



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C.

Posgrado en Ciencias en Energía Renovable

EVALUACIÓN DE LOS RENDIMIENTOS Y  
CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE  
PIRÓLISIS DE LOS RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS  
DE *JATROPHA CURCAS*

Tesis que presenta

Mayra Olegaria de Jesús Chim Kantún

En opción al título de

MAESTRO EN CIENCIAS EN ENERGIA RENOVABLE

Mérida, Yucatán, Marzo del 2013



## DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos Experimentales, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se registrarán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de los expuesto en la presentación Declaración.

Mérida, Yucatán, México.

Marzo del 2013



---

I. Q. Mayra Olegaria de Jesús Chim Kantún



La presente tesis titulada “Evaluación de los rendimientos y caracterización de los productos de pirólisis de los residuos lignocelulósicos de *Jatropha curcas*”, fue realizada por la I. Q. Mayra Olegaria de Jesús Chim Kantún en los laboratorios de la Unidad de Energía Renovable y la Unidad de Materiales Poliméricos del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C., bajo la dirección del Dr. Gonzalo Canché Escamilla, en el programa de Maestría en Ciencias de Energía Renovable.



---

Dr. Felipe Augusto Vázquez Flota  
Coordinador de Docencia  
Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C.



## AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada número 374975 así como a la Unidad de Materiales Poliméricos y la Unidad de Energía Renovable por las facilidades en la utilización de sus instalaciones para el desarrollo de este trabajo.

A mi director de tesis el Dr. Gonzalo Canché Escamilla por su valiosa aportación en cada etapa de esta tesis, por sus comentarios siempre acertados y por su enorme apoyo tanto en el ámbito personal como en el académico.

A los Dres. Julio César Rivero Sacramento (UADY), Luis Carlos Ordoñez López (CICY), José Antonio Rocha Uribe (UADY) y Luis Felipe Barahona Pérez (CICY) por el tiempo brindado, por sus observaciones y comentarios que fueron encaminados a la mejora del trabajo de tesis.

Al Q. I. Santiago Duarte Aranda por su ayuda y apoyo incondicional a lo largo del desarrollo de la presente tesis, por su apoyo técnico en la obtención de las Micrografías de MEB de los residuos de *Jatropha curcas* y el carbón de pirólisis así como en la realización de las pruebas de viscosidad realizadas al bioaceite.

Al M. C. Jorge Domínguez por su ayuda en las pruebas de cromatografía de gases realizadas al gas de pirólisis así como a M. C. Luis Torres y Q. B. B. Mirbella Caceres Farfan por su ayuda en la Cromografía gases-masas del bioaceite.

Al M. C. Harvey Herrera y I. Q. Martin Baas por su apoyo técnico en la construcción del horno de pirólisis.



## **DEDICATORIAS**

A mi madre Heidy, por su absoluta entrega, por su confianza, por sus enseñanzas, por sus valores y por su enorme fe en mí. A mí padre Ildelfonso, por su esfuerzo constante, por sus exigencias y por sus enormes sacrificios.

A mi hermano Mario por su apoyo incondicional y sus valiosos consejos, y a mi hermana Belén por su paciencia, comprensión y su amistad.

A Anahí, Nancy, Elda, Fabiola, Denisse, Gloria, Ale, Isa, Lidia, Fernando, Felipe, Miguel y Paco, por todos los momentos que compartieron conmigo, por sus alegrías, tristezas y por su sincera y verdadera amistad.





## Índice general

<b>Índice general</b> .....	i
<b>Índice de tablas</b> .....	iv
<b>Índice de figuras</b> .....	vi
<b>Resumen</b> .....	ix
<b>Abstract</b> .....	x
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>CAPÍTULO 1</b> .....	5
<b>ANTECEDENTES</b> .....	5
1.1. Biomasa residual .....	5
1.2. Estructura y composición química de la biomasa lignocelulósica .....	6
1.2.1 Celulosa .....	7
1.2.2. Hemicelulosa .....	8
1.2.3. Lignina.....	9
1.2.4. Minerales .....	11
1.2.5. Extractivos .....	12
1.3. Procesos de conversión de la biomasa lignocelulósica a energía.....	12
1.3.1. Ruta de conversión bioquímica de la biomasa lignocelulósica .....	13
1.3.2. Rutas de conversión termoquímica. ....	14
1.4. Pirólisis de la biomasa lignocelulósica .....	14
1.4. 1. Pirólisis de la celulosa .....	15
1.4.2. Pirólisis de la Hemicelulosa.....	22
1.4.3. Pirólisis de la lignina .....	23
1.5. <i>Jatropha curcas</i> .....	26
1.5.1. Rendimientos de <i>Jatropha curcas</i> .....	27
1.5.2. Residuos lignocelulósicos generados en la producción de aceite de <i>J. curcas</i> ... 28	
1.5.3. Caracterización de los residuos de <i>Jatropha curcas</i> .....	30
1.5.4. Utilización de residuos de <i>Jatropha c.</i> a través de procesos termoquímicos. ....	31
1.6. Justificación.....	33
1.7. Hipótesis.....	34

1.8. Objetivo.....	34
1.9. Objetivos específicos .....	34
<b>CAPITULO 2</b> .....	<b>35</b>
<b>MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	<b>35</b>
2.1. Materiales.....	35
2.2. Caracterización de los residuos lignocelulósicos de <i>Jatropha curcas</i> .....	36
2.2.1. Determinación del contenido de humedad .....	36
2.2.2. Determinación del contenido de extraíbles .....	36
2.2.3. Determinación del contenido de lignina.....	37
2.2.4. Determinación del contenido de cenizas .....	38
2.2.5. Análisis de SEM-EDX .....	39
2.2.6. Análisis termogravimétrico .....	39
2.3. Construcción del horno de pirólisis .....	39
2.4. Reacción de pirólisis para los residuos lignocelulósicos de <i>Jatropha curcas</i> . .....	41
2.5. Caracterización química del bioaceite. ....	41
2.5.1. Espectroscopia de FTIR del bioaceite .....	41
2.5.2. Determinación de la composición química del bioaceite .....	42
2.6. Caracterización de las propiedades físicas del bioaceite .....	42
2.7. Caracterización del carbón.....	43
2.8. Caracterización de los gases incondensables .....	44
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	<b>45</b>
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>45</b>
3.1. Composición química de los residuos lignocelulósicos. ....	45
3.1.1. Cenizas .....	47
3.2. Análisis termogravimétrico .....	49
3.3. Pirólisis de los residuos de <i>Jatropha curcas</i> . ....	51
3.4. Caracterización del carbón de pirólisis .....	53
3.4.1. Morfología del carbón de pirólisis de los residuos de <i>Jatropha curcas</i> .....	53
3.4.2. Espectroscopia de FTIR del carbón de pirólisis .....	58
3.5. Caracterización de los gases incondensables .....	59

3.6. Caracterización del bioaceite obtenido de la pirólisis de residuos lignocelulósicos de <i>Jatropha curcas</i> .....	62
3.6.1. Caracterización física del bioaceite.....	62
3.6.2. Espectroscopia de FTIR del bioaceite.....	64
3.6.3. Composición química del bioaceite. ....	66
<b>CONCLUSIONES</b> .....	73
<b>PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES</b> .....	74
<b>REFERENCIAS</b> .....	75
<b>ANEXOS</b> .....	86

## Índice de tablas

Tabla 1. 1. Contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina de la biomasa lignocelulósica seca normalizado con base al 100% de los tres componentes.....	7
Tabla 1. 2. Contenido de iones metálicos (ppm, en base seca) .....	12
Tabla 1. 3. Análisis de los productos de la pirólisis de la celulosa a 300 °C en una atmósfera de N <sub>2</sub> .....	18
Tabla 1. 4. Efecto de la temperatura en los productos de pirólisis al vacío de la celulosa ..	20
Tabla 1. 5. Grupos funcionales del carbón obtenido de la pirólisis de celulosa a diferentes temperaturas en atmósfera de N <sub>2</sub> (%) .....	21
Tabla 1. 6. Principales componentes del alquitrán de pirólisis de la hemicelulosa .....	23
Tabla 1. 7. Composición química de la cáscara de semilla de <i>Jatropha c.</i> de Indonesia. ...	30
Tabla 1. 8. Composición de la cáscara del fruto de <i>Jatropha c.</i> y de sus cenizas. ....	30
Tabla 1. 9. Rendimientos de los productos de pirólisis de <i>Jatropha c.</i> .....	32
Tabla 1. 10. Composición de los gases no condensables de pirólisis de la cáscara de semilla de <i>Jatropha c.</i> .....	32
Tabla 2. 1. Clasificación de las muestras de <i>Jatropha curcas</i> , de acuerdo a su lugar de origen y a l tipos de residuo, utilizadas en este trabajo.....	35
Tabla 3. 1. Composición química del pericarpio, tegumento y tallo de <i>Jatropha curcas</i> . 46	
Tabla 3. 2. Contenido de cenizas de residuos de <i>Jatropha curcas</i> .....	47
Tabla 3. 3. Análisis elemental de las cenizas del pericarpio, tegumento y tallo de <i>Jatropha curcas</i> .....	48
Tabla 3.4. Rangos de descomposición térmica de los residuos de <i>Jatropha curcas</i> .....	51
Tabla 3. 5. Rendimiento de los productos de pirólisis del pericarpio, tegumento y el tallo de <i>Jatropha Curcas</i> . .....	52
Tabla 3. 6. Análisis elemental del carbón obtenido de la pirólisis de los residuos de JCVE, JCVS y JVT.....	57
Tabla 3. 7. Propiedades físicas del bioaceite de pirólisis de <i>Jatropha curcas</i> . ....	64
Tabla 3.8. Composición química de la fracción de CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> del bioaceite de los residuos de <i>Jatropha Curcas</i> . ....	67

Tabla 3.9. Composición química de la fracción de AcOEt del bio-aceite de los residuos de <i>Jatropha Curcas</i> . .....	69
Tabla 3.10. Composición química de la fracción hexánica del bioaceite de los residuos de <i>Jatropha Curcas</i> . .....	71

## Índice de figuras

Figura 1. 1. Estructura de los componentes de la biomasa lignocelulósica .....	6
Figura 1. 2. Estructura de la celulosa .....	7
Figura 1. 3. Estructura de las unidades de azúcar de la hemicelulosa. ....	9
Figura 1. 4. Estructura de los precursores de la lignina. ....	10
Figura 1. 5. Estructura parcial de una molécula de lignina de madera <i>Fagus Sylvatica</i> .....	11
Figura 1. 6. Mecanismo propuesto por Kislitsyn <i>et al.</i> para la ruptura homolítica de la celulosa.....	16
Figura 1. 7. Pirólisis de la celulosa a anhidroazúcares y otros componentes por reacciones de transglicosilación.....	17
Figura 1. 8. Degradación de la lignina por dos vías competitivas de reacción .....	24
Figura 1. 9. Productos de la pirólisis de la lignina.....	25
Figura 1. 10. Distribución global de <i>Jatropha Curcas</i> .....	27
Figura 1. 11. Partes de la planta de <i>Jatropha curcas</i> . ....	28
Figura 1. 12. Proceso de obtención de los granos para la extracción de aceite de <i>Jatropha curcas</i> . ....	29
Figura 2. 1. Residuos lignocelulósicos de <i>Jatropha curcas</i> . (a) Ramas de la planta y (b) frutos y semillas.....	35
Figura 2. 2. Cámara de extracción del equipo Soxhlet. ....	37
Figura 2. 3. TGA 7 de la marca Perkin Elmer. ....	39
Figura 2.4. Reactor de pirolisis con el controlador de temperatura.....	40
Figura 2.5. Representación esquemática del sistema de pirolisis en el que se muestran las diversas partes que lo forman. 1. Cilindro de N <sub>2</sub> , 2. Controlador de temperatura, 3. Reactor tubular, 4. Horno, 5. Sistema de enfriamiento, 6. Sistema colector de gas.....	40
Figura 2. 6. Espectrofotómetro, modelo 460, de la marca Nicoletet. ....	41
Figura 2. 7. Reómetro AR 2000 .....	43
Figura 2. 8. Microscopio electrónico de barrido (MEB).....	43
Figura 2. 9. Cromatógrafo de gases .....	44

Figura 3. 1. Espectros de EDX de las cenizas obtenidas de los residuos de <i>Jatropha Curcas</i> . a) JCVF, b) JCVS y c) JVT. ....	48
Figura 3. 2. Termogramas de TGA(a) y DTGA (b) del pericarpio, tegumento y tallo de <i>Jatropha c</i> . ....	50
Figura 3. 3. Micrografía de SEM del pericarpio del fruto de <i>Jatropha café veracruz</i> (a y c) y carbón obtenido de la pirólisis de pericarpio (b y d). ....	54
Figura 3. 4. Micrografía de SEM del tegumento de la semilla de <i>Jatropha café veracruz</i> (a y c) y del carbón obtenido de la pirólisis del tegumento (b y d). ....	54
Figura 3. 5. Micrografía de SEM del tallo de <i>Jatropha Veracruz</i> (a y c) y del carbón obtenido de la pirólisis del tallo (b y d). ....	55
Figura 3. 6. Microanálisis de SEM-EDX del pericarpio de <i>Jatropha Curcas</i> . a) SEM del carbón, b) Espectro de EDX del carbón. ....	56
Figura 3. 7. Microanálisis de SEM-EDX del tegumento de <i>Jatropha Curcas</i> . a) SEM del carbón, b) Espectro de EDX del carbón. ....	56
Figura 3. 8. Microanálisis de SEM-EDX del tegumento de <i>Jatropha curcas</i> . a) SEM del carbón, b) Espectro de EDX del carbón. ....	57
Figura 3. 9. Espectro de FT-IR de los residuos de <i>Jatropha Curcas</i> antes y después del proceso de pirólisis. ....	59
Figura 3. 10. Cromatograma de los gases incondensables obtenidos de la pirólisis del pericarpio del fruto de JCVF. ....	60
Figura 3. 11. Cromatograma de los gases incondensables obtenidos de la pirólisis del tegumento de la semilla de JCVS. ....	61
Figura 3. 12. Cromatograma de los gases incondensables de la pirólisis de los tallos de JVT. ....	61
Figura 3. 13. Bioaceite obtenido de la pirólisis de los residuos de <i>Jatropha curcas</i> . a) bioaceite de pericarpio, b) bioaceite de tegumento y c) bioaceite de tallos. ....	63
Figura 3. 14. Espectros de FT-IR de los bioaceites obtenidos de la pirólisis de los residuos de <i>Jatropha Curcas</i> . ....	65

Figura 3. 15. Cromatograma de Gases-Masas de las fracciones del bioaceite obtenido de la pirólisis del pericarpio del fruto de *Jatropha Curcas*. a) Fracción hexánica, b) fracción de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y c) fracción de AcOEt. .... 66

## Resumen

En este trabajo se utilizaron los residuos lignocelulósicos (tallos, cáscara o pericarpio del fruto y la cáscara o tegumento de la semilla) de *Jatropha curcas* originarias de Filipinas y Veracruz, residuos que son generados en su aprovechamiento como fuente de aceite vegetal para la producción de bioaceite, carbón y gases utilizando un proceso de pirólisis. Estos residuos se caracterizaron mediante la determinación de su composición química (extraíbles, lignina y holocelulosa) así como mediante el estudio de su descomposición térmica usando una balanza termogravimétrica. Para el proceso de pirólisis se construyó un reactor de pirólisis de cama fija, se evaluaron los rendimientos de los productos carbón, bioaceite y gases a dos tiempos de residencia (40 y 60 min), y se caracterizaron dichos productos mediante espectroscopía de infrarrojo, microscopia electrónica de barrido y cromatografía de gases-masas. El contenido de holocelulosa (celulosa y hemicelulosa) fue mayor en los tallos, mientras que el tegumento de la semilla tuvo el mayor contenido de lignina y el pericarpio del fruto tuvo casi un 50% de extraíbles con base en la biomasa seca. En la descomposición térmica, se observó que la temperatura de descomposición máxima ( $TD_{max}$ ) dependió del tipo de residuo: el tegumento de la semilla presentó la mayor  $TD_{max}$ , seguida por el tallo y por último el pericarpio del fruto. En la evaluación de los productos de pirólisis se concluyó que los tiempos de residencia no tuvieron una influencia significativa en sus rendimientos. El mayor rendimiento de bioaceite se obtuvo de los tallos de *Jatropha curcas* originaria del Estado de Veracruz, con alrededor de un 45%, el mayor rendimiento de carbón se obtuvo en la pirólisis del tegumento y pericarpio del fruto con alrededor de un 43 %, mientras que el mayor rendimiento de los gases fue en los tallos con alrededor de un 24 %. Se determinó la presencia de  $H_2$ ,  $CO_2$  y  $CH_4$  como principales componentes del gas recuperado. El bioaceite tiene un pH ácido y con viscosidades en el rango de 0.0013-0.0018 Pa·s. Presentan compuestos como los furanos, alcoholes, fenoles, cetonas, ácidos, derivados del benceno, azúcares y aldehídos. Los compuestos en mayor cantidad fueron el ácido 1,2- benzenodicarboxílico (2-etilhexil) mono éster y el ácido ftálico 2-etilhexil isohexil éster.

