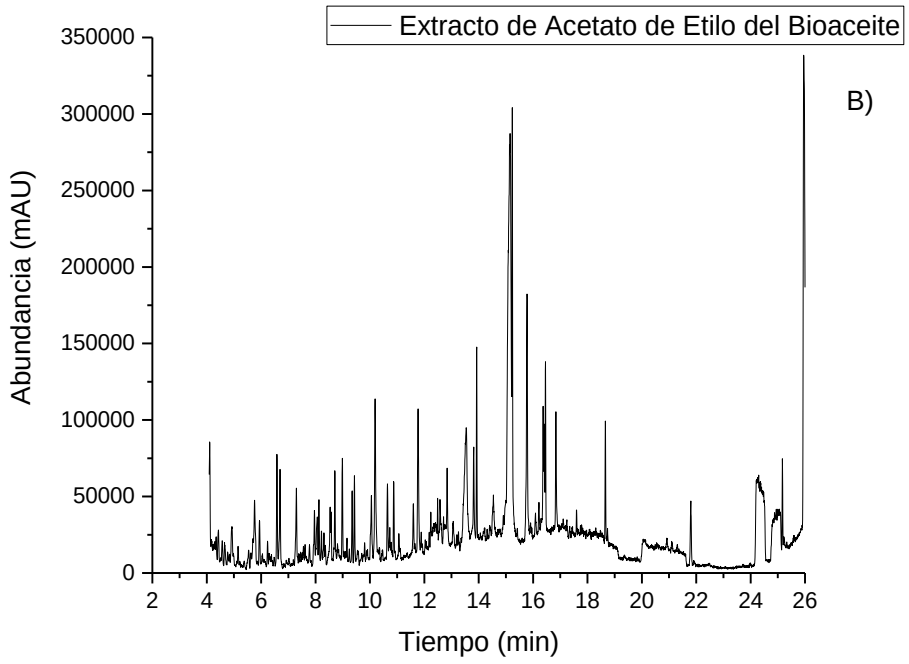


Figura 3.5. Espectro del bioaceite obtenido del proceso de pirólisis-gasificación de los residuos agrícolas del henequén.

3.7.2 Composición química del bioaceite

En la Figura 3.6 se muestran los cromatogramas, obtenidos mediante cromatografía de gases acoplada a un espectrofotómetro de masas, de las fracciones resultantes del fraccionamiento con disolventes de diferentes polaridades (cloroformo, acetato de etilo y metanol). Se observa que la fracción de cloroformo (Figura 17 A)) que corresponde a la fracción de baja polaridad presenta el mayor número de picos en comparación con las fracciones con acetato de etilo (Figura 17 B)) de mediana polaridad y la fracción de metanol (Figura 17 C)) que es la de mayor polaridad.


Extracto de Cloroformo del Bioaceite
A)
Abundancia (mAU)
Tiempo (min)
2400000
2100000
1800000
1500000
1200000
900000
600000
300000
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24
26


Extracto de Acetato de Etilo del Bioaceite
B)
Abundancia (mAU)
Tiempo (min)
350000
300000
250000
200000
150000
100000
50000
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24
26

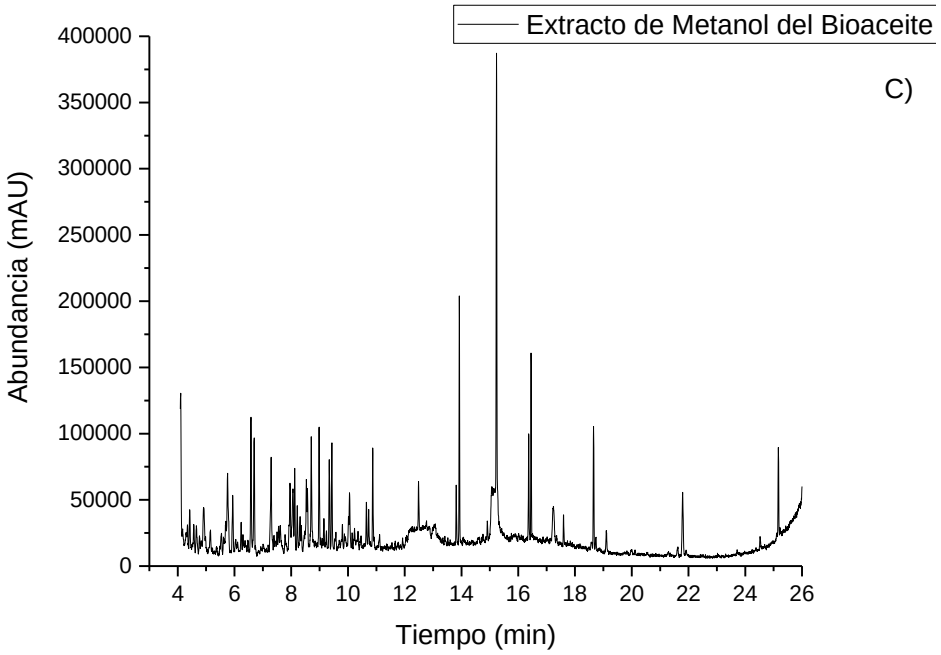


Figura 3.6 Cromatogramas de Gases-Masas de las fracciones del bioaceite obtenido de la pirólisis-gasificación de las muestras de tronco de los residuos agrícolas del henequén. A) Fracción de cloroformo B) Fracción de Acetato de etilo C) Fracción de metanol.

En la Tabla 3.4 se presentan los compuestos identificados, con confiabilidad mayor al 90%, de las fracciones extraídas con cloroformo del bioaceite de los residuos agrícolas del henequén. Se observa que la fracción obtenida del bioaceite del varejón presentó el mayor número de compuestos identificados (29 picos), seguido de la hoja (26 picos) y por último el tronco (25 picos), los cuales representaron el 53% de la composición de los bioaceites. La fracción de cloroformo está formada principalmente por compuestos aromáticos, alcanos, alquenos, alcoholes, fenoles, cetonas y ácidos carboxílicos, presentes en las tres muestras de residuos agrícolas del henequén (hoja, varejón y tronco). El compuesto 5-eicoseno estuvo presente en las tres muestras, en un porcentaje mayor en comparación con los demás compuestos detectados, con un valor de 5.1%-10.7%. Se detectaron compuestos presentes en las tres partes del henequén estudiadas, como es el caso del mesitileno que es un isómero del trimetil benceno, también se detectaron los isómeros del etil dimetil benceno en las tres muestras. Se encontró el compuesto vainillina en las muestras, el cual se usa como saborizante, se mostró en

mayor cantidad en el tronco seguido del varejón. Otros compuestos como el maltol se encontraron sólo en la muestra de tronco, éste compuesto orgánico se emplea como potenciador de aroma y sabor en la industria. En la muestra de hoja se detectó compuestos como el isoeugenol que es un fenilpropeno que se produce en los aceites esenciales de algunas plantas.