## Abstract

In this work, the lignocellulosic residues (stalks, shell fruit or pericarp, husk or seed coat) of the oil extraction from *Jatropha curcas* seeds from the Philippines and Veracruz were used to produce biooil using a pyrolysis process. Lignocellulosic residues were characterized by determining their chemical composition (extractives, lignin, and holocelullose) as well as by studying the thermal decomposition through a thermogravimetric balance. A fixed bed pyrolysis reactor was built to evaluate yields products like coal, bio-oil and gas at two different residence times (40 and 60 min). The products obtained in this process were characterized by infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and gas chromatography-mass spectrometry. Holocelullose (cellulose and hemicellulose) content was higher in the stalk, whereas the seed coat had the highest value of lignin, and the pericarp had nearly 50% of extractives on a dry basis. In the thermal decomposition, it was observed that the maximum decomposition temperature (TDmax) depends on the type of residue and the following behavior was observed: the seed coat showed the highest TDmax, followed by the stalk, and the pericarp, in that order. The evaluation of the pyrolysis products was concluded that the residence times did not have a significant influence on their performance. The highest efficiency of bio-oil was obtained from the stalk of *Jatropha curcas* from the state of Veracruz, with about 45%, the highest efficiency coal was obtained in integument and pericarp of the fruit pyrolysis with about 43%, while that the highest efficiency of gas was in the stalk with about 24%. The presence of H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> was detected as main components of the recovered gas. The bio-oil obtained has an acidic pH and with viscosities in the range of 0.0013 to 0.0018 Pa • s. Compounds such as furans, alcohols, phenols, ketones, acids, benzene derivatives, sugars and aldehydes were present in the bio-oil. The main compounds were 1, 2 - benzenedicarboxylic acid (2-ethylhexyl) mono ester and phthalic acid 2-ethylhexyl ester isoethyl.

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad existe una creciente preocupación por los problemas ambientales ocasionados por las emisiones de gases de efecto invernadero, tales como CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> y SO<sub>x</sub>, generados por el uso de los combustibles fósiles como fuente de generación de energía. Por este motivo, se está prestando una mayor atención a las fuentes de energía renovable (solar, eólica, biomasa, etc.). De entre las fuentes renovables para la producción de energía, la biomasa es más versátil ya que a partir de ella se puede obtener productos para satisfacer diferentes necesidades energéticas (calor, electricidad y transporte) que requiere la sociedad, a diferencia de las otras fuentes que están especializadas en la producción de un sólo tipo de energía ya sea eléctrica (eólica, hidráulica, celdas solares) o térmica (solar térmica, geotérmica) [1-5].

La biomasa se puede definir como toda aquella materia orgánica, con excepción del petróleo, que se genera en el planeta; está formada principalmente por carbono, oxígeno, hidrógeno y nitrógeno [4]. La biomasa se puede clasificar de acuerdo a la fuente de la cual provienen en:

- Biomasa natural que es la generada por la naturaleza sin la intervención humana y comprende los bosques, selvas, etc.
- Biomasa residual la que es generada por el aprovechamiento de la biomasa natural (industrias forestales), de los cultivos tradicionales (industria agroalimentaria) y de las actividades humanas (aguas residuales, residuos industriales, actividades agropecuarias).
- Biomasa de cultivos energéticos que son los cultivos realizados exclusivamente para la producción de biomasa transformable a biocombustible.

El uso de biomasa vegetal residual para la producción de bioenergía, brinda ventajas sustanciales al medio ambiente ya que la biomasa vegetal consume CO<sub>2</sub> durante su crecimiento, el cual emite durante la combustión [1], por lo que ayuda al reciclaje del CO<sub>2</sub> y no contribuye al efecto invernadero. Además de que los residuos, al almacenarse al aire libre y sin tener un control de ello pueden ocasionar problemas de contaminación ya que se produce la fermentación anaerobia, lo cual da como resultado la formación de metano, gas

que tiene una mayor incidencia en el efecto invernadero [1]. En el mundo se producen grandes cantidades de residuos agrícolas, algunos de los cuales están disponibles todo el año como la paja de arroz, paja de trigo, paja de maíz y el bagazo de caña. La producción mundial de estos residuos agrícolas es de 731.3 millones de toneladas de paja de arroz, 354.34 millones de toneladas de paja de trigo, 203.61 millones de toneladas de paja de maíz y 180.73 millones de toneladas de bagazo de caña [6]. Por otro lado, los cultivos energéticos tales como la palma de aceite, *Jatropha*, sorgo dulce, entre otros, también generan residuos agrícolas y agroindustriales [7-9]. El aprovechamiento de estos residuos para la producción de bioenergía permitiría un aprovechamiento integral de éstas plantas y hacerlos más rentables como cultivos energéticos.

Debido a la utilización exitosa del aceite de *Jatropha curcas* en la producción de biodiesel, se ha promovido el cultivo intensivo de esta planta en muchos países [10, 11]. Durante el cultivo de la *Jatropha curcas* se genera una gran cantidad de biomasa lignocelulósica, ya que de las plantas solamente se utiliza la almendra contenida en las semillas para la producción de aceite vegetal que posteriormente es transformado a biodiesel. Las plantas son podadas para incrementar la producción de sus frutos, así como para facilitar la cosecha de los mismos [12]. Gunaselan [13], reportó que los residuos generados al podar las plantas fueron de 1.1 ton/ha/año con una densidad de 4444 plantas/ha y con un espacio de 1.5 x 1.5 m entre plantas. En el proceso de obtención de aceite también se generan residuos, ya que, como se indicó anteriormente, solamente se usan el kernel o almendra de las semillas [8]. Los frutos de *Jatropha curcas* consisten de la cáscara de fruto (35-40 % en peso del fruto) y de semillas (60-65 % en peso del fruto). En la semilla, el 40-42 % del peso corresponde a la cáscara de la semilla y el 58-60 % restante a la almendra; ésta última contiene del 28-29 % de aceite y el 72-71 % es un compuesto rico en proteínas. Así, por cada tonelada de aceite se generan: 0.618 toneladas de ramas de la poda de los árboles, 2.350 toneladas de cáscaras de fruto o pericarpio, 1.754 toneladas de cáscara de semilla o tegumento y 1.631 toneladas de pasta. Todos estos residuos pueden ser utilizados para la producción de bioenergía ya sea mediante procesos térmicos o biológicos [8, 14, 15].

La biomasa se puede convertir en varias formas de energía a través de una serie de procedimientos de conversión termoquímica, dependiendo del tipo de energía deseada [1,

4, 7, 8, 16]. Entre los procesos termoquímicos, la pirólisis es una herramienta prometedora para producir bioaceite, el cual se puede utilizar como materia prima para la obtención de combustibles o productos químicos. La pirólisis es la descomposición térmica de los materiales en ausencia de oxígeno o cuando el oxígeno está presente en cantidad significativamente menor que la requerida para la combustión completa [17]. Este proceso ha sido estudiado para una gran cantidad de residuos agrícolas como una forma de darle un valor agregado a los cultivos. Entre los residuos estudiados se encuentran: la mazorca de maíz, la paja de trigo, el tallo de orégano [18], la cáscara de semilla de girasol [19], residuos de yuca [20], residuos de bambú [21], residuos de palma, residuos de naranja [22], entre muchas otras. Sin embargo, pocos trabajos se han desarrollado sobre el aprovechamiento de los residuos generados en los cultivos energéticos, como es el caso de la *Jatropha curcas*.

En esta tesis, los residuos de *Jatropha* (pericarpio del fruto, tegumento de la semilla y los tallos de la poda) se sometieron a un proceso de pirólisis, del cual se obtuvo como productos el bioaceite, carbón y gases. Se determinó la composición química de dichos residuos, asimismo se analizó su descomposición térmica. La pirólisis de los residuos se realizó en un horno tubular a una temperatura de 500 °C y a dos tiempos de residencia a 60 y 40 min utilizando una velocidad de calentamiento de 5 °C/min bajo un flujo de N<sub>2</sub>. Los productos de la pirólisis se caracterizaron a través de Cromatografía de gases (CG), y CG acoplado a un detector másico, microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).

El trabajo está organizado de la siguiente manera:

En el capítulo 1, se presentan los fundamentos teóricos relacionados a este trabajo, se describe la composición química de la biomasa lignocelulósica, así como la pirólisis de cada uno de sus componentes, se habla de los procesos de conversión de la biomasa lignocelulósica a energía, enfocándose en el proceso de pirólisis. También se presentan algunas generalidades de la *Jatropha curcas*, como su distribución, rendimiento, algunos usos y los residuos producidos en su aprovechamiento como cultivo energético.

En el capítulo 2, se describe la metodología utilizada en esta tesis que incluye las distintas técnicas (TGA, FTIR, SEM, CG, CG-EM) aplicadas en la caracterización, tanto de los residuos de *Jatropha curcas*, como en los productos de la pirólisis (carbón, aceite y gas), se habla de los diferentes equipos utilizados y las condiciones usadas en el proceso de pirólisis.

En el capítulo 3, se presentan los resultados obtenidos tanto en la caracterización de los residuos de *Jatropha curcas*, como en los rendimientos de los productos de pirólisis y la caracterización de dichos productos. Así mismo, se discuten los resultados obtenidos.

Finalmente, se presentan las conclusiones del trabajo y la bibliografía que lo sustenta.

# CAPÍTULO 1

## ANTECEDENTES

### 1.1. Biomasa residual

La biomasa es un recurso renovable, la cual ha recibido una gran atención debido a su utilidad en la producción de energía [11, 4, 16]. La biomasa vegetal es la materia derivada de la reacción entre el CO<sub>2</sub>, el agua y la luz solar, a través de la fotosíntesis, para producir carbohidratos que forman los componentes principales de esta biomasa. La biomasa vegetal se puede clasificar de acuerdo a su origen en: biomasa natural que es producida en los ecosistemas naturales como selvas y bosques; biomasa residual que proviene de los residuos de la producción agrícola, de los procesos agroindustriales y del aprovechamiento forestal; y por último de los cultivos energéticos que tienen como fin la producción de bioenergía. Desde tiempos muy remotos, la biomasa vegetal ha sido una importante fuente de energía para la humanidad, ya que la leña fue la primera fuente de calor para el hombre. La biomasa vegetal aporta del 10 al 14% del suministro de energía en el mundo [4].

Un problema común con la biomasa residual, es su acumulación en los sitios cercanos en donde se genera, ocasionado problemas de contaminación tales como la formación de metano a través de la fermentación anaerobia de los residuos. El metano tiene una alta incidencia en el efecto invernadero mucho mayor que el bióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) que se genera en la combustión de estos residuos; además, el metano también afecta a la formación de ozono troposférico (a nivel del suelo), lo cual puede afectar la salud humana, la vegetación y los materiales de los edificios [1]. Sin embargo, muchos de estos residuos pueden ser reutilizados y por lo tanto convertirse en un recurso para la producción industrial o para la generación de energía, si es gestionada de una manera adecuada [23]. Por lo general, la mayoría de los residuos vegetales son: residuos de madera (sobrantes de las operaciones forestales), residuos sólidos municipales (RSM) de la poda de árboles y jardines, residuos agrícolas y agroindustriales y los residuos de los cultivos energéticos [24].

Actualmente, la mayor parte de la energía obtenida de la biomasa vegetal se produce a partir de la madera y de los desechos de madera (64 %), seguido por los RSM (24 %) y los

residuos agrícolas (5 %) [25,26]. Sin embargo, los residuos agrícolas como paja, cáscaras de frutos secos, semillas de frutas, tallos de las plantas, hojas verdes y la maleza son potenciales fuentes de energía renovables, ya que se producen en grandes cantidades anualmente en todo el mundo y son ampliamente subutilizados [27].

## 1.2. Estructura y composición química de la biomasa lignocelulósica

La estructura y composición química de la biomasa vegetal es importante en el desarrollo de procesos para la producción de combustibles y productos químicos derivados de ella [1]. La biomasa vegetal está formada por tres componentes principales: la celulosa, la hemicelulosa y la lignina, los que forman una estructura compleja en la pared celular de las plantas como se muestra en la figura 1.1 y debido a que éstos tres componentes están en mayor proporción en la biomasa vegetal, ésta es también denominada como biomasa lignocelulósica. También se encuentran presentes, en menor proporción, materiales que pueden ser extraídos con agua (polisacáridos de bajo peso molecular y sales minerales) o con solventes orgánicos (grasas, ceras, proteínas, etc.) [28].

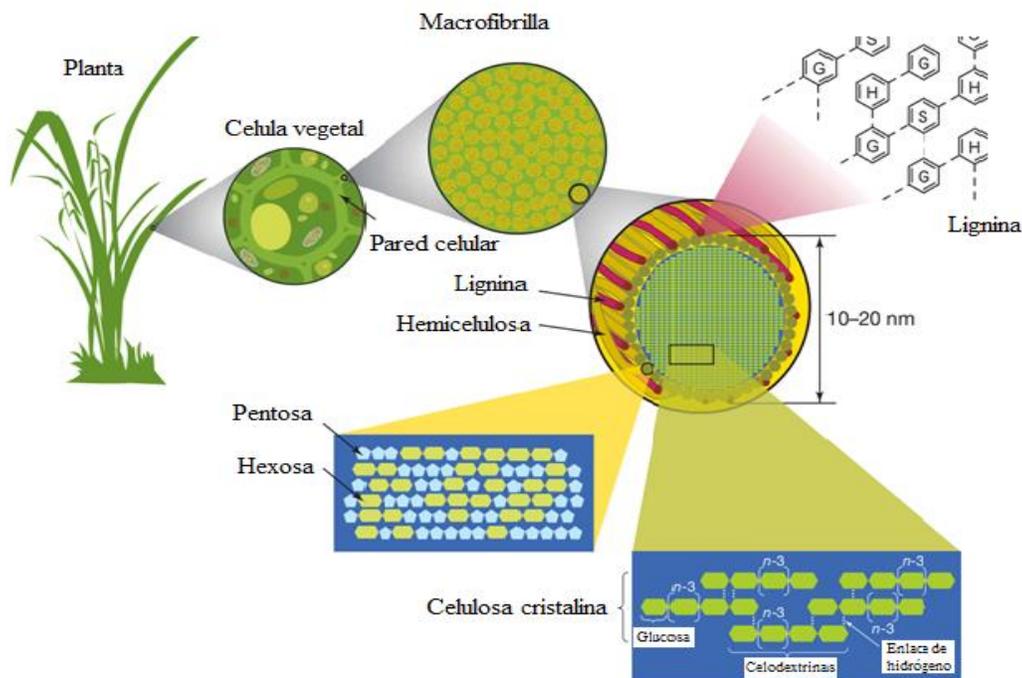


Figura 1. 1. Estructura de los componentes de la biomasa lignocelulósica [29].

La biomasa lignocelulósica tiene cantidades variables entre sus componentes estructurales (celulosa, hemicelulosa y lignina). En la tabla 1.1 se presenta distintas materias primas como el eucalipto y bambú, así como la de algunos residuos de cultivos energéticos utilizados para la producción de biocombustibles.

Tabla 1. 1. Contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina de la biomasa lignocelulósica seca normalizado con base al 100% de los tres componentes.

Biomasa	Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)	Lignina (%)	Total	Ref.
Eucalipto	52.7	15.4	31.9	100	[30]
Bambú	43.9	26.5	29.6	100	[31]
Cáscara de almendra	50.7	28.9	20.4	100	[32]
Cáscara de girasol	56.5	28	15.5	100	[33]
Cáscara de <i>Jatropha c.</i> <sup>a</sup>	56.31	17.47	23.91		[34]
Madera <i>Subabul</i>	44.9	27.1	28	100	[35]

<sup>a</sup>Datos tomados directamente de la referencia sin normalizar.

### 1.2.1 Celulosa

La celulosa es el biopolímero más abundante de la naturaleza, constituye entre el 15 al 30% de la pared celular primaria y del 50 al 60% de la pared celular secundaria. Este polímero es de cadena lineal y está formado por la unión de unidades de anhidroglucosa (figura 1.2.), las cuales están unidas por enlaces  $\beta$ -1-4 glicosídicos. La unidad básica de repetición de la celulosa consta de dos unidades de anhidroglucosa llamada celobiosa [36].

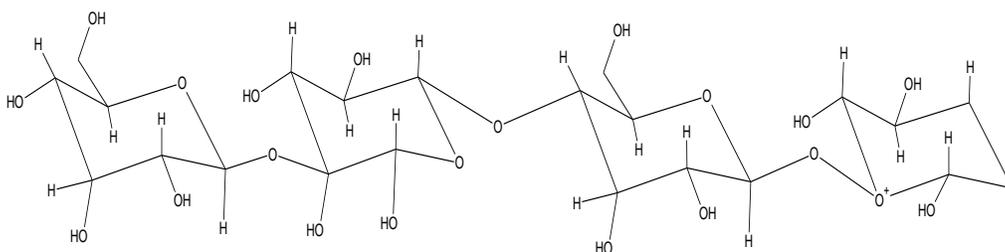
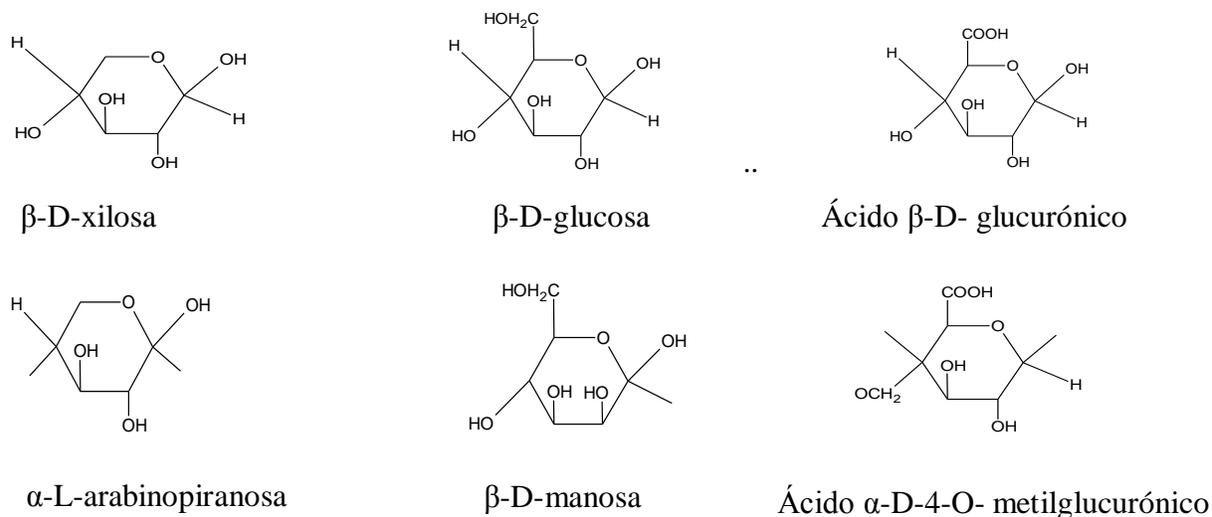


Figura 1. 2. Estructura de la celulosa [37].

Estudios detallados de la pared celular de las plantas, usando microscopía electrónica o microscopía de fuerza atómica (MFA), muestran que la celulosa está presente en forma de microfibrillas. Los grupos hidroxilo de la cadena de la glucosa forma enlaces intra e intermoleculares, formando cada unidad de glucosa dos enlaces intramoleculares y uno intermolecular. Los enlaces de hidrógeno intermoleculares se enlazan tanto con otras cadenas que están en el mismo plano, así como con cadenas en planos superiores e inferiores, de este modo las cadenas de celulosa se unen dando lugar a la formación de las microfibrillas [38]. En su estructura supramolecular, la celulosa se organiza en zonas cristalinas y zonas amorfas. Los enlaces de hidrógeno inter-moleculares son los que permiten una estructura ordenada [39].

### 1.2.2. Hemicelulosa

La hemicelulosa está constituida de cadenas de azúcares, principalmente de pentosas ( $\beta$ -xilosa y  $\alpha$ -L-arabinopiranosas) y hexosas ( $\beta$ -D-glucosa,  $\beta$ -D-manosa,  $\alpha$ -D-galactosa,  $\alpha$ -L-rhamnosa,  $\alpha$ -L-fucosa), además contiene ácidos urónicos ( $\beta$ -D-ácido glucurónico y  $\alpha$ -D-ácido galacturónico), algunas de estructuras de estos azúcares se muestran en la figura 1.3. La hemicelulosa actúa como una matriz que mantiene unida a las microfibrillas de celulosa [40].



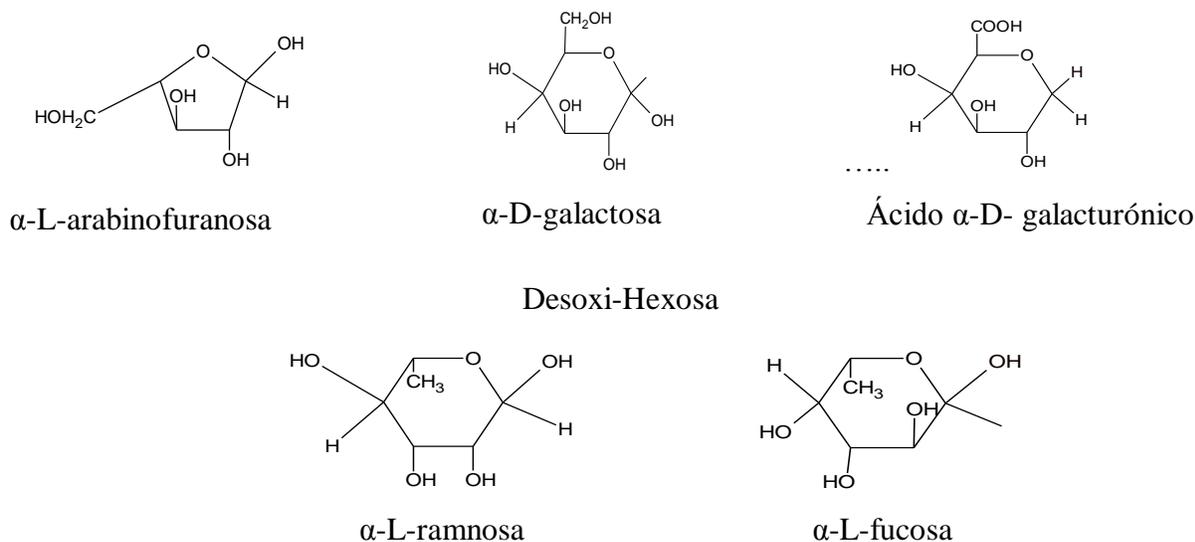
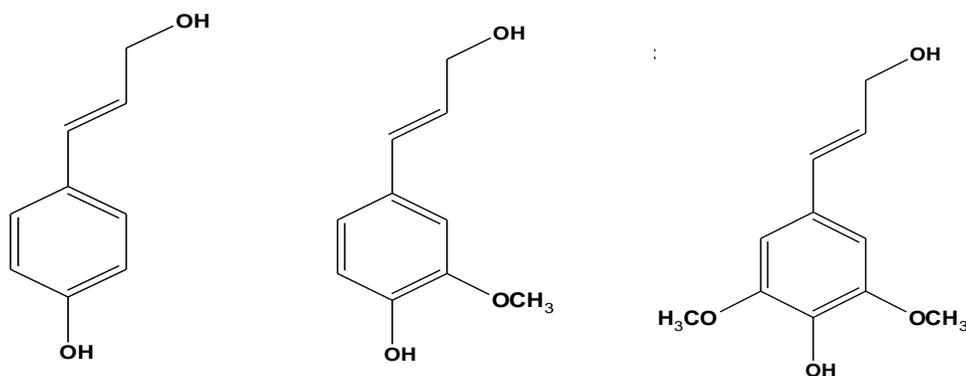


Figura 1. 3. Estructura de las unidades de azúcar de la hemicelulosa [41].

### 1.2.3. Lignina

La lignina es un polímero natural aromático obtenido a partir de precursores de fenilpropanoides, los cuales son el alcohol cumarilo, el alcohol coniferilo y el alcohol sinapílico (figura 1.4.) [42]. En la biosíntesis de la lignina, estas unidades se dimerizan mediante la reacción de radicales libres, posteriormente sufren una oligomerización y finalmente polimerizan, obteniéndose moléculas complejas y con un gran número de ramificaciones y entrecruzamientos [28]. La molécula de lignina presenta una gran variedad de grupos funcionales, tales como hidroxilo, metoxilo y carbonilo, que proporcionan una alta polaridad a la macromolécula de la lignina [43].



*p*-alcohol cumarilo

Alcohol coniferilo

Alcohol sinapílico

Figura 1. 4. Estructura de los precursores de la lignina [28].

Los enlaces etéricos son los que predominan entre las unidades de lignina, a diferencia de la función acetal presente en la celulosa y hemicelulosa, aunque también existen enlaces carbón-carbón. También se ha reportado la presencia de enlaces covalentes entre la lignina y los polisacáridos, los que mejoran la resistencia de la unión entre las fibras de celulosa y la matriz de lignina [44]. En la figura 1.5 se presenta una fracción de un polímero de lignina y se ilustran algunos enlaces químicos típicos en la lignina.

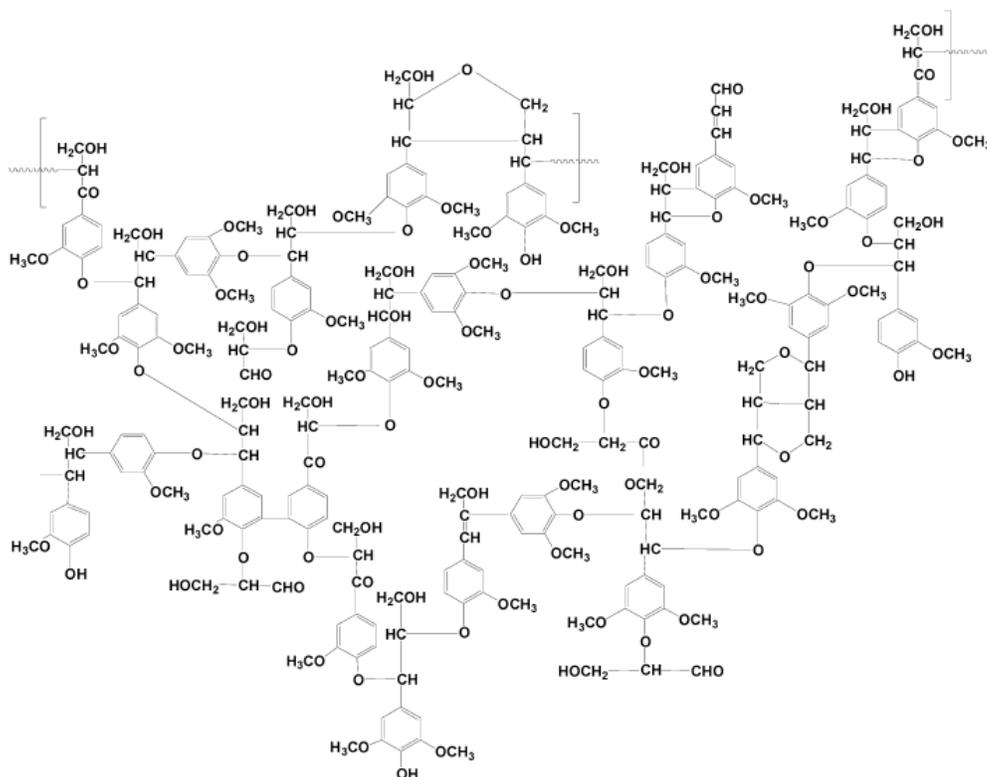


Figura 1. 5. Estructura parcial de una molécula de lignina de madera *Fagus Sylvatica*, [45].

#### 1.2.4. Minerales

La biomasa contiene minerales tales como silicatos, oxihidróxidos, sulfatos, fosfatos, carbonatos, cloruros, nitratos, entre otros [46]. También se encuentran presentes oxalatos, grupo especial de minerales, ya que son especies orgánicas. Los oxalatos de calcio son los minerales típicos de las plantas. Estos minerales son un producto final del metabolismo de la planta y con frecuencia están presentes en el citoplasma. Además de los oxalatos de calcio están presentes los oxalatos de Mg, K, Na, entre otros [46]. Las especies inorgánicas se han convertido en uno de los factores que determinan el comportamiento de la degradación térmica de la biomasa [47]. Estos componentes de la biomasa pueden incluir más de 19 metales (incluyendo metales alcalinos), algunos de los cuales actúan como catalizadores que pueden afectar la velocidad de degradación y el rendimiento del carbón en la pirólisis. Muchos de los componentes inorgánicos son retenidos en el carbón y estos pueden catalizar la combustión o gasificación de este residuo. Se ha demostrado que los componentes principales de la planta que afectan a la degradación de la pirólisis son el

sodio, potasio, magnesio y silicatos [47]. En la tabla 1.2 se presentan el contenido de iones de metales reportados en la madera.

Tabla 1. 2. Contenido de iones metálicos (ppm, en base seca) [48].

	Ca	Mg	P	K	Na	Zn
Madera	1500	200	140	1000	30	9

### 1.2.5. Extractivos

Los extractivos son productos naturales que no forman parte de la pared celular lignocelulósica y se pueden eliminar con disolventes tales como éter, benceno, alcohol acetona y agua caliente. Los extractivos pueden estar dentro de la pared celular pero no están químicamente unidos a la misma. Los extractivos insolubles contienen inclusiones cristalinas como el oxalato de calcio y sílice, así como gránulos de almidón y ciertos materiales poliméricos [49]. De acuerdo a su solubilidad estos componentes se pueden dividir en compuestos extraíbles en solventes apolares que incluyen los extraíbles lipofílicos, y compuestos extraíbles en disolventes polares que incluyen los extraíbles hidrofílicos, así como diversos compuestos insolubles tales como sustancias proteicas, pépticas y de naturaleza inorgánica [50].

Los extraíbles polares engloban diferentes compuestos fenólicos libres de bajo peso molecular, los cuales provienen de los precursores de la lignina, ácidos bencenocarboxílicos, aldehídos y cetonas aromáticas e incluyen taninos hidrolizables, flavonoides y taninos no hidrolizables [39]. Los extraíbles lipofílicos incluyen diferentes clases de compuestos, tales como alcanos, alcoholes grasos, aldehídos, ácidos grasos, esteroides, ácidos resínicos, cetonas y ceras [50].

### 1.3. Procesos de conversión de la biomasa lignocelulósica a energía

En la actualidad, la biomasa lignocelulósica es utilizada para satisfacer diversas necesidades energéticas, incluyendo la generación de electricidad, la calefacción doméstica, combustibles para el transporte, entre otras necesidades [37]. Los métodos disponibles para la producción de energía a partir de biomasa lignocelulósica se pueden dividir en dos rutas

principales: conversión bioquímica y en procesos termo-químicos. Estas rutas de conversión son utilizadas en el aprovechamiento integral de la biomasa vegetal (biorefinerías por su similitud a la refinería de petróleo) para la producción de energía y productos químicos.

La biorefinería tiene como objetivo la valorización completa de la biomasa a través de varios procesos, en general con una pérdida mínima de energía y de biomasa [51,52]. Se producen diversos productos de valor agregado así como generación de energía, mediante procesos de separación física en combinación con los procesos bioquímicos y termoquímicos. Hay una amplia gama de aplicaciones para los productos y subproductos generados en la biorefinería dentro de los mercados. La valorización de estos productos tiene diferentes ventajas como:

- Aumentar el beneficio económico de la cadena de producción.
- Aprovechar las grandes cantidades de productos de desechos que se producen en las unidades de procesamiento, lo cual lleva a impactos negativos sobre el medio ambiente, si estos desechos no son utilizados.
- Los productos se obtienen de recursos renovables teniendo una tendencia hacia el desarrollo de la bio-economía.