Tabla 3.4 Composición química de la fracción de Cloroformo del bioaceite de los residuos agrícolas del Henequén

Compuesto	Tiempo de retención (min)	Contenido (%)		
		Hoja	Varejón	Tronco
1-etil-2-metil-benceno	5.76	0.30	-	-
1,2,4-trimetil-benceno	6.58	-	0.35	-
Decano	6.69	1.31	0.31	-
Mesitileno	7.30	0.29	0.32	0.47
1-metil-3-propil-benceno	7.96	0.20	0.26	-
1-etil-2,3-dimetil-benceno	8.12	-	0.20	-
2-etil-1,4-dimetil-benceno	8.53	0.12	0.14	-
1-metil-3-(1-metiletil)-benceno	8.57	-	0.13	-
o-Cimeno	8.71	0.16	0.30	0.52
Maltol	9.25	-	-	1.04
1,2,4,5-tetrametil-benceno	9.34-9.43	0.21	0.47	0.17
1,2,3,5-tetrametil-benceno	10.06	-	0.14	-
Catecol (1,2 dihidroxibenceno)	10.80	-	1.97	5.76
3-metil-1,2-Bencenodiol	11.87	0.11	0.41	1.31
3-metoxi-1,2-Bencenodiol	11.92	-	0.95	2.45
4 metil-1,2-Bencenodiol	12.32	-	0.43	1.38
2,6-dimetoxi-fenol	13.29	0.61	3.71	6.87
3-hidroxi-Benzaldehido	13.37	-	0.30	0.23
4-hidroxi-Benzaldehido	13.38	-	-	0.35
1-(3-hidroxifenil)-etanona	13.88	-	-	0.25

Vanillina	13.98	0.31	0.90	1.30
2-metoxi-4-(1-propenil)-fenol	14.10	-	0.21	-
3,5-Dimetoxi-4-hydroxitolueno	14.61	1.37	3.25	4.95
trans-Isoeugenol	14.66	0.12	-	-
2-metoxi-4-(1-propenil)-fenol	14.67	-	0.61	-
Ciclododecano	14.91	0.65	0.99	0.65
Apocinina	15.15	0.41	0.72	1.06
2,6-dimetoxi-4-(2-propenil)-fenol	16.56	0.52	1.00	0.74
4-hidroxi-3,5-dimetoxi-benzaldehído	17.24	0.74	1.44	1.69
1-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil)-etanona	18.07	-	-	2.40
ácido Hexadecanoico, metil éster	20.55	0.27	-	-
ftalato dibutil	21.31	0.41	0.40	0.22
5-Eicoseno, (E)-	21.81	10.70	10.50	5.10
Eicosano	21.93	1.34	-	0.36
Heneicosane	23.98	0.33	-	-
metil estrearato	24.39	0.18	-	-
1-Heneicosanol	25.18	9.56	-	-
Eicosano	25.23-26.12	-	0.47	-
1-Heptacoseno	26.80	-	3.62	-
Ciclotetracosano	26.80	7.68	-	-
ácido Cloropropionico, hexadecil éster	26.80	-	-	3.94
Di(2-etilhexil) ftalato	27.73	-	-	1.51
1-Nonacoseno	27.946-30.69	5.11	1.58	3.47
Octacosil acetato	27.95	5.38	-	-

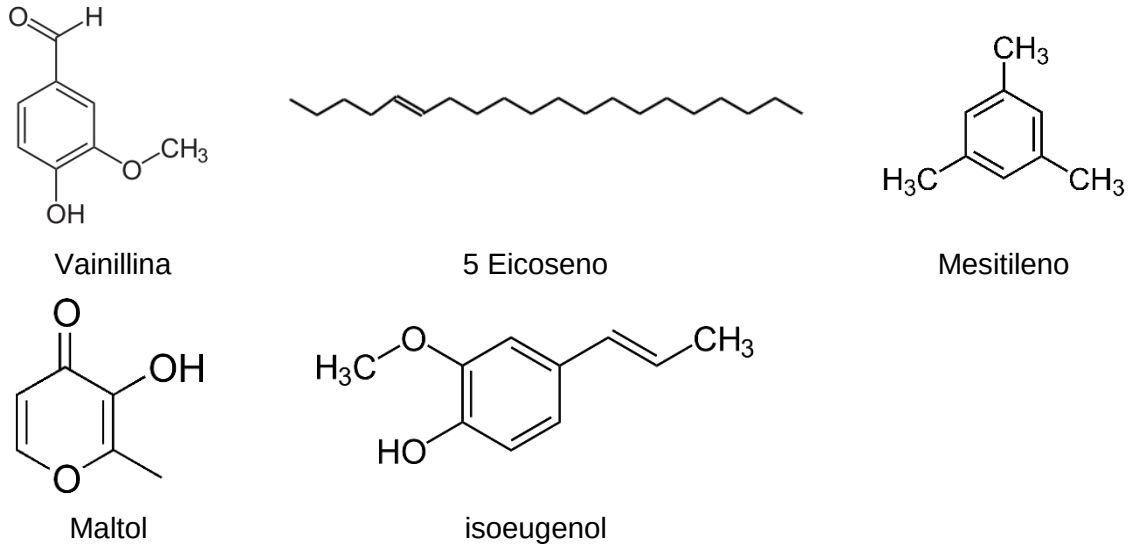


Figura 3.7. Estructuras moleculares de compuestos principales de la fracción de cloroformo

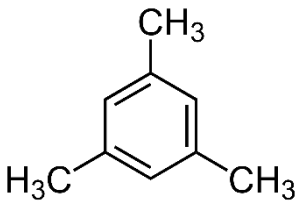
En la Tabla 3.5 se presentan los compuestos identificados, con un 90% de confiabilidad, de las fracciones extraídas con acetato de etilo del bioaceite obtenido de los residuos agrícolas del henequén. La fracción del bioaceite del varejón presentó el mayor número de picos identificados (18 picos), seguido por el de tronco (14 picos) y el de hoja (13 picos). En ésta fracción de mediana polaridad el bioaceite presentó menos compuestos identificados que las otras fracciones, identificándose alcanos, alquenos, compuestos aromáticos, ácidos y ésteres. El compuesto mesitileno se presentó en la fracción de acetato de etilo al igual que en la fracción de cloroformo. El p-cimeno, compuesto orgánico aromático (alquilbenceno) usado como desengrasante, se identificó sólo en las muestras de hoja y tronco. En la muestra de hoja y tronco se presentaron compuestos como el dodecano que se caracteriza por ser un alcano incoloro con un olor fuerte y característico. Isómeros de hidrocarburos aromáticos como el etil dimetil benceno se identificaron en las tres muestras al igual que en la fracción de cloroformo. El compuesto con mayor porcentaje cuantificado fue el 3,4-Altrosan que es un leugucosano que es un compuesto característico de la pirólisis de hidratos de carbono como almidón y celulosa, se presentó sólo en la muestra de varejón con un porcentaje del 12.45%. Otros compuestos que fueron identificados sólo en la muestra de hojas fueron el ácido trifluoroacético, pentadecil éster, ácido dicloroacético, heptadecil éster y el ácido

heptafluorobutírico, pentadecil éster. En la muestra de varejón se presentaron ácidos grasos como el ácido hexanoico en un porcentaje de 0.51%.

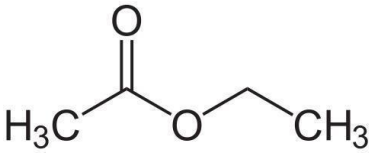
Tabla 3.5 Composición química de la fracción de Acetato de Etilo del bioaceite de los residuos agrícolas del Henequén

Compuesto	Tiempo de retención (min)	Contenido (%)		
		Hoja	Varejón	Tronco
Metoxibenceno	4.58	0.77	0.37	1.09
1-etill-3-metil-benceno	5.75	3.81	-	0.89
Mesitileno	6.59-7.30	4.03	3.09	5.06
1,2,3-trimetil-benceno	7.28	1.10	-	-
2-hidroxibenzaldehído	7.78	0.18	0.37	0.15
1-metil-3-propil-benceno	7.97	-	1.36	0.57
1-etil-3,5-dimetil-benceno	8.13	0.66	0.85	0.56
4-etil-1,2-dimetil-benceno	8.54	-	0.72	0.77
P-cimeno	8.57	0.37	-	0.33
1-metil-3-(1-metiletil)-benceno	8.58	1.91	0.56	2.73
1-etil-2,4-dimetil-benceno	8.71	1.02	-	-
1-etil-2,3-dimetil-benceno	8.71	-	1.39	-
2-etil-1,4-dimetil-benceno	9.16	-	0.36	0.63
1,2,4,5-tetrametil-benceno	9.35	2.04	0.89	1.18
1,2,3,5-tetrametil-benceno	9.44	-	1.18	-
1-metil-2-(2-propenil)-benceno	10.03	-	0.39	-
Dodecane	10.87	2.25	-	2.43
Ciclododecano	13.82	-	1.21	-
3,4-Altrosan	15.16	-	12.45	-
3-Eicosene, (E)-	16.37	-	-	0.74
(E)-2,6-Dimetoxi-4-(1-propenil)-fenol	17.69	-	0.24	-
Pentacoseno	18.66	-	1.81	-
n-ácido Hexadecanoico	21.10	-	0.51	-