### **1.3.1. Ruta de conversión bioquímica de la biomasa lignocelulósica**

La ruta de conversión bioquímica es una de las rutas que brinda una dirección aún más favorable al medio ambiente para la obtención de energía. En este caso, los carbohidratos (hemicelulosa y celulosa) presentes en la biomasa lignocelulósica, pueden ser convertidos en azúcares por un proceso de hidrólisis, los que a su vez pueden ser transformados en bioetanol mediante la fermentación de los azúcares por la acción de microorganismos, como las levaduras [40].

El término bioetanol se aplica al alcohol obtenido a partir de fuentes renovables como materia prima, a través de los procesos de fermentación de los azúcares presentes en las plantas en forma de monosacáridos o polisacáridos. Aunque inicialmente la producción de etanol se centró en plantas ricas en azúcares o almidones tales como caña de azúcar, remolacha, maíz, entre otros; actualmente se están realizando estudios para la utilización de

madera, desechos de madera, pajas y residuos lignocelulósicos de diferentes cultivos e incluso los desechos domésticos, que puedan convertidas en bioetanol en procesos económicamente atractivos [40].

### **1.3.2. Rutas de conversión termoquímica**

Existen varias rutas de conversión termoquímica de la biomasa, las cuales son: combustión, gasificación, licuefacción, hidrogenación y pirólisis [53].

La combustión es un proceso en el que la biomasa se quema directamente en presencia del aire y convierte la energía química almacenada de la biomasa en calor, que puede ser utilizado para la generación de electricidad o en potencia mecánica [11]. En la gasificación, la biomasa se convierte en una mezcla de gases producida por la parcial oxidación de la biomasa a altas temperaturas (800-900 °C) [11, 27, 54]. La licuefacción, es un proceso termoquímico, en el que la biomasa se convierte en un combustible líquido a bajas temperaturas y a una presión alta, utilizando un catalizador y en presencia de hidrógeno [27, 55]. La hidrogenación, es un proceso en el cual se produce principalmente metano por hidrogasificación, en el cual primero se forma el gas de síntesis y luego el CO reacciona con H<sub>2</sub> para formar metano [54]. La pirólisis es la descomposición térmica de los materiales en ausencia de oxígeno o cuando el oxígeno está presente significativamente menor que la requerida para la combustión completa. La pirólisis de la biomasa es una ruta termoquímica prometedora en la producción de sólidos (carbón), líquidos (alquitrán o bioaceite) y productos gaseosos como posibles fuentes alternativas de energía [17]. Sin embargo la pirólisis presenta desventajas como el alto contenido de alquitrán en el gas causando problemas de corrosión en los equipos y el aumento de un tratamiento adicional a este gas, además de las altas temperaturas y por lo tanto altos costos utilizados en este proceso de pirólisis (56).

### **1.4. Pirólisis de la biomasa lignocelulósica**

Siendo la pirólisis una ruta prometedora para el aprovechamiento de la biomasa lignocelulósica a través de su conversión térmica, es de vital importancia conocer la forma en que ocurre esta conversión. Sin embargo, la pirólisis es un proceso muy complejo, ya

que pasa por una serie de reacciones que pueden ser influenciadas por muchos factores tales como la velocidad de calentamiento, temperatura, materia prima, tamaño de partícula, tipo de pirólisis y tiempo de residencia [57, 58]. Por lo tanto, es esencial conocer los fundamentos de la pirólisis de los tres componentes principales de la biomasa lignocelulósica: la celulosa, la hemicelulosa y la lignina.

#### **1.4. 1. Pirólisis de la celulosa**

En la pirólisis de la celulosa por lo general se obtienen tres productos: una fracción de carbón que permanece en la zona caliente (zona dentro del reactor), una fracción de alquitrán que se volatiliza en dicha zona para condensar de una manera rápida en cualquier superficie fría y por último una fracción gaseosa que consiste en gases condensables y no condensables. Los compuestos encontrados en el alquitrán y en la fracción gaseosa son producidos por una serie de reacciones de transglicosilación y deshidratación de la celulosa [59].

Estudios realizados en componentes modelo, indican que la reacción inicial que ocurre en la celulosa y en la mayoría de los glucósidos y polisacáridos sustituidos, es la ruptura del enlace glucosídico entre C-1 y el átomo de oxígeno [59]. Se ha propuesto dos mecanismos para la ruptura de dicho enlace: el mecanismo homolítico y el heterolítico. Dentro de los autores que defienden la ruptura homolítica se destaca el trabajo de Kislitsyn *et al.* [60] y que se presenta en la figura 1.6. Estudios más recientes en componentes modelo, han mostrado que los radicales libres se asocian con el carbón que es producido por la deshidratación y la degradación de las unidades de carbohidratos [59].

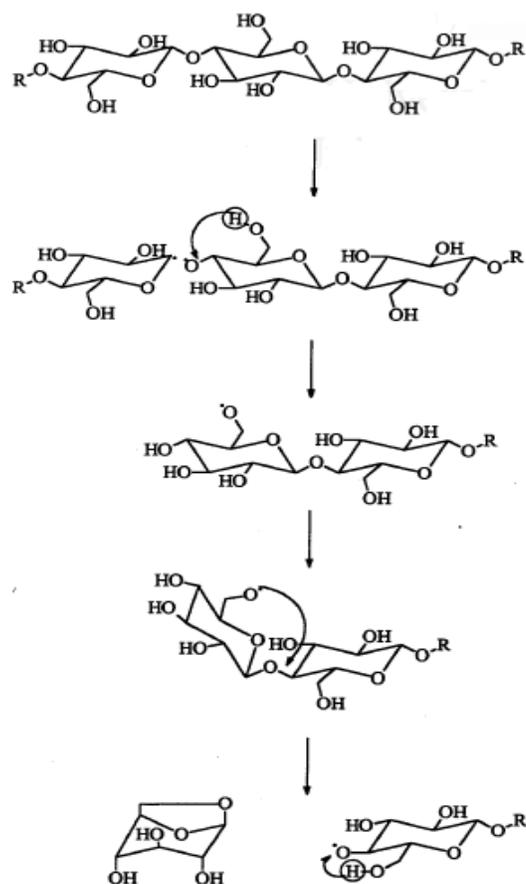


Figura 1. 6. Mecanismo propuesto por Kislitsyn *et al.* para la ruptura homolítica de la celulosa [60].

En cuanto al mecanismo heterolítico, surgió de estudios de una variedad de componentes modelo realizados por Shafizadeh y Sekiguchi [61]. La mayoría de los mecanismos de reacción heterolítica involucra un desplazamiento nucleofílico del grupo glucosídico por un grupo hidroxilo del anillo para formar un anhidroazúcar. Se ha propuesto la generación de tres tipos de azúcares: 1,2-; 1,4-; y 1,6-anhidroazúcar (figura 1.7.). Teóricamente los grupos hidroxilos del C-2 y C-4 pueden participar en una transglicosilación heterolítica intramolecular para romper el enlace 1,4-glucosídico, formándose enlaces  $\beta$ -glucosídico [61].

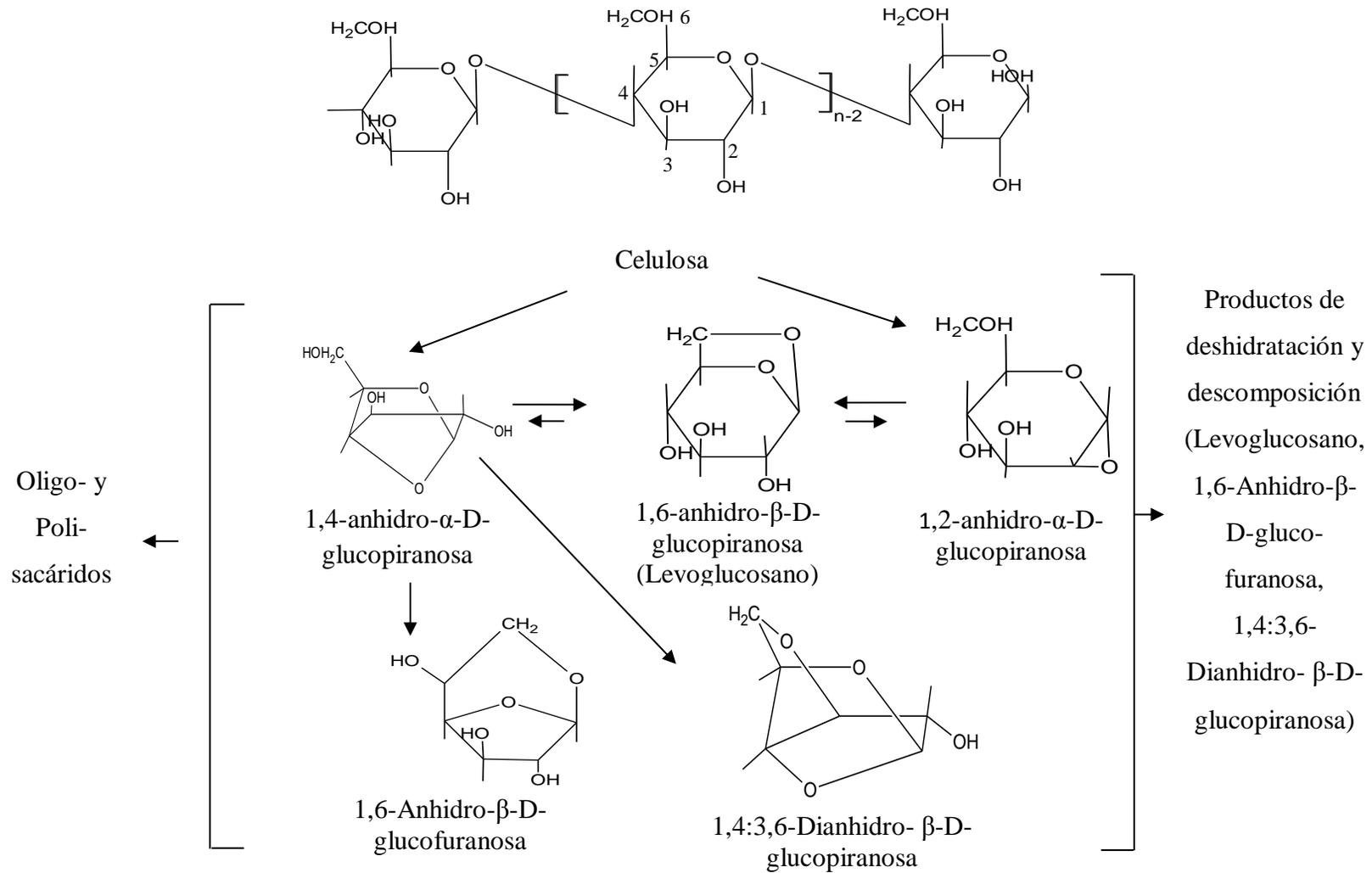


Figura 1. 7. Pirólisis de la celulosa a anhidroazúcares y otros componentes por reacciones de transglucosilación [61].

El levoglucosano puede ser formado de cualquiera de los anhidroazúcares o directamente de un intermediario activo de celulosa (figura 1.7.). El tipo de anhidroazúcar que es formado de la ruptura del enlace glucosídico de la celulosa, depende de la estabilidad relativa de los componentes y las condiciones prevalecientes, ya que los 1,2- y 1,4-anhidroazúcares son fácilmente convertidos en 1,6-anhidroazúcar, los cuales son más estables. Bajo condiciones de vacío, el anhidroazúcar es fácilmente removido de la zona caliente de reacción antes que ocurra una extensa degradación y descomposición de las unidades de azúcar. Consecuente, la fracción de alquitrán de los productos de evaporación contiene una mezcla de 1,6-anhidro- $\beta$ -D-glucopiranososa, 1,6-anhidro- $\beta$ -D-glucofuranosa y sus productos de condensación además, que consta de varios oligosacáridos y polisacáridos como se aprecia en la tabla 1.3.

Tabla 1. 3. Análisis de los productos de la pirólisis de la celulosa a 300 °C en una atmósfera de N<sub>2</sub> [61].

Condición	Presión atm	1.5 mm Hg	1.5 mm Hg 5 % de SbCl <sub>3</sub>
Carbón (%)	34.2 <sup>a</sup>	17.8 <sup>a</sup>	25.8 <sup>a</sup>
Alquitrán (%)	19.1	55.8	32.5
Levoglucosano (%)	3.57	28.1	6.68
1,6-anhidro- $\beta$ -D-glucofuranosa (%)	0.38	5.6	0.91
D-glucosa	trazas	trazas	2.68
Material hidrolizable (%) <sup>b</sup>	6.08	20.9	11.8

<sup>a</sup>Los porcentajes se basan en la cantidad de celulosa original.

<sup>b</sup>En la hidrólisis el producto resultante es D-glucosa.

Los oligosacáridos y poligosacáridos obtenidos de la celulosa contienen unidades de glucosas unidas al azar y ramificadas en C-2, C-3 y C-4 , lo que indica que se obtienen por la polimerización de una sola unidad reactiva como el levoglucosano y no por la ruptura

térmica de las moléculas de celulosa en pequeños fragmentos, como ocurre en los oligosacáridos [61]. Cuando la pirólisis se lleva a cabo a presión atmosférica, los anhidroazúcares permanecen en la zona caliente por largos períodos de tiempo, por consiguiente, las interacciones moleculares continúan hasta que una mayor proporción de la fracción de azúcar se descompone en carbón y en productos de bajo peso molecular. Si la reacción se efectúa en condiciones que favorecen las reacciones de deshidratación, tales como la adición de aditivos ácidos (por ejemplo, ácido fosfórico o el tricloruro de antimonio ( $\text{SbCl}_3$ )) los productos formados inicialmente son parcial o totalmente deshidratados para formar una variedad de moléculas de 5 y 6 átomos de carbono. El efecto de las condiciones de pirólisis en el rendimiento de carbón y en los principales componentes encontrados en las fracciones de alquitrán se muestra en la tabla 1.4, el resto de los componentes no considerados en esta tabla son las fracciones volátiles. Los productos de deshidratación detectados incluye el 3-deoxi-D-eritro-hexosulosa, 5-(hidroximetil)-2-furaldehído, 2-furaldehído (furfural), otros derivados furanos, levoglucosano (1,6-anhidro-3,4-dideoxi- $\beta$ -D-glicero-hex-3-enopiranos, 1,5-anhidro-4-desoxi-D-glicero-hex-1-eno-3-ulososa) y otros derivados piranos. Los productos de deshidratación son importantes como componentes intermediarios en la formación de carbón. También hay restos de  $\alpha$ - y  $\beta$ -D-glucosa formada por la hidrólisis de los anhidroazúcares. La formación de una mayor cantidad de azúcares libres (D-glucosa) en el alquitrán cuando es adicionado  $\text{SbCl}_3$ , se atribuye a la formación de agua por reacciones de deshidratación y porque un ácido de Lewis, como el  $\text{SbCl}_3$ , promueve la hidrólisis del enlace glucosídico. Los efectos de la temperatura en los productos intermediarios de la pirólisis de la celulosa se muestran en la tabla 1.4. Las reacciones de formación de alquitrán tienen una rápida aceleración y evitan la producción de gases [61].

En la tabla 1.5 se muestran los diferentes grupos funcionales, obtenidos mediante Resonancia Magnética Nuclear de Carbono-13 en estado sólido del carbón de pirólisis [61]. El carbón contiene grupos carbonilo, parafinas y carbonos aromáticos; cuya cantidad depende de la temperatura de pirólisis. La descomposición de las unidades de anhidroglucosa ocurre en el rango de 325-350 °C, seguido por la creciente aparición de instauraciones al incrementarse la temperatura de pirólisis. Los grupos carbonilos se

observaron en las temperaturas más bajas y su mayor rendimiento fue del 10 % que se obtuvo a 350 °C. La formación de los carbonos aromáticos se inició a esta temperatura y rápidamente se elevó a 400 °C, donde el carbón contiene 69 % de carbonos aromáticos. Entre los 400 y 500 °C el contenido de carbono aromático aumentó a un 88 %, mientras que los carbonos parafínicos disminuyó de 27 % a 12 %. El número de carbonos aromáticos, calculado sobre la base de los carbonos originales de la celulosa, se mantuvo constante por encima de 450 °C, mientras que el contenido de hidrógeno disminuye con el aumento de la temperatura. Estos resultados indican que la aromatización continúa por encima de 450 °C a través de la condensación y el crecimiento de cada uno de los grupos aromáticos a sistemas poli-condensados. A mayores temperaturas de calentamiento, los grupos alifáticos que son menos estables que los grupos aromáticos son preferentemente descompuestos y condensados [61].

Tabla 1. 4. Efecto de la temperatura en los productos de pirólisis al vacío de la celulosa [61]

Temperatura (° C)	Tiempo de Pirólisis (min)	Rendimientos (%)				
		Carbón	Alquitrán	Levoglu- cosano <sup>b</sup>	1,6-anhidro- β-D-gluco- furanosa <sup>b</sup>	Reducción de azúcares <sup>c</sup>
300	180	21	60	34	4	47
325	60	10	70	38	-	54
350	30	8	70	38	4	52
375	10	6	70	38	-	59
400	5	5	77	39	4	60
425	4	4	78	40	4	59
450	3	4	78	39	4	57
475	3	3	80	38	4	58
500	3	3	81	38	4	57

<sup>a</sup>Presión=1.5 mm Hg.

<sup>b</sup>Porcentajes de los componentes, basados en el contenido de celulosa a partir de la fracción de alquitrán.

<sup>c</sup>Porcentajes de los componentes después de la hidrólisis en la fracción de alquitrán.

Tabla 1. 5. Grupos funcionales del carbón obtenido de la pirólisis de celulosa a diferentes temperaturas en atmósfera de N<sub>2</sub> (%) [61].

Temperatura (°C)	Rendimiento de carbón (%)	Grupos funcionales del carbón (%)							
		Parafinas		Glicosídicos	Aromáticos		Grupos oxigenados		Total
		CH <sub>3</sub> -	Otros		φ-H, φ-C	φ-O	-COOH, COOR	C=O, CHO	
Sin tratar	-	-	-	100	-	-	-	-	100
325	63.3	4		85	3		8		100
350	33.1	9	15	30	23	13	5	5	100
400	16.7	14	13	<1	56	13	1	2	100
450	10.5	10	11	0	66	11	1	1	100
500	8.7	6	6	-	79	9	-	<1	101

### 1.4.2. Pirólisis de la Hemicelulosa

La hemicelulosa a diferencia de la celulosa que es químicamente homogénea, es un polímero heterogéneo de pentosas (xilosa, arabinosa), hexosas (manosa, glucosa, galactosa) y ácidos de azúcar. Debido a su complejidad estructural y a las propiedades físicas y químicas variables, la pirólisis de la hemicelulosa ha sido menos estudiada en comparación con la celulosa y la lignina. El estudio de la pirólisis de hemicelulosa se basa en compuestos modelo como el xilano ó 4-O-metil-D-glucurono-D-xilano [62], aunque también se han realizado estudios de pirólisis de la hemicelulosa obtenidas de materiales lignocelulósicos tales como el bagazo de caña [63] y el tallo de maíz [64]. Durante la pirólisis de la hemicelulosa se produce carbón, gas y alquitrán, y los rendimientos de estos productos dependen de la temperatura de la pirólisis de la hemicelulosa. El rendimiento de carbón disminuye conforme aumenta la temperatura, lo cual indica que las sustancias volátiles de la hemicelulosa se producen a bajas temperaturas ( $< 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) [64, 65]. Los gases aumentan su rendimiento conforme se incrementa la temperatura, mientras que el contenido de alquitrán (compuestos líquidos) disminuye con el aumento de la temperatura debido a las reacciones secundarias que ocurren antes de la condensación, en las que se producen moléculas gaseosas pequeñas que se suman a los rendimientos de los gases [64]. Los gases se componen principalmente de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{CH}_4$ , junto con trazas de  $\text{C}_2\text{H}_4$  y  $\text{C}_2\text{H}_6$ . Los grupos acetilo procedentes del ácido urónico presentes en la estructura de la hemicelulosa sufren una reacción de descarboxilación durante la pirólisis, y por lo tanto liberan grandes cantidades de  $\text{CO}_2$  [66]. El  $\text{CO}$  se forma del craqueo de los alquitranes. La producción de  $\text{H}_2$  a partir de la pirólisis de hemicelulosa depende principalmente de las reacciones secundarias de las sustancias volátiles, especialmente a temperaturas altas. El  $\text{CH}_4$  se produce de la escisión de grupos metoxilo. Con respecto a otros gases como el  $\text{C}_2\text{H}_4$  y  $\text{C}_2\text{H}_6$ , éstos se producen generalmente a altas temperaturas y son causados por el craqueo de compuestos secundarios volátiles. El alquitrán obtenido en la pirólisis de la hemicelulosa del tallo de maíz es una mezcla de compuestos orgánicos los cuales se clasifican en furanos, ácidos carboxílicos y alcoholes [64] como se muestra en la tabla 1.6 en donde se presenta los componentes identificados de cada uno de estos compuestos. Las cetonas son originadas principalmente por la descomposición de unidades de azúcar y por

la recombinación de los enlaces. Los furanos provienen principalmente de la deshidratación de las unidades de xilosa. Uno de los principales productos de la pirólisis de la hemicelulosa es el ácido acético, el cual se produce de la escisión de residuos de ácido urónico, así como de la eliminación de los grupos acetilo unidos a las unidades de xilosa.

Tabla 1. 6. Principales componentes del alquitrán de pirólisis de la hemicelulosa [64].

Grupos	Componentes
Cetonas	3-hidroxi-2-butanona
	1-hidroxi-propanona
	2-ciclopenten-1-ona
	2-metil-2-ciclopenten-1-ona
	1-hidroxi-2-butanona
	4-hidroxi-3-hexanona
	3-metil-2-ciclopenten-1-ona
	2,3-dimetil-2-ciclopenten-1-ona
	3-etil-2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona
	2-hidroxi-3,4-dimetil-2-ciclopenten-1-ona
	3-metil-1,2-ciclopentaodiona
Furanos	Furfural
	Dihidro-2(3H)-furanona
	2,5-dihidro-3,5-dimetil-2-furanona
Ácidos	Ácido acético
	Ácido propanoico
Alcoholes	Ciclobutanol

### 1.4.3. Pirólisis de la lignina

La lignina es el segundo componente más abundante de la biomasa lignocelulósica y es el único recurso aromático renovable en la naturaleza. Debido a la complejidad de la estructura de la lignina y a su difícil extracción, la literatura de la pirólisis de este componente es escasa [67]. La lignina se descompone térmicamente en un amplio intervalo

de temperatura, debido a que los diversos grupos funcionales oxigenados presentes en su estructura tienen diferentes estabildades térmicas, por lo que su escisión ocurre a diferentes temperaturas [68]. En la figura 1.8 se muestran los productos principales obtenidos de la pirólisis de lignina, los que se clasifican de acuerdo a su peso molecular. La escisión de los grupos funcionales da productos de bajo peso molecular, mientras que la reordenación completa de la estructura a altas temperaturas conduce a un 30-50 % de carbón y a la liberación de productos volátiles. La escisión de los enlaces arilo-éter causa la formación de radicales libres altamente reactivos e inestables que pueden reaccionar a través de un reordenamiento, abstracción de electrones o interacciones radical-radical, para formar productos con mayor estabilidad [69]. Algunos fragmentos derivados de lignina tienen pesos moleculares en el intervalo de 5000 Daltons [28]. La presencia de fenoles inhibe la auto-condensación, lo que afecta a la distribución de la masa molecular de los productos en un estado de equilibrio [70].

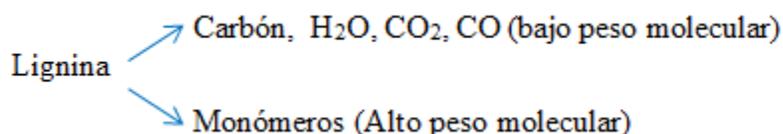


Figura 1. 8. Degradación de la lignina por dos vías competitivas de reacción [71].

La descomposición de la lignina comienza a temperaturas relativamente bajas de 200-275 °C, el proceso de descomposición principal ocurre alrededor de 400 °C con la formación de hidrocarburos, fenoles, hidroxifenoles y estructuras tipo guaiacilo y siringilo [72, 73] (figura 1.9). Según Wittkowski *et al.* [74], la degradación de la cadena lateral propanoide de la lignina se produce en el intervalo de 240-260 °C, formando metil, etil, vinil-guaiacol y vainillina. Los enlaces  $\beta$ - $\beta$  y C-C entre unidades de lignina monomérica se rompen a 275-350 °C, mientras que la recombinación de los radicales formados conduce a formar compuestos guaiacólicos y siringílicos. Esto fue confirmado por pirólisis al vacío, mostrando que los derivados de guaiacol (metilguaiacol, etilguaiacol, guaiacol) son formados a bajas temperaturas, mientras que los derivados de siringilo (fenol y catecol) son formados a altas temperaturas [75].

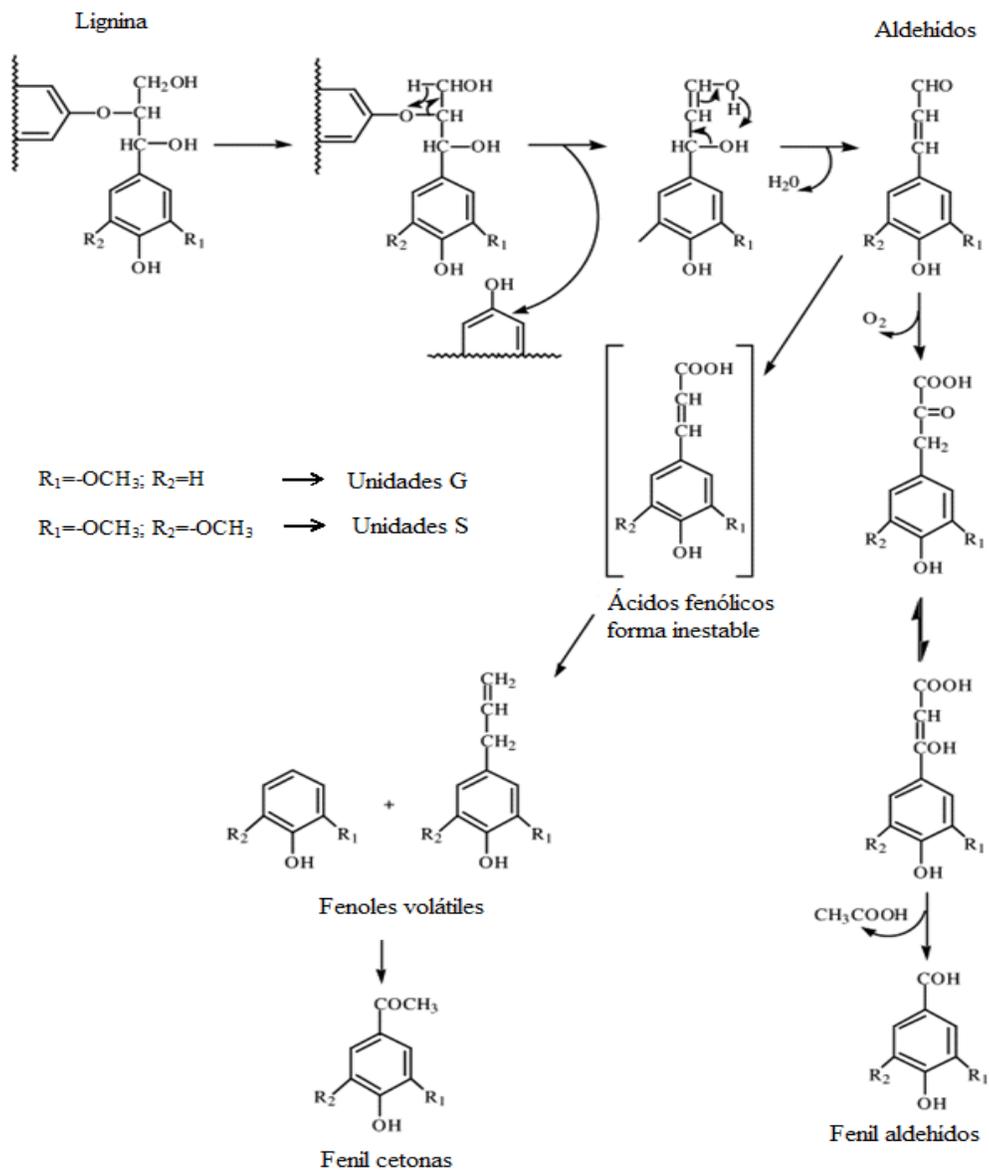


Figura 1. 9. Productos de la pirólisis de la lignina [76].

El craqueo de los enlaces de las unidades fenilo-propano de la red macromolecular de la lignina produce compuestos fenólicos altamente sustituidos. Los enlaces arilo-éter que predominan en la estructura de la lignina y que representan más de la mitad de los enlaces entre las unidades de fenilo de propano, tienen baja estabilidad térmica y pueden ser rotos a bajas temperaturas, incluso abajo de 310 °C [77, 78]. El enlace β-éter tiene diferentes

mecanismos de escisión pirolítica, dependiendo del lado de la cadena de la estructura de la lignina [79]. Metil-, dimetil-, etil- y vinilfenoles son formados a partir del correspondiente guayacol intermediario por escisión del enlace O-C (alquil) y O-C (aril), mostrando un incremento en el rendimiento a altas temperaturas [78]. La desmetilación de los grupos dimetoxi- conduce a la conversión de fenoles en pirocatecol a 350-450 °C cuando la pirólisis está casi completa [80]. La escisión del enlace aromático C-O en la lignina conduce la formación de un átomo de oxígeno, mientras que la escisión del enlace metil C-O forma dos átomos de oxígeno. La escisión del enlace del lado de la cadena C-C ocurre entre los anillos aromáticos y el átomo  $\alpha$ -C [32]. Bajas velocidades de calentamiento favorecen la formación de compuestos que contienen oxígeno, mientras que a altas velocidades de calentamiento, se forman más hidrocarburos y derivados de alquil-fenol. Debido a la prevaeciente deshidratación de la lignina, se produce una cantidad considerable de agua que contiene productos solubles de la pirólisis solubles que han de ser eliminados de las aguas residuales para evitar la contaminación ambiental [81]. La deshidratación de la estructura de la lignina da productos de pirólisis con cadenas laterales insaturadas, tales como derivados de estireno, eugenol y el isougénol, vainillina y ácido vinílico, acetoquaiacón y  $\alpha$ -oxipropioquaiacón, alcohol coniferil (cis-trans) y dihidroconiferil, coniferaldehído y sinapaldehído, alcohol p-hidroxicinámico [82, 83]. Durante la pirólisis de la lignina se forman ácido acético y gases no condensables, de los cuales los principales son CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> [84]. El CO comienza a aumentar a partir de la pirólisis de la lignina alrededor de los 230 °C, seguido por el CH<sub>4</sub>, ambos incrementan gradualmente cerca de 500 °C, cuando el H<sub>2</sub> comienza a ser liberado a partir de la reordenación y condensación de los anillos aromáticos en las unidades de la estructura de la lignina [85]. Las principales fuentes de CO a bajas temperaturas es el puente de éter que une subunidades que tienen una energía de disociación baja, del orden de 250-290 KJ/mol.

### **1.5. *Jatropha curcas***

El género *Jatropha curcas* L. pertenece al grupo *Joannesieae* de la familia de las euforbiáceas y contiene aproximadamente 170 especies conocidas [86]. La *Jatropha Curcas*, por definición, es un árbol pequeño o arbusto grande, que puede alcanzar una

altura de 3 a 5 m, pero en condiciones favorables pueden alcanzar una altura de 8 a 10 m. Esta especie se adapta bien a las zonas áridas y condiciones semiáridas. Crece en cualquier lugar a excepción de tierras anegadas, e incluso crece en grava, suelos arenosos, salinos y en grietas de las rocas. Su requerimiento de agua es sumamente bajo y puede soportar períodos largos de sequía, dejando caer la mayor parte de sus hojas para reducir la pérdida de transpiración [87]. La figura 1.10 muestra la distribución geográfica global de esta especie.

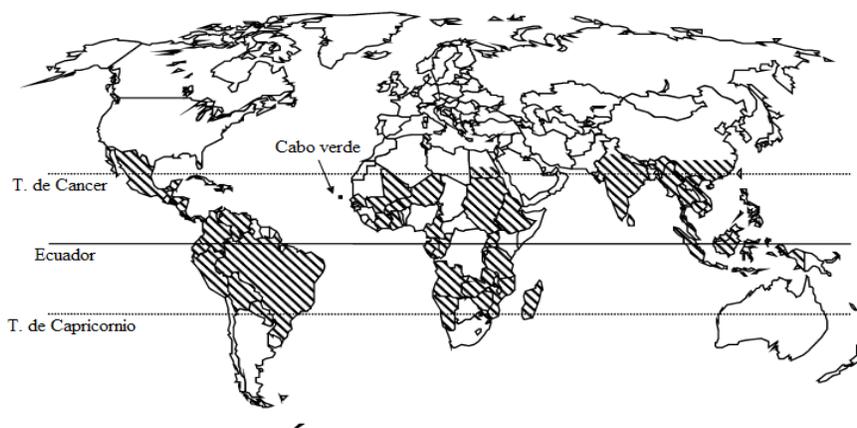


Figura 1. 10. Distribución global de *Jatropha Curcas* [87].