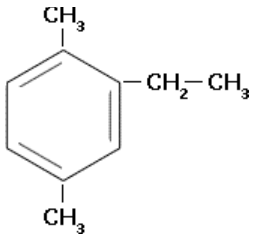
ácido Trifluoroacético, pentadecil éster	21.80	-	1.60	0.85
ácido Dicloroacético, heptadecil éster	21.81	0.98	-	-
ácido Heptafluorobutírico, pentadecil éster	25.18	0.97	-	-



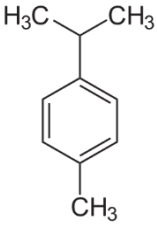
Mesitileno



Acetato de etilo

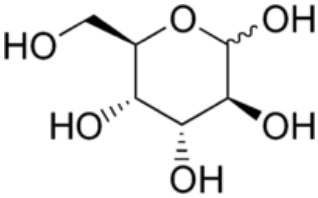


Etil dimetil benceno



p-cimeno

Dodecano



3-4 altrosan

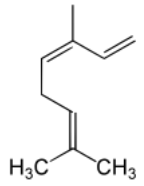
Figura 3.8. Estructuras moleculares de compuestos principales de la fracción de acetato de etilo

En la Tabla 3.6 se muestra la composición de la fracción de metanol de los tres residuos agrícolas del henequén. En la fracción de metanol se detectaron la menor cantidad de compuestos en comparación con las otras dos fracciones. Representando el 17% de los compuestos detectados en los bioaceites analizados. La muestra de varejón presentó el mayor número de picos (12 picos) en esta fracción, seguido del tronco (8 picos) y de la muestra de hoja (6 picos). El compuesto orgánico aromático o-cimeno presentó el mayor porcentaje entre estos compuestos, y sólo apareció en las muestras de hoja y varejón con 3.27% y 4.62% respectivamente, el isómero de este compuesto (p-cimeno) se detectó en la fracción de acetato de etilo pero sólo en las muestras de hoja y tronco. En las tres muestras estudiadas se encontraron presentes isómeros de compuestos aromáticos como el trimetil benceno, etil dimetil benceno y tetrametil benceno, siendo el 1,2,3-trimetil benceno el que se presentó con un alto contenido en las tres muestras, con 2.26% en la de hoja, 3.04% en la de varejón y 4.69% en la del tronco. El eicosano a diferencia de la

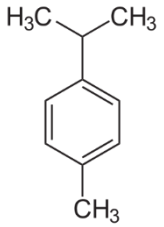
fracción de acetato de etilo y cloroformo en donde se presentó en las tres muestras, sólo se detectó en la muestra de varejón en un porcentaje bajo (0.31%). Otros compuestos como los dicloro acetatos, que son los ésteres del ácido dicloroacético se presentaron en las muestras de varejón y tronco en porcentajes similares (1.49% y 1.61%).

Tabla 3.6 Composición química de la fracción de Metanol del bioaceite de los residuos agrícolas del Henequén

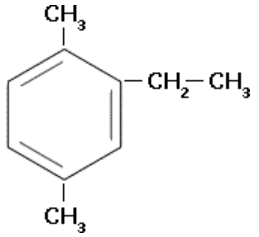
Compuesto	Tiempo de retención (min)	Contenido (%)		
		Hoja	Varejón	Tronco
1,2,3-trimetil-benceno	7.30	2.26	3.04	4.69
1-metil-3-propil-benceno	7.96	1.60	2.13	3.52
o-Cimeno	8.12-8.71	3.27	4.62	-
2-etil-1,4-dimetil-benceno	8.53-9.15	1.46	2.32	-
2-etil-1,3-dimetil-benceno	8.571	-	-	1.11
1-etil-2,4-dimetil-benceno	8.57	-	1.11	-
1-etil-2,3-dimetil-benceno	9.15-9.34	-	-	2.50
decahidro-2-metil-naftaleno	9.24	-	0.41	-
1,2,3,5-tetrametil-benceno	9.34	-	1.90	-
1,2,4,5-tetrametil-benceno	9.43	1.35	2.31	2.35
1,2,3,4-tetrametil-benceno	10.045	0.93	-	-
1-etil-2,3-dimetil-benceno	10.06	-	1.32	-
1-metil-2-octil-ciclopropano	10.731		-	0.72
Eicosano	18.74	-	0.31	-
ácido Dicloroacetico, heptadecil éster	25.17	-	1.49	1.61
1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-hexadecametil-octasiloxano	27.81	-	1.36	-



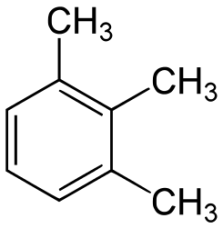
o-cimeno



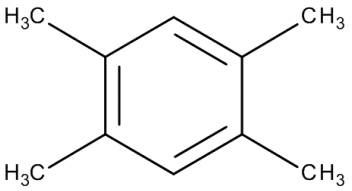
p-cimeno



Etil dimetil benceno



Trimetil benceno



Tetrametil benceno

Figura 3.9. Estructuras moleculares de compuestos principales de la fracción de metanol

3.8 Caracterización del carbón.

3.8.1 Análisis elemental del carbón y cálculo de poder calorífico (HHV)

En la Tabla 3.7 se muestra el análisis elemental (carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno) las muestras de carbón del tronco de henequén obtenidas a diferentes temperaturas máximas así como el poder calorífico calculado. Se puede observar que los componentes principales de la fracción carbonosa son carbono y oxígeno seguido por el hidrógeno y nitrógeno al compararlo se observa que el carbono presenta un relación directa con la temperatura, esto es, el contenido de carbono aumenta al incrementarse la temperatura mientras que el contenido de oxígeno e hidrógeno muestran una relación inversa con el incremento de la temperatura. Con base a los resultados obtenidos del análisis CHONS de las muestras de carbón, se calcularon los poderes calóricos con la ecuación de Dulong [20]. Se observó un aumento en el valor del poder calórico asociado al incremento de la temperatura; con un incremento del 50% del poder calorífico a la temperatura de 600 °C en comparación con el poder calorífico de la muestra original. El valor más alto de poder calorífico (21,088 kJ/kg) se obtuvo para el carbón obtenido a 900 °C.

Tabla 3.7. Análisis elemental CHONS del tronco de henequén y de los carbones obtenidos de las pirolisis.

	Residuo antes de pirólisis	600°C	700°C	800°C	900°C
Carbono	43.21	65.63	65.64	69.04	72.02
Hidrógeno	5.31	1.69	1.64	1.29	0.93
Oxígeno	51.39	32.23	32.32	29.14	25.60
Nitrógeno	0	0.44	0.39	0.53	1.45
Azufre	0.08	0	0	0	0
Poder Calorífico calculado [KJ/Kg]*	13,018.1	18,827.6	18,742.6	19,961.4	21,088.5

**Ecuación de Dulong [69].*

$$Poder\ Calorífico\left[\frac{\mathrm{KJ}}{\mathrm{Kg}}\right] = \left[33.829 * \%C + \left(144.28 * \left(\%H - \left(\frac{\%O}{8}\right)\right)\right) + 9.42 * \%S\right] * 10$$

Dónde: son los porcentajes de C=Carbono H=Hidrógeno N=Nitrógeno O=Oxígeno y S=Azufre

3.8.2 Morfología utilizando SEM-EDX.

En las Figuras 3.10-3.12 se muestran las micrografías de SEM del carbón obtenido en el proceso de pirólisis de los residuos agrícolas del henequén (hoja, varejón y tronco). Se puede observar que la morfología del carbón presenta la misma morfología de las partículas de los residuos así como una superficie rugosa consecuencia del proceso térmico al que se sometió así como la porosidad en la superficie del carbón debido a la liberación de la materia volátil durante la carbonización.

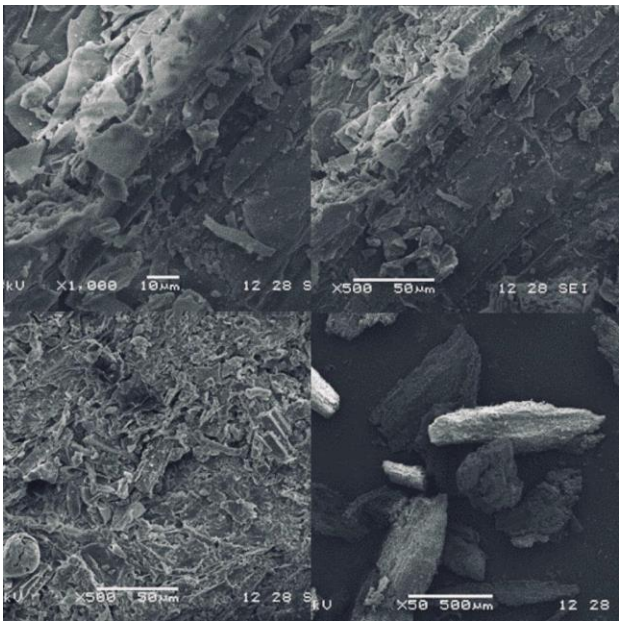


Figura 3.10. Morfología SEM del carbón producto de pirólisis de la hoja a Tmáx 900°C, rampa de calentamiento de 30°C/min y 30 min de residencia.

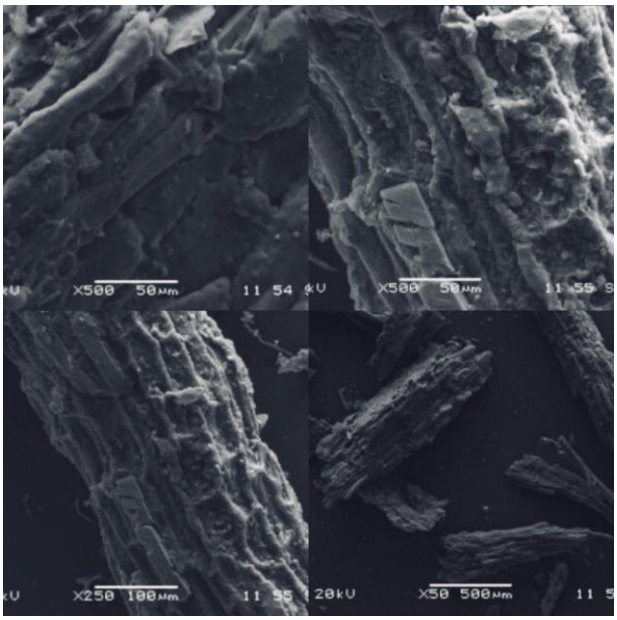


Figura 3.11. Morfología SEM del carbón producto de pirólisis del Varejón a Tmáx 900°C, rampa de calentamiento de 30°C/min y 30 min de residencia.

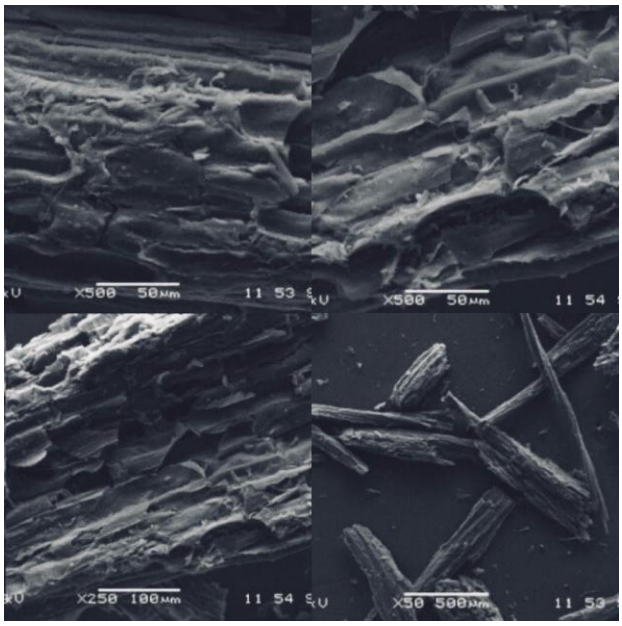


Figura 3.12. Morfología SEM del carbón producto de pirólisis del Tronco a Tmáx 900°C, rampa de calentamiento de 30°C/min y 30 min de residencia.

En las Figuras 3.13 y 3.14 se muestran los espectros de EDX de las muestras de carbón obtenidas del proceso de pirólisis y pirólisis-gasificación, respectivamente de los tronco de henequén; mientras que en la Tabla 3.8 se muestra la composición química, obtenido con base al área de los picos del espectro de EDX, de todos los residuos. En ambos espectros se aprecian los picos correspondientes a elementos como el C, O, Mg Si, K, Ca, Br y S. Se obtuvieron valores de carbono de 60%, 81% y 88% para las muestras de hoja, varejón y tronco, respectivamente, que fueron más altos que los obtenidos en el análisis elemental CHONS; esta diferencia se puede atribuir a que el análisis EDX es únicamente de la superficie de las muestras obtenidas en el proceso de pirólisis. Los contenidos de minerales fueron muy bajos y la hoja es la que presente el contenido más alto del 7%. Las muestras del proceso de pirólisis–gasificación mostraron contenidos de carbono notablemente más bajos, debido a la oxidación de la fracción carbonosa durante la etapa de gasificación, generándose principalmente cenizas durante esta etapa. Se obtuvieron contenidos de carbono del 6%, 13% y 9% para las muestras de hoja, varejón y tronco, respectivamente. El contenido de oxígeno fue mayor debido a que los

elementos presentes en las cenizas se encuentran como óxidos, carbonatos, etc., obteniéndose valores del orden del 40-50%. El calcio es el mineral más abundante en las cenizas obtenidas durante el proceso de pirolisis-gasificación, ya que como se ha señalaos anteriormente, es un compuesto que la plana requiere para su crecimiento.

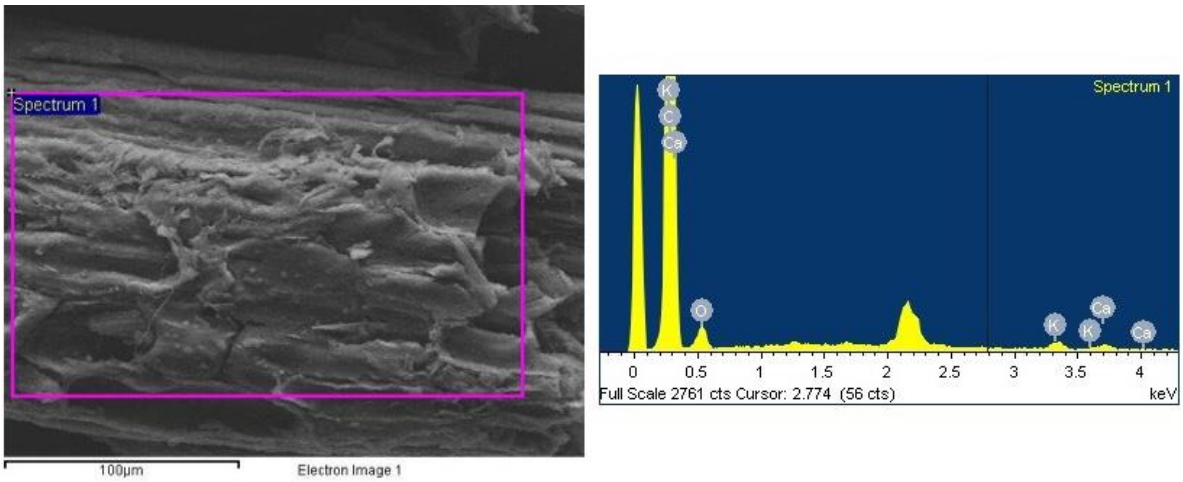


Figura 3.13 Microanálisis de SEM-EDX de la muestra de tronco de Henequén, SEM y espectro de EDX del carbón del proceso de pirólisis a Tmáx 900°C, rampa de calentamiento de 30°C/min y 30 min de residencia.