En México la *Jatropha curcas* se encuentra en diferentes regiones como por ejemplo: Sonora, Sinaloa, San Luis Potosí, Guadalajara, Michoacán, Guerrero, Oaxaca, Chiapas, Tabasco, Yucatán, Quintana Roo, Veracruz, Tamaulipas, Puebla, Hidalgo y Morelos [88].

### 1.5.1. Rendimientos de *Jatropha curcas*

En base a la materia seca la distribución de la planta de *Jatropha curcas* es de aproximadamente 25 % en los tallos, 25 % en las hojas y 50 % en fruto [89], como se muestra en la figura 1.11. El rendimiento de las semillas varía significativamente dependiendo de la nutrición del suelo y de la densidad de las plantas. Openshaw [90], estima que la productividad de las semillas puede llegar a 5 t de semilla/ha en buenas condiciones de tierra y con un suministro de agua suficiente. Gunaselaan [13], informó de

que la producción de semilla de *Jatropha* en Indonesia fue de 4 t/ha/año. En el 2011 en China se plantaron 30,000 ha de *Jatropha Curcas*, con un rendimiento de estimado de la planta de 65 ton/ha/año y la producción total de semillas fue de 2 millones de toneladas [91], en la India el rendimiento de la semilla fue de 0.5 a 12 ton/ha/año en el 2012 [92]. En los próximos años se espera que se planten de 1 a 2 millones de hectáreas de *Jatropha* cada año hasta llegar a 12.8 millones de ha en el 2015 en todo el mundo [93].

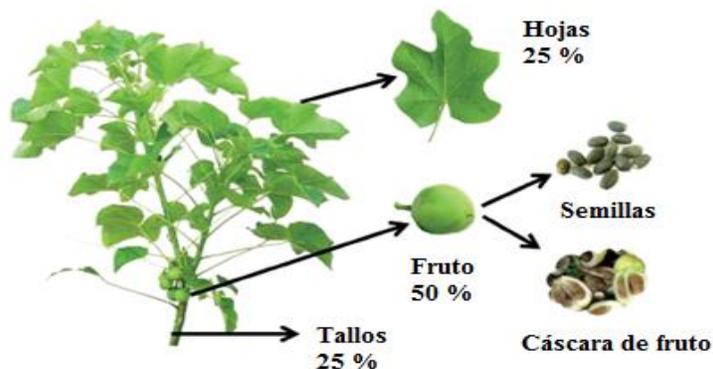


Figura 1. 11. Partes de la planta de *Jatropha curcas* [89].

### 1.5.2. Residuos lignocelulósicos generados en la producción de aceite de *J. curcas*

Durante el cultivo de *Jatropha* se generan residuos lignocelulósicos como consecuencia de la poda, lo cual es importante ya que estimula el desarrollo de un mayor número de ramas y por lo tanto hay más potencial en la producción de flores y frutos [94]. Gunaselaan [13], reportó que se produce 1.1 t/ha/año de residuos de la poda realizada a estas plantaciones, con una densidad de plantación de 4,444 plantas/ha a un espacio de 1.5 x 1.5 m por planta. Singh *et al* [95], reportó en la India que a partir de los 6 años de edad de la planta se produce 4 t/ha/año de las ramas como el resultado de la poda. El fruto seco de *Jatropha* contiene aproximadamente 37.5 % de cáscara y 62.5 % de semilla. La semilla contiene aproximadamente 40-42 % de cascarilla y 58-60 % de grano (figura 1.12). Después de la extracción de aceite, la torta de la semilla queda como un subproducto y representa el 71-72 % del peso del grano [8].

Con base a lo anterior, considerando una siembra de 2500 plantas/ha (2 x 2 m) y un rendimiento de 568 L de aceite/ha/año, por cada tonelada de aceite de *Jatropha* se generan los siguientes residuos sólidos:

- 0.618 toneladas de ramas de la poda de los árboles
- 2.350 toneladas de cáscaras de fruto o pericarpio
- 1.754 toneladas de cascara de semilla o tegumento
- 1.631 toneladas de pasta

Por lo tanto, para un manejo sostenible del uso del aceite de *Jatropha* en la producción de biodiesel, es necesario tener un aprovechamiento integral de estos residuos.



Figura 1. 12. Proceso de obtención de los granos para la extracción de aceite de *Jatropha curcas* [96].

### 1.5.3. Caracterización de los residuos de *Jatropha curcas*

La cáscara de *Jatropha curcas* puede tener diversas aplicaciones tanto en el ámbito energético como en la industria, por esto se han realizado diversos estudios en cuanto a su caracterización con el fin de comprender el potencial de esta materia prima. Sricharoenchaikul and Atong [34] reportaron que estos residuos contienen lignina, celulosa y hemicelulosa. Wever *et al.* [97] realizó un estudio en las cáscaras de la semilla de *Jatropha Curcas* originarias de Indonesia en las cuales determinó una composición más completa incluyendo el porcentaje de extraíbles (ver tabla 1.7). En este estudio se reportó un alto contenido de lignina por lo cual se puede utilizar como un material para la producción de tableros aglomerados.

Tabla 1. 7. Composición química de la cáscara de semilla de *Jatropha c.* de Indonesia.

Material	Porcentaje en peso (%)
Extracto polar	6.43
Extracto no polar	1.24
Lignina insoluble en acido	47.60
$\alpha$ -Celulosa	22.29
Hemicelulosa	23.84
Balance de masa	101.40

Singh [8] realizó un estudio acerca de la composición química de las cáscaras de fruto (ver tabla 1.8) concluyendo que estos residuos podrían ser una buena materia prima para una conversión biológica y para la fabricación de briquetas los cuales pueden ser utilizados como combustible doméstico o para la combustión industrial.

Tabla 1. 8. Composición de la cáscara del fruto de *Jatropha c.* y de sus cenizas.

Parámetros	Cáscara de fruto de Jatropha	Ceniza de cáscara de fruto de Jatropha
Celulosa	33.75	---

Hemicelulosa	9.70	---
Lignina	11.90	---
Otros extractos	6.0	---
Na	0.8421	4.4160
K	4.9288	24.037
Ca	0.7007	2.8772
Si	0.0562	0.8404
S	0.0236	0.1633
P	0.764	0.6205

La composición de las cáscaras del fruto consiste en un 46 % de carbón, 4.3-4.5 % de proteína cruda y 0.70 % de nitrógeno, 146 ppm de fósforo, 8.1 pH, (conductividad eléctrica, CE) 7.5 dsm<sup>-1</sup>, 0.76 mgg<sup>-1</sup> de proteína soluble, 1.831 mgg<sup>-1</sup> de fenoles solubles totales [15]. La incorporación directa de estas cáscaras al suelo es considerablemente ineficiente en el concepto de darle un valor adicional al suelo, debido a sus desfavorables características físico-químicas (alto pH, CE y el contenido fenólico). Además de que contiene bajos nutrientes lo cual no es adecuado para darle un uso como un fertilizante agrícola y tiene altos contenidos de celulosas, hemicelulosa y lignina los cuales resultan difíciles de degradarse.

#### **1.5.4. Utilización de residuos de *Jatropha curcas* a través de procesos termoquímicos**

Singh [8] reportó las propiedades físico-térmicas de las cáscaras de la semilla de *Jatropha curcas* de la India como su densidad aparente la cual es 223.09 kgm<sup>-3</sup>, el contenido de humedad del 10.75 % en base húmeda, 71.04 % de materia volátil en base seca, 3.79 % de cenizas en base seca y 24.99 % de carbón fijo en base seca, así como una energía de 4044 kcal/kg<sup>-1</sup>; estas propiedades le proporcionan un potencial para ser utilizado en sistemas de gasificación [8]. Vyas, [98], estudio de la viabilidad de la cáscara de la semilla de *Jatropha* como materia prima para gasificación.

Namasivayam *et al.* [99], estudió la viabilidad de la utilización de la cáscara de la semilla para la producción de carbón activado para la eliminación de agentes contaminantes tóxicos

del agua y encontró que el carbón activado tiene una capacidad significativa de adsorción y puede ser utilizado en el proceso de descontaminación.

Sricharoenchaikul *et al.*, [100] estudiaron la valorización de los residuos generados después de la extracción de aceite (torta) de JCL a través de una pirólisis lenta a una temperatura de 400 a 800 °C con un tiempo de residencia de 15 min con el objetivo de producir carbón poroso para convertirlo a carbón activado a través de un tratamiento con KOH o H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Sricharoenchaikul y Atong [34], también realizaron experimentos de pirólisis a los residuos de la torta utilizando un análisis termogravimétrico (TGA) y un reactor de cuarzo de lecho fijo para determinar un modelo adecuado de degradación así como el efecto de las condiciones en la distribución de los productos. La una velocidad de calentamiento fue de 5°C/min, a una temperatura de reacción de 500, 700 y 900 °C y tiempo de residencia para cada temperatura de 3, 9 y 15 min.

Manurung *et al.* [101], estudiaron la valorización de la cáscara de la semilla de *Jatropha curcas* a través de una pirólisis rápida en la que determinaron los rendimientos de los productos: bioaceite, gas y carbón (tabla 1.9). También reportaron la composición de los gases no condensables, los cuales se presentan en la tabla 1.10.

Tabla 1. 9. Rendimientos de los productos de pirólisis de *Jatropha c.*

Balance de masa	% En peso
Bioaceite	50
Gases	17
Carbón	23
Cenizas	3
Balance de masa	93

Tabla 1. 10. Composición de los gases no condensables de pirólisis de la cáscara de semilla de *Jatropha c.*

Componente	% Volumen	Corrección de N <sub>2</sub>
N <sub>2</sub>	40.3	0
CO	21.4	36.5
CO <sub>2</sub>	30.5	51.9
CH <sub>4</sub>	5.2	8.9
C <sub>2</sub> +	1.5	2.6

Murataa *et al.* [102], realizaron una pirólisis catalítica a los residuos (cáscara de frutos, cáscara de semillas y ramas) de *Jatropha curcas* cultivadas en Japón. En su trabajo hicieron una comparación entre los bioaceites obtenidos de una pirólisis sin catalizador y una pirólisis con catalizador H-ZSM-5(30). En ausencia del catalizador el bioaceite presentó una gama de hidrocarburos aromáticos, fenoles, alcoholes, cetonas, ácidos, ésteres, éteres y aldehídos. En presencia del catalizador el bioaceite presentó más de un 90 % en porcentaje de área de compuestos aromáticos.

### **1.6. Justificación**

Los biocombustibles son considerados una alternativa para la sustitución de los combustibles fósiles debido a sus características renovables, biodegradables y no contaminantes para el medio ambiente. Con su utilización mejoran la calidad ambiental reduciendo los gases de efecto invernadero además de que brindan oportunidades de empleo a agricultores promoviendo el desarrollo rural. Por este motivo se está prestando una gran atención al cultivo de plantas oleaginosas como la *Jatropha curcas* en diversos países, entre ellos México.

Por otro lado, en el proceso de obtención de aceite para la producción de biodiesel de *Jatropha curcas* se generan grandes cantidades de residuos lignocelulósicos, tanto en el cultivo de las plantaciones como en la extracción del aceite. En el cultivo se generan las ramas desechadas durante la poda de las plantaciones y en la extracción los residuos como el pericarpio del fruto así como el tegumento de la semilla. En vista de la inviabilidad económica en la producción de biodiesel se plantea la valorización de estos residuos para aumentar el beneficio económico en su cadena de producción para generar subproductos de valor agregado teniendo un aprovechamiento integral de toda la planta. Añadiendo que estos subproductos también son de fuentes renovables y amigables al medio ambiente.

### **1.7. Hipótesis**

La composición química de los residuos (tallos, tegumento, pericarpio) de *Jatropha curcas* es un parámetro que afecta en el rendimiento y características de los productos de la pirólisis de dichos residuos.

### **1.8. Objetivo**

Evaluar los rendimientos a diferentes tiempos de residencia de los productos de pirólisis (sólidos, líquidos y gaseosos) en un reactor de lecho fijo para su posterior caracterización.

### **1.9. Objetivos específicos**

- Determinar la composición química de los residuos de *Jatropha curcas*.
- Analizar la descomposición térmica de los residuos de *Jatropha curcas* a través de un análisis termogravimétrico.
- Construir el reactor para la pirólisis de los residuos de *Jatropha curcas*.
- Determinar los rendimientos de los productos de pirólisis variando el tiempo de residencia.
- Caracterizar física y químicamente los productos de la pirólisis.

## CAPITULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Materiales

En este trabajo se utilizaron los residuos lignocelulósicos de *Jatropha curcas* originarias de Filipinas y Veracruz que son generados en su aprovechamiento como fuente de aceite vegetal, residuos como los tallos, la cáscara o pericarpio del fruto y la cáscara o tegumento de la semilla (ver figura 2.1), clasificadas de acuerdo al color del pericarpio en café y amarillo. Los residuos fueron proporcionados por la compañía KUOSOL (ver tabla 2.1).



Figura 2. 1. Residuos lignocelulósicos de *Jatropha curcas*. (a) Ramas de la planta y (b) frutos y semillas.

Tabla 2. 1. Clasificación de las muestras de *Jatropha curcas*, de acuerdo a su lugar de origen y a l tipos de residuo, utilizadas en este trabajo.

Materia prima	Residuos	Clave	Información adicional
<i>Jatropha</i> Filipinas	Pericarpio fruto	JFF	
<i>Jatropha</i> Café Veracruz	Pericarpio fruto	JCVF	
<i>Jatropha</i> Café Veracruz	Tegumento semilla	JCVS	
<i>Jatropha</i> Amarilla Veracruz	Tegumento semilla	JAVS	
<i>Jatropha</i> Filipinas	Tallo	JFT	Tallos con corteza

Los residuos fueron molidos, en forma individual, en un molino de cuchillas de la marca Brabender utilizando una criba de 1 mm de tamaño de malla. Posteriormente fueron tamizados manualmente durante 5 min, utilizando mallas de la serie Tyler del número 40 y 60. Los residuos fueron secados en una estufa de convección a una temperatura de  $105 \pm 3$  °C antes de su caracterización, y antes de la reacción de pirólisis.

## **2.2. Caracterización de los residuos lignocelulósicos de *Jatropha curcas***

Para la caracterización de los residuos de *Jatropha curcas* se utilizó el protocolo indicado por la Asociación Técnica de la Pulpa y de la Industria de Papel (TAPPI por sus siglas en inglés).

### **2.2.1. Determinación del contenido de humedad**

En la determinación del contenido de humedad se utilizó la norma TAPPI T-264 cm-97 (TAPPI, 2007). La muestra se mezcló y se acondicionó a temperatura ambiente, posteriormente se pesó secó a  $105 \pm 3$  °C. Se registró el peso de la muestra seca hasta obtener un peso constante. Esta determinación se realizó por triplicado. El % de humedad se determinó mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Humedad} = ((A-B)/A) \times 100$$

Donde:

A: peso de muestra húmeda

B: peso de muestra seca

### **2.2.2. Determinación del contenido de extraíbles**

La determinación del contenido de extraíbles se llevó a cabo utilizando la Norma TAPPI T-204 cm-07. El protocolo utilizado fue el siguiente: En un dedal de extracción se pesó 2 g de muestra y se colocó en la cámara de extracción del equipo Soxhlet (figura 2.2), para posteriormente extraerlo a reflujo con 250 mL de una mezcla de etanol-benceno (1:2 v/v). Se realizaron 16 ciclos de reflujo durante un período de 4 a 5 h. El dedal fue colocado en

una campana de extracción de gases para evaporar el solvente retenido en la muestra y después se secó durante 2 h a 105 °C hasta obtener un peso constante. Posteriormente, se realizó la extracción utilizando etanol al 95 % de pureza como disolvente, al final de la extracción se secó hasta peso constante como se indicó en la extracción anterior. Por último la muestra seca se extrajo con agua. Las muestras se colocaron en un matraz Erlenmeyer con 1 L de agua destilada para calentar a ebullición durante 1 h. La muestra fue filtrada y se volvió a calentar a ebullición durante 1 h. El proceso se repitió 3 veces utilizando el mismo filtro. Después de la última extracción, se lavó con 500 mL de agua hirviendo y se secó el residuo recuperado en una estufa de convección a 105 °C, hasta alcanzar un peso constante. Esta determinación se realizó por triplicado.