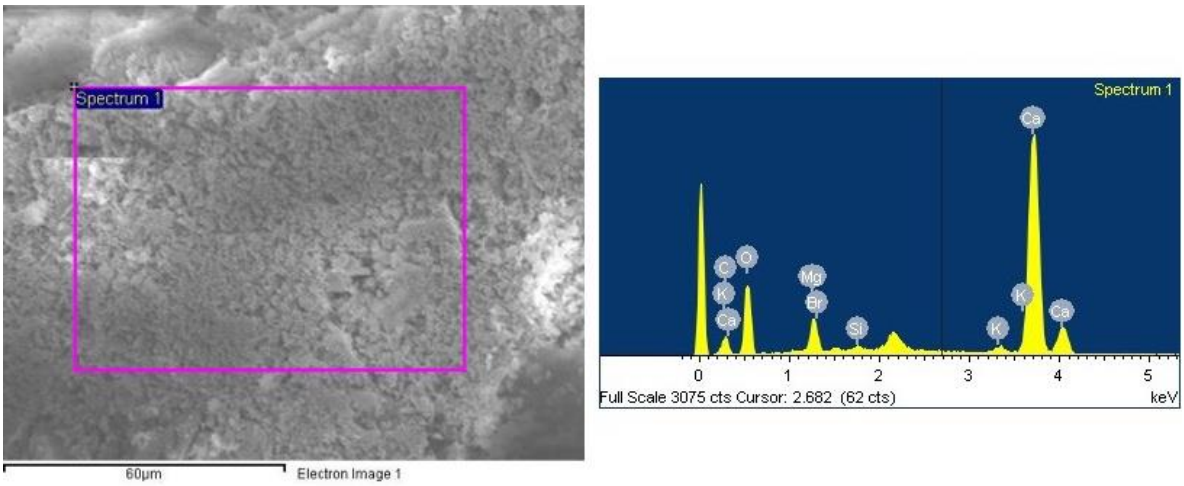


Figura 3.14. Microanálisis de SEM-EDX de la muestra de tronco de Henequén, SEM y espectro de EDX del carbón del proceso de pirólisis-gasificación a Tmáx 900°C, rampa de calentamiento de 30°C/min y 30 min de residencia.

Tabla 3.8. Análisis elemental del carbón obtenido de la pirólisis y gasificación de los residuos agrícolas del henequén a Tmáx 900°C, rampa de calentamiento de 30°C/min y 30 min de residencia.

	Pirólisis			Pirólisis con etapa de Gasificación		
Elementos	Hoja (%)	Varejón (%)	Tronco (%)	Hoja (%)	Varejón (%)	Tronco (%)
C	60.83	81.45	88.93	6.81	13.73	9.39
O	32.04	16.79	10.23	51.75	41.05	51.69
Mg	1.81	0.30	-	3.49	2.94	3.86
Si	-	-	-	-	-	0.28
K	1.17	0.21	0.51	0.77	10.28	0.69
Ca	4.15	1.13	0.32	37.18	28.20	33.25
Br	-	-	-	-	-	0.85
S	-	-	-	-	1.16	-
Fe	-	-	-	-	0.53	-
Al	-	0.13	-	-		-
P	-	-	-	-	2.11	-
Total	100	100	100	100	100	100

3.8.3 Espectroscopía FTIR del carbón.

En la Figura 3.15 se muestran los espectros de FTIR de las muestras de carbón producido en la pirólisis de los residuos agrícolas del Henequén (hoja, varejón y tronco). Se observa una banda menos ancha y menos pronunciada, en comparación a residuos lignocelulósicos originales, en la zona de 3,600-3000 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones del estiramiento del grupo OH presentes en las muestras, esto es debido a la pérdida de grupos OH durante el proceso de pirólisis presentes en los polisacáridos y lignina del material lignocelulósico (residuos agrícolas del henequén) antes del proceso de pirólisis. Se observa un pico agudo en 3,640 cm^{-1} característico de tensión O-H en ausencia de puentes de hidrógenos. A 2,920 cm^{-1} y 2,850 cm^{-1} se aprecian los picos asociados a los enlaces C-H ocasionados por la presencia de grupos metilo y metileno. Se muestran un pico agudo en 1, 450 cm^{-1} característico de vibraciones aromáticas C=C

presentes en cadenas alifáticas y estructuras aromáticas. Se observan picos muy pequeños en la región de 1,200 cm^{-1} a 1,000cm^{-1} que se atribuyen a los enlaces C-O de ésteres y alcoholes. Los picos en el intervalo 900-600 cm^{-1} se atribuyen a las estructuras aromáticas presentes, la flexión =C-H fuera del plano, permiten conocer el grado de sustitución del benceno.

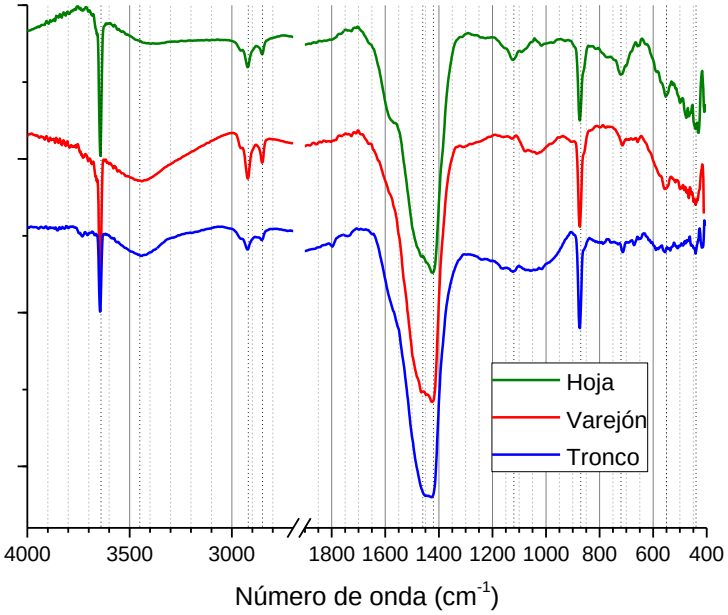


Figura 3.15. Espectro FTIR del carbón producto del proceso de pirólisis- gasificación a Tmáx. 900°C, rampa de 30°/min y 30 min de residencia de los residuos agrícolas del henequén.

3.9 Caracterización de los gases no condensables productos de la pirólisis y gasificación.

En la Figura 3.16 se muestran los cromatogramas de los gases colectados en el proceso de pirolisis-gasificación y que se pudieron detectar en el cromatógrafo de gases usado. Se observan tres picos con tiempos de retención 0.5, 0.8 y 1.5 min que corresponden al hidrógeno, CO_2 y metano, respectivamente. El área de los picos corresponde a la

cantidad del compuesto presente en el gas evaluado y en la Tabla 3.6 se muestran los porcentajes del gas calculado en base al área de los picos detectados con respecto al área total. Se observa que para el metano su contenido en el gas disminuye conforme se incrementa la temperatura durante la etapa de pirolisis y en la etapa de gasificación se tienen contenidos menores del 10%. Los residuos de hojas y tronco presentaron los valores más altos de metano a la temperatura de 450 °C con contenidos del 80%.

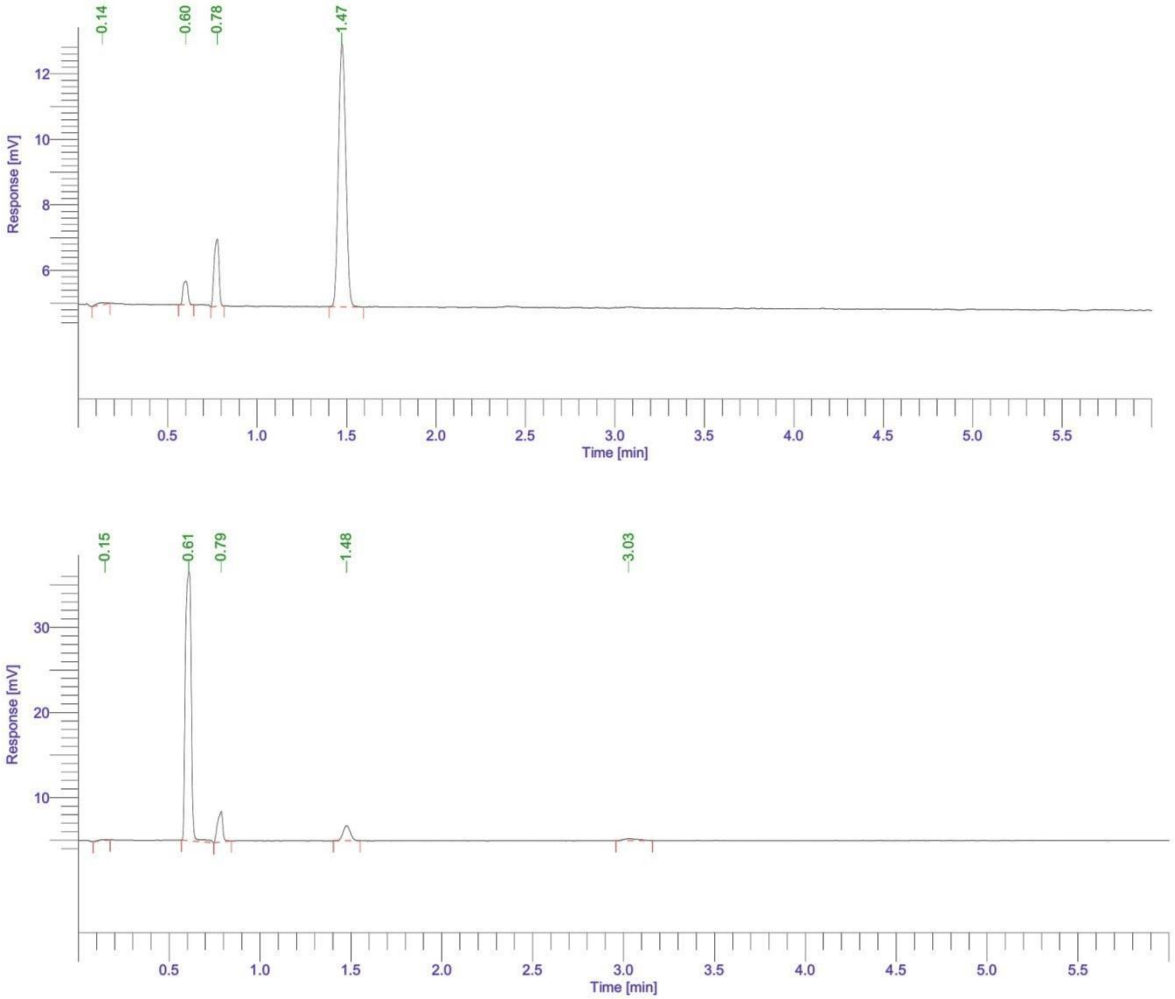


Figura. 3.16 Cromatogramas de gases no condensables de la pirólisis-gasificación a Tmáx. 900°C, rampa de 30°/min y 30 min de residencia de tronco de henequén.

El contenido de CO_2 aumenta con el incremento de la temperatura durante la etapa de pirolisis y posteriormente disminuye al incrementar en la etapa de gasificación de la

fracción carbonosa. La etapa de gasificación que se tiene después de 700°C (temperatura a la que se agrega la corriente de aire al sistema) muestra una tendencia notable para la producción de hidrógeno, como se puede observar en la Tabla que el contenido de hidrógeno a 750°C es mucho mayor con respecto al contenido a 650°C, justificado por la adición de la etapa de gasificación (oxidación de la fracción carbonosa) [62].

Tabla 3.9 Composición de los gases no-condensables de la pirolisis-gasificación de la hoja, varejón y tronco de henequén, detectados mediante cromatografía de gases.

	Temperatura [°C]	**Hidrógeno[%]**	**CO_2[%]**	**Metano[%]**
Hoja	450	6.1	14.2	79.7
	550	20.3	21.8	57.9
	650	8.3	77.0	14.7
	750*	23.6	70.4	6.0
	850*	88.1	10.3	1.6
Varejón	450	0	40.3	59.7
	550	1.1	50.6	48.4
	650	10.9	65.2	23.8
	750*	70.2	20.3	9.5
	850*	19.4	79.1	1.5
Tronco	450	4.9	13.8	81.3
	550	21.6	23.5	54.9
	650	8.6	59.6	31.8
	750*	85.6	8.6	5.8
	850*	55.8	41.2	3.0

* Muestreo después de la inyección de aire en el sistema.

Conclusiones

Los residuos agrícolas del henequén (hojas residuales, tronco y varejón) mostraron un mayor porcentaje de extraíbles con el sistema Etanol-Benceno que con solo etanol, indicando que se tiene un mayor contenido componentes de baja polaridad. El porcentaje de extraíbles con solventes orgánicos fue en el siguiente orden: hojas (19%) > varejón (12%) > tronco (7%). El porcentaje de extraíbles con agua fueron mayores con respecto a la fracción de extraíbles con solventes orgánicos, lo cual es un indicativo que la mayor parte de los extraíbles son compuestos polares o minerales presentes en los residuos. Las hojas presentaron el más alto contenido de extraíbles totales siendo del 45%. El porcentaje de lignina más bajo lo presentó la muestra de hoja (4%) en comparación con el tronco y el varejón (23% y 28 %, respectivamente). Los porcentajes de Holocelulosa (celulosa + hemicelulosa) fueron muy parecidos en la muestra de hoja y tronco siendo de 50 y 49% respectivamente, la muestra de varejón mostró un porcentaje de 59%.En la descomposición térmica de los residuos, obtenidos mediante análisis termogravimétrico, el varejón presentó la TDmáx más alta seguida por el tronco y por último la hoja.

El mayor rendimiento de bioaceite en el proceso de pirolisis se obtuvo en las muestras de varejón con valores de hasta 43% y no se observó un efecto de la temperatura sobre el rendimiento; las muestras de hoja y tronco presentaron rendimientos de bioaceite similares siendo más bajos que el del varejón. El varejón presentó los porcentajes más bajos de residuo carbonoso (20%) en comparación con el tronco y la hoja. La adición de la etapa de oxidación del residuo carbonoso (adición de la corriente de aire al sistema a 700°C) se refleja en una disminución del porcentaje de carbón a valores menores al 7%, y el aumentando la fracción de gas hasta valores en orden del 60%. El tronco presentó los mejores rendimientos de gas, comparándolo con las otras partes de la planta, obteniendo hasta un 62% de gas en la gasificación con Tmáx. 900°C debido a que el tronco presentó los porcentajes más altos de carbón. Los gases incondensables obtenidos de los tres residuos de la planta presentaron H_2, CO_2 y metano cuya composición depende del tipo de gasificación. En la pirolisis se produce principalmente metano mientras que en el proceso de gasificación el hidrógeno es el componente principal.

El proceso de pirolisis-gasificación de los residuos agrícolas del cultivo de henequén, permite la obtención de un biocombustible líquido y un biocombustible gaseoso que se pueden utilizar en la producción de bioenergía, generando un producto de interés económico y social como es el caso del metano, hidrógeno y bioaceite.