Figura 2. 2. Cámara de extracción del equipo Soxhlet.

El porcentaje de extraíble en cada etapa se obtuvo mediante la siguiente relación:

$$\% \text{ de Extraíbles} = [(P_{ae} - P_{de}) / P_i] \times 100$$

Donde:

$P_i$  = Peso inicial de la muestra seca,

$P_{ae}$  = Peso de la muestra antes de la extracción

$P_{de}$  = Peso de la muestra después de la extracción

### 2.2.3. Determinación del contenido de lignina

Para la determinación del contenido de lignina se utilizó el método Klason de acuerdo a la Norma TAPPI T-222 os-74. El protocolo utilizado fue el siguiente: Se pesó 0.5 g de la muestra libre de extraíbles (peso seco), se colocaron en un matraz Erlenmeyer de 50 mL y se le adicionó 15 mL de  $H_2SO_4$  al 72 % (a una temperatura de 12-15 °C). La mezcla se mantuvo en agitación constante durante 2 h a una temperatura de 18-20 °C. Posteriormente,

se transfirió la muestra a un matraz Erlenmeyer de 1 L y se diluyó con 550 mL de agua destilada a ebullición, se calentó a reflujo durante 4 h. La muestra se filtró en un filtro de vidrio poroso tamaño F y el residuo se lavó con 500 mL de agua caliente. El filtro se secó a  $105 \pm 3$  °C hasta tener un peso constante, el resultado fue por diferencia de peso y corregido por el contenido de extraíbles.

La cantidad de lignina Klason, se calculó mediante la siguiente fórmula.

$$\% \text{ LK} = \left( \frac{M1 - M2}{M1} \right) \left( 1 - \frac{\% \text{ EO}}{100} - \frac{\% \text{ EA}}{100} \right) (100)$$

Donde:

M1=Peso de los residuos libres de extraíbles.

M2=Peso del residuo recuperado

% EO=Porcentajes de extraíbles con solventes orgánicos

% EA=porcentajes de extraíbles con Agua

#### **2.2.4. Determinación del contenido de cenizas**

Los crisoles se pusieron a peso constante, se agregó la muestra previamente pesada y se carbonizó lentamente en una mufla marca Felisa a  $400 \pm 25$  °C, durante 30 min. Se incrementó la temperatura a  $625 \pm 25$  °C y se mantuvo durante 3 h, se enfrió la mufla para finalmente pesar la muestra. El porcentaje de cenizas se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Cenizas} = \left[ \frac{(M_3 - M_1)}{(M_2 - M_1) \left( \frac{100 - \% H}{100} \right)} \right]$$

Donde:

M<sub>1</sub>: Peso del crisol

M<sub>2</sub>: Peso del crisol + muestra húmeda

M<sub>3</sub>: Peso del crisol + peso de las cenizas

% H: Porcentaje de humedad de la muestra

### 2.2.5. Análisis de SEM-EDX

Para determinar los componentes de las cenizas de los residuos de *Jatropha curcas*, se realizó un análisis de SEM-EDX, utilizando un microscopio electrónico de barrido (MEB) de la marca Jeol modelo 6390 LB-RX. Se utilizó un soporte metálico, en el cual se depositó la muestra, recubriéndola en un baño de oro, utilizando un Ion Sputtering Delton Vacuum (LLC modelo Desk II).

### 2.2.6. Análisis termogravimétrico

La caracterización térmica de los materiales lignocelulósicos se llevó a cabo en una balanza termogravimétrica TGA 7 de la marca Perkin Elmer (figura 2.3), usando entre 3-5 mg de muestra en cada análisis. Las pruebas se llevaron a cabo a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, en un intervalo de 50 °C a 700 °C de temperatura y con un flujo de nitrógeno de 20 mL/min para mantener una atmósfera inerte.



Figura 2. 3. TGA 7 de la marca Perkin Elmer.

### 2.3. Construcción del horno de pirólisis

En la construcción del horno se utilizó un tubo interno de cerámico de una longitud de 45 cm y un diámetro interno de 7 cm a este tubo se le realizaron unos surcos por cada 2 cm de longitud para poder colocarle una resistencia de 1500 watts, seguidamente el tubo de cerámico se colocó dentro de un tubo de acero, el cual fue forrado con una colchoneta de vidrio de 1 pulgada, la distancia entre estos dos tubos se rellenó con vermiculita, el cual se

utilizó como un aislante térmico. Se le coloran dos tapas de acero a los extremos de los tubos. También se le colocó un termopar tipo k en la parte superior del tubo de cerámico el cual se adaptó a un controlador de temperatura. Dentro del horno se colocó un reactor tubular de vidrio pyrex de 5 cm de diámetro. En la figura 2.4 se muestra el reactor y en la figura 2.5 una representación esquemática del sistema de pirólisis.



Figura 2.4. Reactor de pirolisis con el controlador de temperatura.

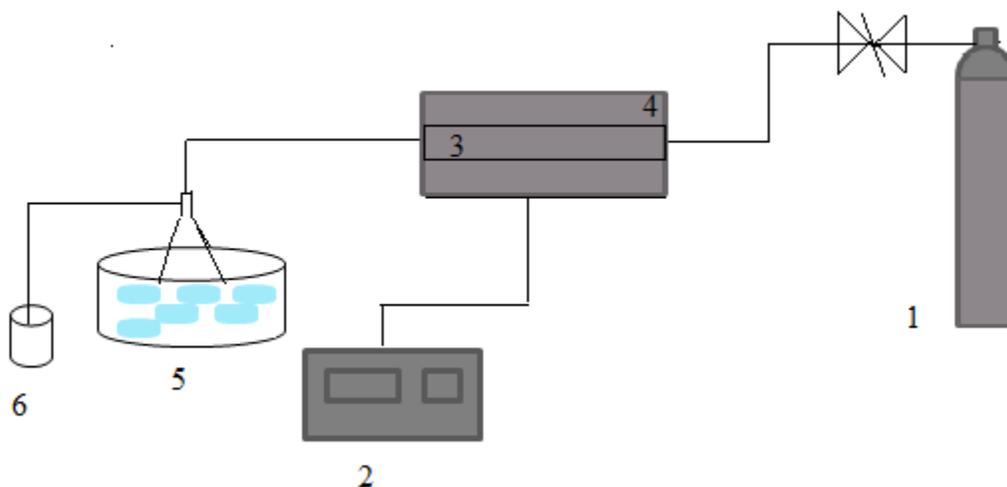


Figura 2.5. Representación esquemática del sistema de pirolisis en el que se muestran las diversas partes que lo forman. 1. Cilindro de  $N_2$ , 2. Controlador de temperatura, 3. Reactor tubular, 4. Horno, 5. Sistema de enfriamiento, 6. Sistema colector de gas.

## **2.4. Reacción de pirólisis para los residuos lignocelulósicos de *Jatropha curcas***

Los residuos de *Jatropha curcas*, el reactor y el matraz de recolección de bioaceite se secaron durante 2 h a  $105 \pm 3$  °C hasta alcanzar un peso constante. Se armó el sistema como se muestra esquemáticamente en la Figura 2.5 y que consta de un sistema de alimentación de nitrógeno, un reactor tubular de 5 cm de diámetro y 45 cm de longitud, un horno tubular, un controlador de temperatura, un sistema de enfriamiento que consta de 2 matraces en un baño con hielo y un sistema colector de gas. Se depositó 2 g de muestra dentro del reactor para posteriormente colocarlo dentro del horno (figura 2.4). La reacción de pirólisis se llevó a cabo a una temperatura de 500 °C utilizando un flujo de N<sub>2</sub> de 10 mL/s, con tiempos de residencia de 40 y 60 min, una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. La fase líquida y la fase sólida obtenidas se pesaron para determinar el rendimiento de cada una de ellas. Los rendimientos de carbón y bioaceite se obtuvieron dividiendo el peso de carbón o de aceite recuperado entre el peso de muestra inicial. El rendimiento de gases incondensables se determinó por la diferencia al 100 %.

## **2.5. Caracterización química del bioaceite**

### **2.5.1. Espectroscopia de FTIR del bioaceite**

Los espectros de FT-IR, se obtuvieron en el modo de transmisión, usando un espectrómetro de infrarrojo con transformada de Fourier, modelo 460 de la marca Nicoletet (figura 2.5). Se utilizó 120 mg de KBr y 2 mg de muestra para preparar las pastillas usando una prensa hidráulica, las que posteriormente fueron colocadas en el equipo para la obtención de los espectros de FTIR en el intervalo de 4000 a 500 cm<sup>-1</sup>.



Figura 2. 6. Espectrofotómetro, modelo 460, de la marca Nicoletet.

### **2.5.2. Determinación de la composición química del bioaceite**

El bio-aceite se fraccionó para recuperar fracciones con diferentes polaridades. El bioaceite se mezcló con una solución hidroxialcohólica (MeOH y H<sub>2</sub>O 1:3 v/v), la mezcla fue particionada usando solventes de diferentes polaridades: hexano, cloruro de metileno (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) y acetato de etilo (AcOEt). Para cada solvente, se realizaron tres extracciones, una con una relación de bioaceite: solvente (2:1) y dos veces con una relación (1:1) para asegurar una total extracción con cada solvente. Las fracciones, para un mismo solvente, se juntaron y se analizaron en un cromatógrafo de gases para determinar su composición. Se utilizó un cromatógrafo de gases de la marca Agilent® 6890N acoplado a un espectrofotómetro de masas modelo 5975BMSD (CG/EM). Se utilizó una columna de mediana polaridad (columna DB.1701, 30 m de longitud, 0.25 mm de diámetro y un espesor de 0.25 µm), con una fase estacionaria de fenilmetilpolisiloxano, para la fracción de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y AcOEt; y una columna no polar para la fracción hexánica. Se utilizó una temperatura inicial de 50 °C (3min), una rampa de 10 °C/min hasta 280 °C en donde se mantuvo durante 30 min.

### **2.6. Caracterización de las propiedades físicas del bioaceite**

El pH de cada muestra se midió con un pHmetro 691 de Metrohm a temperatura ambiente. La densidad se midió pesando un volumen conocido del el bioaceite. La densidad de calculó mediante la siguiente fórmula:

$$D = m/V$$

Donde:

D = densidad

m = Masa

V = Volumen

Para la determinación de la viscosidad, se utilizó un Reómetro AR 2000 de T.A. Instruments® (Figura 2.6), utilizando una geometría de doble cilindros concéntricos, con una rampa tipo continua y un modelo lineal, a una temperatura de 20 °C y a una velocidad de corte de 31.21 a 997.5 s<sup>-1</sup>.



Figura 2. 7. Reómetro AR 2000

## 2.7. Caracterización del carbón

Los espectros de FT-IR, se obtuvieron en el modo de transmisión, usando un espectrómetro de infrarrojo con transformada de Fourier, modelo 460 de la marca Nicolet. Se utilizó 120 mg de KBr y 2 mg de muestra para preparar las pastillas, que posteriormente fueron colocadas en el equipo para la obtención de los espectros de FTIR en el intervalo de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ .

Para determinar la morfología y los componentes del carbón obtenido después de la reacción de pirólisis, se realizó un análisis de SEM-EDX utilizando un microscopio electrónico de barrido (MEB) de la marca Jeol modelo 6390 LB-RX (figura 2.7). Utilizando un soporte, en el cual se depositó la muestra, recubriéndola en un baño de oro, utilizando un Ion Sputtering Delton Vacuum (LLC modelo Desk II).



Figura 2. 8. Microscopio electrónico de barrido (MEB).

## 2.8. Caracterización de los gases incondensables

En la determinación de la composición de los gases se utilizó un cromatógrafo marca Claurus 500 de Perkin Elmer® (figura 2.8), equipado con un detector DCT (Detector de Conductividad Térmica), utilizando una columna Supel-Q PLOT (30 m x 0.53 mm) la temperatura inicial del horno fue de 35 °C con una rampa de 16 °C hasta 250°C, con un flujo de nitrógeno de 3 mL/min. Se inyectó 1 µL de la muestra del gas.



Figura 2. 9. Cromatógrafo de gases

## CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Composición química de los residuos lignocelulósicos

En la tabla 3.1 se presenta la composición química del pericarpio del fruto, tegumento de la semilla y los tallos de los residuos de *Jatropha curcas* estudiados en este trabajo. Se puede observar que el pericarpio del fruto presentó la mayor cantidad de extraíbles con agua (43-45 %) con respecto al tallo (23-25 %) y el tegumento (10-14 %) (ver análisis de varianza con un 95 % de confianza en el anexo 1). También se observa que, independientemente de la parte de la planta estudiada, la fracción de extraíbles con agua es mucho mayor con respecto a la fracción de extraíbles con benceno-etanol y etanol, indicando que la mayor parte de los extraíbles son compuestos polares o minerales presentes en los residuos. Se ha reportado la composición química de la cáscara de diversos frutos como nuez, castaña, almendra y pistacho, los cuales contienen varios compuestos extraíbles como lípidos, proteínas, almidón, taninos, polifenoles, azúcares como xilosa, fructosa y glucosa además de minerales como Fe, Zn, Ca, K, P, N Mg y B [103-106]. Weber *et al.* [97] reportaron que en el extracto polar (extraíbles con agua) del tegumento de la semilla de *Jatropha curcas* de Indonesia, además de los compuestos orgánicos, la presencia de elementos minerales como K, Na, P, Mg, Ca, Cu, Fe, Mn, Al y Zn. Mediante pruebas de espectroscopia IR, RMN y análisis elemental concluyeron que los compuestos orgánicos eran principalmente azúcares provenientes de la hemicelulosa. El contenido de extraíbles con el sistema benceno-etanol fue de  $3.41 \pm 2.49$  % y de  $2.39 \pm 0.10$  % para las muestras JCVS y JAVS, respectivamente. Estos valores fueron mayores que los reportados para la cáscara de la semilla de *Jatropha curcas* de Indonesia [97]. Se ha reportado que los extractivos con disolventes no polares (benceno-etanol) contienen compuestos alifáticos y aromáticos del tipo del alcohol coniferílico, alcohol sinapílico y alcohol p-cumarílico, y que se atribuyen a la lignina soluble [97]. El contenido de lignina fue mayor en el tegumento de la semilla ( $39.12 \pm 1.44$  % en JCVS y  $39.75 \pm 0.15$  % en JAVS) en comparación con el contenido de los tallos y el pericarpio (ver análisis de varianza con un 95 % de confianza en el anexo 1). Aunque estos valores fueron menores que los reportados para la cáscara de *Jatropha curcas* de Indonesia

(47.60 %), se obtuvieron valores similares de contenido de holocelulosa ( $45.07 \pm 3.66$  % en JCVS y  $44.89 \pm 1.28$  % en JAVS) [97].

El contenido de holocelulosa fue mayor en los tallos y en el tegumento, presentando un porcentaje de 49 y 45%, respectivamente (ver anexo 1). Estos resultados son menores a los reportados en diversas maderas como la madera de albizzia que contuvo 66.2 % de holocelulosa y 28.4 % de lignina [107]. El contenido de holocelulosa fue menor en el pericarpio de los frutos con  $28.93 \pm 0.86$  % para JFF y  $36.49 \pm 0.74$  % para JCVF (ver análisis de varianza con un 95 % de confianza en el anexo 1), estos valores fueron menores en comparación con el pericarpio de otros frutos como el de la cáscara de nuez [103].

Tabla 3. 1. Composición química del pericarpio, tegumento y tallo de *Jatropha curcas*.