BIBLIOGRAFÍA

1. Kandpal, T. C.; Broman, L., Renewable energy education: A global status review, Renewable & Sustainable Energy Reviews 34, 300-324, 2014.
2. Keenihan, S., Powering a renewable world. (Renewable energy), Teaching Science 62, S38, 2016.
3. Moriarty, P.; Honnery, D., Can renewable energy power the future?, Energy Policy 93, 3-7, 2016.
4. Shivarama Krishna, K.; Sathish Kumar, K., A review on hybrid renewable energy systems, Renewable and Sustainable Energy Reviews 52, 907-916, 2015.
5. Ghaffour, N.; Lattemann, S.; Missimer, T.; Ng, K. C.; Sinha, S.; Amy, G., Renewable energy-driven innovative energy-efficient desalination technologies, Applied Energy 136, 1155-1165, 2014.
6. Baskar, C.; Baskar, S.; Dhillon, R. S., Biomass Conversion: The Interface of Biotechnology, Chemistry and Materials Science, Springer-Verlag, Dordrecht, 2012.
7. Chen, X.; Önal, H., Renewable energy policies and competition for biomass: Implications for land use, food prices, and processing industry, Energy Policy 92, 270-278, 2016.
8. Cho, S.; Kim, J., An optimization-based planning of investment strategies for a renewable energy supply system from biomass utilization, Korean Journal of Chemical Engineering 33, 2808-2819, 2016.
9. Gageanu, I.; Voicu, G.; Bracacescu, C.; Stefan, V.; Zelazinski, T.; Marin, E., The Importance Of Using Renewable Energy In The Form Of biomass, Acta Technica Corviniensis 159, 2016.
10. Loh, S. K., The potential of the Malaysian oil palm biomass as a renewable energy source, Energy Conversion and Management, 2016.
11. Zhang, Y.-k.; Liu, X.-h.; Liu, X.-w.; Zha, Y.-f.; Xu, X.-l.; Ren, Z.-g.; Jiang, H.-c.; Wang, H.-c., Research advances in deriving renewable energy from biomass in wastewater treatment plants, rsc advances 6, 5593-55918, 2016.
12. Neri, E.; Cespi, D.; Setti, L.; Gombi, E.; Bernardi, E.; Vassura, I.; Passarini, F., Biomass Residues to Renewable Energy: A Life Cycle Perspective Applied at a Local Scale, ENERGIES 9, 922, 2016.

13. Neri, E.; Cespi, D.; Setti, L.; Gombi, E.; Bernardi, E.; Vassura, I.; Passarini, F., Biomass Residues to Renewable Energy: A Life Cycle Perspective Applied at a Local Scale, ENERGIES 9, 922, 2016.
14. Patel, M.; Zhang, X. L.; Kumar, A., Techno-economic and life cycle assessment on lignocellulosic biomass thermochemical conversion technologies: A review, Renewable & Sustainable Energy Reviews 53, 1486-1499, 2016
15. Weldu, Y. W., Life cycle human health and ecosystem quality implication of biomass-based strategies to climate change mitigation, Renewable Energy 108, 11-18, 2017.
16. Wong, A.; Zhang, H.; Kumar, A., Life cycle assessment of renewable diesel production from lignocellulosic biomass, The International Journal of Life Cycle Assessment 21, 1404-1424, 2016.
17. Nanda, S.; Azargohar, R.; Dalai, A. K.; Kozinski, J. A., An assessment on the sustainability of lignocellulosic biomass for biorefining, Renewable and Sustainable Energy Reviews 50, 925-941, 2015.
18. Lazaro, C. Z.; Bosio, M.; Ferreira, J. d. S.; Varesche, M. B. A.; Silva, E. L., The Biological Hydrogen Production Potential of Agroindustrial Residues, Waste and Biomass Valorization 6, 273-280, 2015.
19. Corneli, E.; Dragoni, F.; Adessi, A.; De Philippis, R.; Bonari, E.; Ragaglini, G., Energy conversion of biomass crops and agroindustrial residues by combined biohydrogen/biomethane system and anaerobic digestion, Bioresource Technology 211, 509-518, 2016.
20. Costa, V. J.; Vieira, R. M.; Girotto, S. B. F. T.; Simioni, F. J., Pyrolysis and thermogravimetry of blended and nonblended residues of pine and eucalyptus forestry woods, Environmental Progress & Sustainable Energy 35, 1521-1528, 2016.
21. Karltorp, K., Challenges in mobilising financial resources for renewable energy-The cases of biomass gasification and offshore wind power, Environmental Innovation and Societal Transitions 19, 96-110, 2016.
22. Kwietniewska, E.; Tys, J., Process characteristics, inhibition factors and methane yields of anaerobic digestion process, with particular focus on microalgal biomass fermentation, Renewable & Sustainable Energy Reviews 34, 491-500, 2014.

23. Yang, L.; Xu, F.; Ge, X.; Li, Y., Challenges and strategies for solid-state anaerobic digestion of lignocellulosic biomass, Renewable and Sustainable Energy Reviews 44, 824-834, 2015.
24. Investigators at Institute of Agriculture Describe Findings in Renewable Energy (Study on the decomposition of lignocellulosic biomass and subjecting it to alcoholic fermentation Study on the decomposition of lignocellulosic biomass), Energy Weekly News, 453, 2015.
25. Parascanu, M. M.; Sandoval-Salas, F.; Soreanu, G.; Valverde, J. L.; Sanchez-Silva, L., Valorization of Mexican biomasses through pyrolysis, combustion and gasification processes, Renewable & Sustainable Energy Reviews 71, 509-522, 2017.
26. Farías-Sánchez, J. C.; Velázquez-Valadez, U.; Vargas-Santillán, A.; Pineda-Pimentel, M. G.; Mendoza-Chávez, E. A.; Rutiaga-Quiñones, J. G.; Saucedo-Luna, J.; Castro-Montoya, A. J., Production of Fermentable Sugars and Hydrogen-Rich Gas from Agave tequilana Biomass, BioEnergy Research 9, 1015-1022, 2016.
27. Fonseca-Prieto, F. V.; Canché-Escamilla, G.; Chavarria-Hernandez, J. C.; Duarte-Aranda, S., Characterization of lignocellulosic residues of henequen and their use as a bio-oil source, Biomass Conversion and Biorefinery 4, 95-104, 2014.
28. Yang, L.; Lu, M.; Carl, S.; Mayer, J. A.; Cushman, J. C.; Tian, E.; Lin, H., Biomass characterization of Agave and Opuntia as potential biofuel feedstocks, Biomass and Bioenergy 76, 43-53, 2015.
29. Corbin, K. R.; Byrt, C. S.; Bauer, S.; DeBolt, S.; Chambers, D.; Joseph, A. M. H.; Karem, G.; Henderson, M.; Lahnstein, J.; Beahan, C. T.; Bacic, A.; Fincher, G. B.; Betts, N. S.; Burton, R. A., Prospecting for Energy-Rich Renewable Raw Materials: Agave Leaf Case Study 10, 2015.
30. Henequén, Servicio De Información Agroalimentaria Y Pesquera, México - © -, http://www.siap.gob.mx/henequen/, 10 Abril 2016
31. Jenkins, B.M.; Baxter, L.L.; Miles, T.R. Jr.; Miles, T.R. Combustion properties of biomass. 1998.
32. Gañán, P., Cruz, J., Garbizu, S., Arbelaiz, A. y Mondragón, I. Stem and bunch banana fibers from cultivation wastes. Effect of treatments on physico-chemical behavior. Journal of Applied Polymer Science 94, 1489- 1495. 2004.

33. Cordeiro, N., Belgacem, M.N., Torres. I.C. y Moura, J.C.V.P. Chemical composition and pulping of banana pseudostems. Industrial Crops Products 19, 147-154. 2004.
34. Speller, C, The potential for growing Biomass crops for fuel on surplus land in the UK. Outlook on Agriculture. 1993.
35. Maddern, K.; French J, The potential application of non-wood fibres in papermaking: an Australian perspective. Appita 48, 191-196. 1994.
36. Young R,Utilization of natural fibers: Characterization, Modification and Application in Lignocellulosic-Plastic-Composites. Leao A. L. Carvalho F. X. and Frollini USP UNESP Sao Paulo 1997.
37. Nogués, F. S.; Galindo, D. G., Energía de la Biomasa, España, 2010,
38. Longar Blanco, M. d. P.; Pérez Hernández, M. d. P.; Alvarado Martínez, J. A., Perspectivas de Energía Renovable: Biomasa, 2005
39. Vieira, M. C.; Heinze, T.; Antonio-Cruz, R.; Mendoza-Martinez, A. M., Cellulose derivatives from cellulosic material isolated from Agave lechuguilla and fourcroydes, Cellulose 9, 203-212, 2002
40. Impulsa SAGARPA el cultivo de henequén. Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (México), http://www.sagarpa.gob.mx/Delegaciones/yucatan/Boletines/Paginas/201503B052.aspx#,
41. Nobel, P. S., Par, Water, and Temperature Limitations on the Productivity of Cultivated Agave fourcroydes (Henequen), Journal of Applied Ecology 22, 157-173, 1985
42. Fibras del futuro. Sitio web de la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación FAO, 12 de octubre del 2017: http://www.fao.org/economic/futurefibres/fibres/sisal/es/
43. Fibras del futuro. Fibre profile MEX. Sitio web de la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación FAO, 16 de octubre del 2017: http://www.fao.org/economic/futurefibres/profiles/mex/es/
44. Wu, C.; Wang, Z.; Dupont, V.; Huang, J.; Williams, P. T., Nickel-catalysed pyrolysis/gasification of biomass components, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 99, 143-148, 2013

45. Ovando C. SL; Waliszewski K. Preparativos de celulasas comerciales y aplicaciones en procesos extractivos. Universidad y Ciencia, 21: 111-120. 2005.
46. Pérez J, Muñoz-Dorado A, De la Rubia T. ; Martínez, E. Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview. Int. Microbiol. 5: 53–63,2002.
47. Quesada-González, O.; Torres-Garcia, E.; Alfonso-Martínez, F. E., Estudio de la degradación térmica del residuo de la naranja, Revista Cubana de Química 23, 25, 2011.
48. Rubin E. Genomics of cellulose biofuels. Nature 4: 841-845, 2008.
49. Fahmi, R.; Bridgwater, A. V.; Darvell, L. I.; Jones, J. M.; Yates, N.; Thain, S.; Donnison, I. S., The effect of alkali metals on combustion and pyrolysis of Lolium and Festuca grasses, switchgrass and willow, Fuel 86(10), 1560-1569, 2007.
50. Cáceres-Farfán, M.; Lappe, P.; Larqué-Saavedra, A.; Magdub-Méndez, A.; Barahona-Pérez, L., Ethanol production from henequen (Agave fourcroydes Lem.) juice and molasses by a mixture of two yeasts, Bioresource Technology 99(18), 9036-9039, 2008.
51. González, M. E., Producción de bioenergía en el norte de México: Tan lejos y tan cerca, Frontera norte 21177-183, 2009.
52. Nogués, F. S.; Galindo, D. G., Energía de la Biomasa, España, 2010.
53. Jenkins, B.M.; Baxter, L.L.; Miles, T.R. Jr.; Miles, T.R. Combustion properties of biomass, 1998.
54. Paulrud, S. Upgraded Biofuels - Effects of Quality on Processing, Handling Characteristics, Combustion and Ash Melting, Printed by: SLU, Grafiska Enheten, Umeå 2004.
55. Sander, Bo. Properties of Danish biofuels and the requirements for power production. Biomass and Bioenergy 12, 177- 183 1997.
56. S. Chopra, A.K. Jain; A review of fixed bed gasification systems for biomass Agric Eng Int: CIGR, 2007, Vol. 9.
57. Pérez, J. F.; Melgar, A.; Benjumea, P. N., Effect of operating and design parameters on the gasification/combustion process of waste biomass in fixed bed downdraft reactors: An experimental study, Fuel 96,487-496, 2012.
58. SEDESOL. Chemicals Regulation and Management in Mexico: An International Perspective, Monograph Series No. 1.México. Manual Técnico.2001.

59. Donahue, W. S.; Brandt, J. C., Pyrolysis: Types, Processes, and Industrial Sources and Products, Nova Science Publishers, Incorporated, 2009.
60. Gonzalez J.C.; Urquiza-B. ; Longoria R. Estudio paramétrico de la gasificación del coque de petróleo mexicano: efecto de la alimentación de coque de petróleo sobre las características energéticas del gas sintético (gassin). Ing. invest. y tecnol. [online]. 2011, vol.12, n.3, pp.291-300. ISSN 1405-7743.
61. Rodríguez Olvera, V.; Núñez Barrón, I., Efecto del vanadio en la actividad y selectividad de los hidrocarburos en el proceso de Fischer- Tropsch Dissertation/Thesis, Universidad Nacional Autónoma de México Facultad de Estudios Superiores, C., 2014.
62. Sansaniwal, S. K.; Pal, K.; Rosen, M. A.; Tyagi, S. K., Recent advances in the development of biomass gasification technology: A comprehensive review, Renewable and Sustainable Energy Reviews 72, 363-384, 2017.
63. Patra, T. K.; Sheth, P. N., Biomass gasification models for downdraft gasifier: A state-of-the-art review, Renewable and Sustainable Energy Reviews 50(Supplement C), 583-593, 2015.
64. Z. Zainal, A. Rifau, G. Quadir, K. Seetharamu. “Experimental investigation of a downdraft biomass gasifier”. Biomass and Bioenergy.23 283-289. 2002.
65. Basu, P.; Books24x, I., Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory, Academic Press, US, 2010.
66. Kotarska, K.; Swierczynska, A.; Dziemianowicz, W., Study on the decomposition of lignocellulosic biomass and subjecting it to alcoholic fermentation Study on the decomposition of lignocellulosic biomass, Renewable Energy 75, 389-394, 2015.
67. Hughes, S. R.; López-Núñez, J. C.; Jones, M. A.; Moser, B. R.; Cox, E. J.; Lindquist, M.; Galindo-Leva, L. Á.; Riaño-Herrera, N. M.; Rodriguez-Valencia, N.; Gast, F.; Cedeño, D. L.; Tasaki, K.; Brown, R. C.; Darzins, A.; Brunner, L., Sustainable conversion of coffee and other crop wastes to biofuels and bioproducts using coupled biochemical and thermochemical processes in a multi-stage biorefinery concept, Applied Microbiology and Biotechnology 98, 8413-8431, 2014.
68. Chávez-Guerrero, L.; Hinojosa, M., Bagasse from the mezcal industry as an alternative renewable energy produced in arid lands, Fuel 89, 4049-4052, 2010.
69. Luque R; Campelo J; Clark J, Handbook of biofuels production - processes and technologies, 647. 2011.

70. Rosillo-Calle F; De Groot P.; S.L. Hemstock; J. Woods, Biomass assessment handbook - bioenergy for a sustainable environment, 2007.
71. Motghare, K. A.; Rathod, A. P.; Wasewar, K. L.; Labhsetwar, N. K., Comparative study of different waste biomass for energy application, Waste Management 47, 40-45, 2016.
72. Hosseini, S. E.; Wahid, M. A., Utilization of palm solid residue as a source of renewable and sustainable energy in Malaysia, Renewable & Sustainable Energy Reviews 40, 621-632, 2014.
73. Parthasarathy, P; Sheeba, K. N., Combined slow pyrolysis and steam gasification of biomass for hydrogen generation—a review, International Journal of Energy Research 39, 147-164, 2015.
74. Kumar, A.; Wang, L.; Dzenis, Y. A.; Jones, D. D.; Hanna, M. A., Thermogravimetric characterization of corn stover as gasification and pyrolysis feedstock, Biomass and Bioenergy 32, 460-467, 2008.
75. Lv, D.; Xu, M.; Liu, X.; Zhan, Z.; Li, Z.; Yao, H., Effect of cellulose, lignin, alkali and alkaline earth metallic species on biomass pyrolysis and gasification, Fuel Processing Technology 91, 903-909, 2010.
76. Bennett G; Basu P, Combustion and Gasification in Fluidized Beds, CRC/Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, ISBN: 0-8493-3396-2, Journal of Hazardous Materials 138, 2006, 416-416.
77. Afanasjeva N.; Conversión pirolítica de los concentrados resino-asfalténicos de los crudos pesados. Rev. ion. 2014, vol.27, n.2, 71-86. ISSN 0120-100X.