Muestra	Extraíbles (%)			Lignina (%)	Holocelulosa (%)
	Etanol/Benceno	Etanol	Agua		
Pericarpio del fruto					
JFF	$3.32 \pm 2.24$	$0.83 \pm 0.81$	$44.86 \pm 0.97$	$22.03 \pm 0.80$	$28.93 \pm 0.86$
JCVF	$3.05 \pm 0.22$	$4.16 \pm 0.56$	$43.24 \pm 0.74$	$13.03 \pm 0.97$	$36.49 \pm 0.74$
Tegumento de la semilla					
JCVS	$3.41 \pm 2.49$	$1.14 \pm 0.35$	$13.26 \pm 2.12$	$39.12 \pm 1.44$	$45.07 \pm 3.66$
JAVS	$2.39 \pm 0.10$	$2.08 \pm 0.10$	$10.89 \pm 0.99$	$39.75 \pm 0.15$	$44.89 \pm 1.28$
Tallo					
JFT	$3.52 \pm 0.36$	$6.15 \pm 0.18$	$24.52 \pm 0.39$	$17.26 \pm 0.33$	$48.55 \pm 0.18$
JVT	$2.50 \pm 0.24$	$4.08 \pm 0.11$	$23.92 \pm 1.44$	$19.55 \pm 0.58$	$49.95 \pm 1.64$

### 3.1.1. Cenizas

En la tabla 3.2 se presenta el contenido de humedad y de cenizas del pericarpio, tegumento y tallos de *Jatropha curcas*. Se puede observar que la humedad de los residuos varió del 11 % para el pericarpio hasta 5% para el tallo de las plantas. El pericarpio de los frutos es el que presentó el mayor contenido de cenizas (14-9-15.6 %) mientras que el tegumento de semilla tuvo los valores más bajos (3.0-3.5 %). Estos resultados son similares a los reportados por Singh *et al.* [8] para el pericarpio del fruto de (14.88 %) y para el tegumento de las semillas (3 %) de *Jatropha curcas* de la India. Los tallos tuvieron un contenido de cenizas entre 8.8 y 9.2 %.

Tabla 3. 2. Contenido de cenizas de residuos de *Jatropha curcas*

Muestra	Humedad (%)	Cenizas (%)	Referencias
JFF	11.27	14.89	
JCVF	8.54	15.63	
<i>Pericarpio Jatropha India</i>		14.88	[8]
JCVS	10.79	3.45	
JAVS	9.76	2.99	
<i>Tegumento Jatropha India</i>	--	3.97	[8]
JFT	6.33	8.78	
JVT	5.08	9.22	

Las cenizas obtenidas de los residuos lignocelulósicos están relacionadas al contenido de compuestos inorgánicos presentes en esta biomasa [8, 47, 108]. Se ha reportado que los compuestos inorgánicos, principalmente elementos como Na, K, Mg y compuestos como los silicatos, influyen sobre algunos parámetros de la degradación térmica de la biomasa lignocelulósica tales como la velocidad de degradación y el rendimiento de los productos de pirolisis [47]. Para determinar la composición de las cenizas obtenidas de los residuos, se realizó un microanálisis usando el accesorio de EDX del microscopio electrónico de

barrido. En la figura 3.1 se presentan los espectros de EDX y en la tabla 3.3 la composición de las cenizas obtenidas de los residuos de *Jatropha curcas*. Se puede observar que independientemente del tipo de residuo, las cenizas tiene un alto contenido de oxígeno y de potasio. Las cenizas del pericarpio presentan el mayor contenido de potasio (52 %) en comparación con las cenizas del tallo (29.8 %) y del tegumento (26.9 %). En estos últimos se observa la presencia de otros elementos tales como magnesio, calcio y sodio. También se puede observar que el tegumento de la semilla es el único que presentó N, lo cual se puede deber a residuos de la almendra, rica en proteínas, que quedan impregnadas en el tegumento. En ninguna de las muestras se detectó la presencia de carbono.

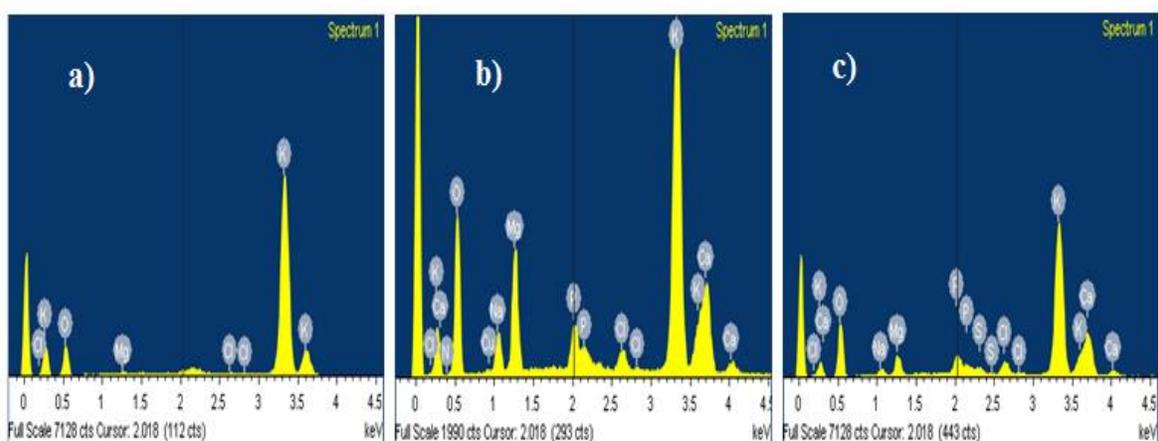


Figura 3. 1. Espectros de EDX de las cenizas obtenidas de los residuos de *Jatropha Curcas*. a) JCVF, b) JCVS y c) JVT.

Tabla 3. 3. Análisis elemental de las cenizas del pericarpio, tegumento y tallo de *Jatropha c.*

Muestra	O	Mg	Cl	K	N	Na	S	P	Ca	Cu
JCVF	46.48	0.50	0.31	52.71	-	-	-	-	-	-
JCVS	45.88	6.83	1.17	26.89	6.95	3.28		1.90	6.43	0.697
JVT	50.39	3.30	2.20	29.78	-	1.54	0.58	2.25	9.97	-

### 3.2. Análisis termogravimétrico

En la figura 3.2 se presentan los termogramas de TGA y DTGA del pericarpio, tegumento y tallo de *Jatropha curcas*. Se puede observar que las curvas de TGA (Figura 3.2a) son similares en todas las muestras ya que todas presentan 3 zonas de pérdida de peso.

La primera zona de pérdida de peso es del 5-10 % en todas las muestras (ver tabla 3.4), el cual corresponde a la pérdida de humedad de la muestra y ocurre en el rango de 50 a 150 °C. La segunda zona presenta una rápida pérdida de peso, observándose en la zona de 200 a 375 °C y corresponde a la descomposición de la hemicelulosa y la descomposición inicial de la celulosa. La pérdida de masa en esta zona fue mayor para la muestra JVT (55 %) y menor para la muestra JFF (35 %). La tercera pérdida de peso en la zona de 350 a 700 °C se atribuye a la descomposición final de la celulosa y la descomposición de la lignina. Este comportamiento se atribuye a los componentes de la lignocelulosa, ya que estudios previos han mostrado que la descomposición térmica de la hemicelulosa ocurre en los rangos de 150-350 °C, la celulosa en el de 275-350 °C y la lignina en el de 300-1000 °C, por lo que las descomposiciones se traslapan [109, 71]. Asimismo, se observa que las muestras presentaron una masa residual del 25 al 38% a 700 °C y que corresponde al carbón residual y los minerales presentes en las muestras. Debido a que la prueba se realiza en atmósfera de nitrógeno y con ausencia de oxígeno el proceso es semejante al proceso de pirólisis, por lo que se genera un residuo rico en carbón. Considerando el contenido de cenizas de los residuos, se observa que las muestras de tegumento presentan el mayor contenido de carbón (30%) lo que se podría deber a que fueron las muestras con mayor contenido de lignina. Se ha reportado que el mayor porcentaje de carbón fijo está presente en materiales en la cual tienen un mayor porcentaje de lignina. Así mismo, la lignina por su estructura tiene una baja reactividad térmica en atmósferas inertes por lo que su descomposición es más lenta y queda como residuo final aún a temperaturas tan altas como 700 °C [110].

En la figura 3.2.b, se presentan los termogramas de DTGA del pericarpio del fruto, del tegumento de la semilla y los tallos de *Jatropha Curcas*. Se observa la presencia de un pico en dichas curvas y que corresponde a la temperatura de descomposición máxima ( $TD_{max}$ ) de las muestras. Los pericarpios de los frutos (JCVF y JFF) tuvieron una  $TD_{max}$  menor que los de tegumento y tallo, lo que se podría deber a que presentaron la mayor cantidad de

extraíbles totales (50 %), los cuales se descomponen a temperaturas más bajas [111]. El tegumento de la semilla JAVS presentó los valores de  $TD_{max}$  más altos (375 °C), lo que se podría deber tanto a que tuvo la menor cantidad de extraíbles así como la mayor cantidad de lignina de las muestras estudiadas.

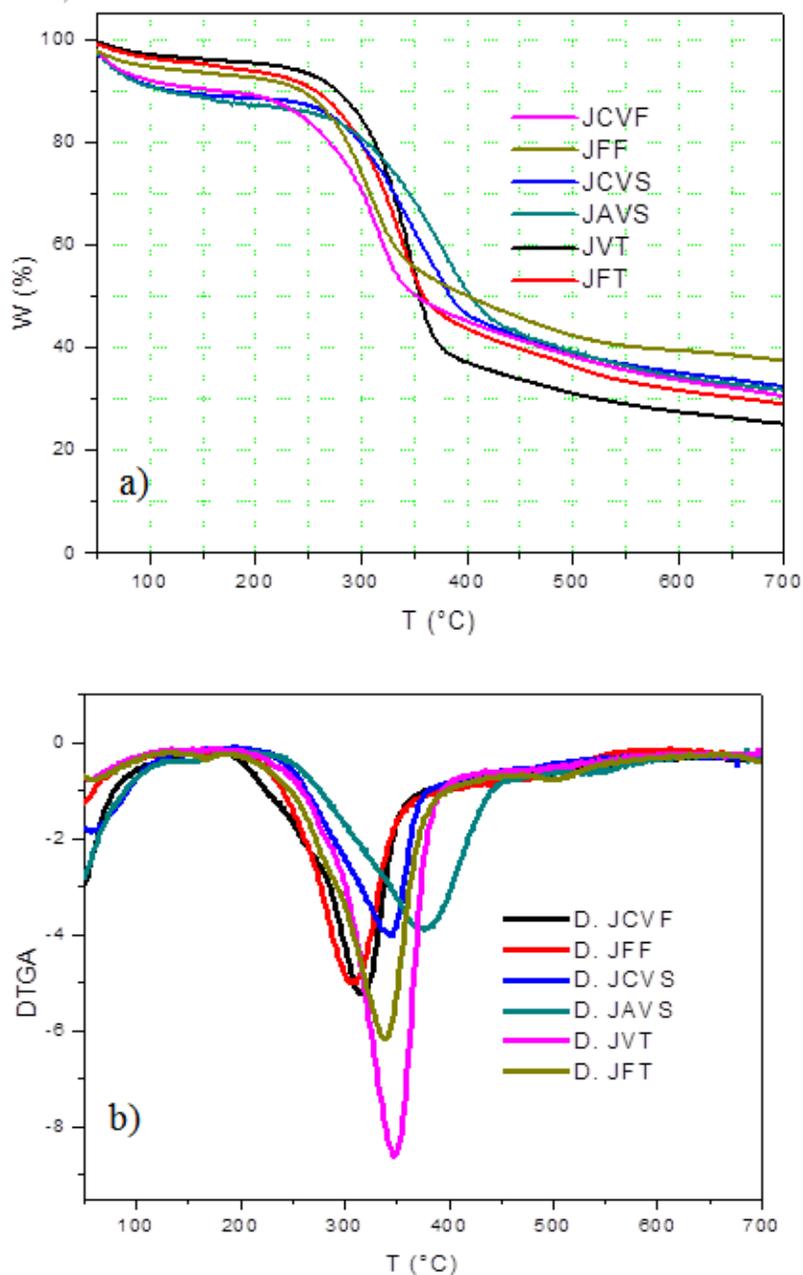


Figura 3. 2. Termogramas de TGA(a) y DTGA (b) del pericarpio, tegumento y tallo de *Jatropha c.*

Tabla 3.4. Rangos de descomposición térmica de los residuos de *Jatropha curcas*

	Primera zona	Segunda zona	Tercera zona	Masa residual a 700 °C	TD <sub>max</sub>
JCVF	10% (50-100°C)	40% (200-350°C)	20% (350-700°C)	30%	319°C
JFF	5% (50-100°C)	35% (200-330°C)	24% (330-700°C)	38%	307°C
JCVS	10% (50-150°C)	45% (200-400°C)	12% (400-700°C)	33%	345°C
JAVS	10% (50-150°C)	45% (200-425°C)	12% (425-700°C)	33%	375°C
JVT	5% (50-150°C)	55% (200-375°C)	15% (375-700°C)	25%	347°C
JFT	5% (50-150°C)	45% (200-350°C)	20% (350-700°C)	30%	338°C

### 3.3. Pirólisis de los residuos de *Jatropha curcas*

En la Tabla 3.5 se presentan los rendimientos de los productos obtenidos de la pirólisis de los residuos de *Jatropha curcas*: bioaceite, carbón y gases. Las condiciones utilizadas fueron: temperatura de 500 °C, velocidad de calentamiento de 5 °C/min y tiempos de residencia de 40 y 60 min. Se puede observar que los principales productos de la pirólisis de los residuos de *Jatropha Curcas* son el bioaceite y el carbón, que en la mayoría de los casos representaron más del 75 % del peso del producto recuperado. No se aprecia un efecto significativo en la variación del tiempo de residencia sobre los rendimientos de los productos de pirólisis (ver anexo 2).

De acuerdo al tipo de residuo los tallos originarios de Veracruz (JVT) presentaron los valores más altos de bioaceite ( $45.78 \pm 2.21$  %) mientras que los residuos del tegumento (JVCS) tuvieron el menor rendimiento ( $34.29 \pm 2.06$ ) (ver análisis de varianza con un 95 % de confianza en el anexo 3). El rendimiento de bioaceite de la pirólisis del pericarpio del fruto fue alrededor del 40 %. Este comportamiento se puede atribuir a que los tallos tienen la mayor cantidad de extraíbles con solventes orgánicos (benceno-etanol y etanol), ya que se ha reportado que estos extraíbles se descomponen a temperaturas más bajas y favorecen la descomposición de componentes como la lignina y sus compuestos fenólicos [111]. Con respecto al rendimiento de carbón, se presenta el mismo comportamiento observado en el análisis termogravimétrico, ya que también se obtuvo el menor rendimiento en la pirólisis

de los tallos de *J. curcas* Veracruz (33 %) con respecto al tegumento y el pericarpio del fruto (ver análisis de varianza con un 95 % de confianza en el anexo 3).

Los resultados obtenidos concuerdan con lo reportado en la literatura para las condiciones utilizadas en este trabajo. Así, Abnisa *et al.* [7] reportaron un 46 % en rendimiento de bioaceite con un tiempo de residencia de 60 min y a 500 °C utilizando cáscara de coco como materia prima, mientras que Mohan *et al.* [28] reportaron rendimientos del 29.6 % de bioaceite en la pirólisis de madera a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min y una temperatura de 525 °C.

Tabla 3. 5. Rendimiento de los productos de pirólisis del pericarpio, tegumento y el tallo de *Jatropha Curcas*.

Muestra	Tiempo (min)	Productos de pirolisis		
		Bioaceite (%)	Carbón (%)	Gas (%)
<i>Pericarpio del fruto de Jatropha curcas</i>				
JFF	60	41.86 ± 1.72	43.14 ± 2.71	14.98 ± 2.39
	40	41.15 ± 0.65	43.13 ± 1.40	15.71 ± 1.08
JCVF	60	40.78 ± 0.98	40.83 ± 0.55	18.86 ± 2.05
	40	40.12 ± 1.39	39.08 ± 1.30	20.79 ± 0.84
<i>Tegumento de la semilla de Jatropha curcas</i>				
JCVS	60	34.29 ± 2.06	43.25 ± 3.99	22.46 ± 1.93
	40	35.39 ± 3.22	43.08 ± 5.14	21.51 ± 2.15
JAVS	60	40.03 ± 1.67	38.81 ± 1.93	21.14 ± 3.47
	40	40.28 ± 0.33	38.55 ± 1.83	21.16 ± 1.25
<i>Tallo de Jatropha curcas</i>				
JFT	60	40.6 ± 2.24	36.07 ± 3.66	23.31 ± 1.41
	40	40.76 ± 0.99	34.55 ± 0.38	24.68 ± 1.10
JVT	60	45.62 ± 0.69	33.08 ± 0.95	21.28 ± 0.25
	40	45.78 ± 2.21	33.84 ± 3.15	20.36 ± 2.78

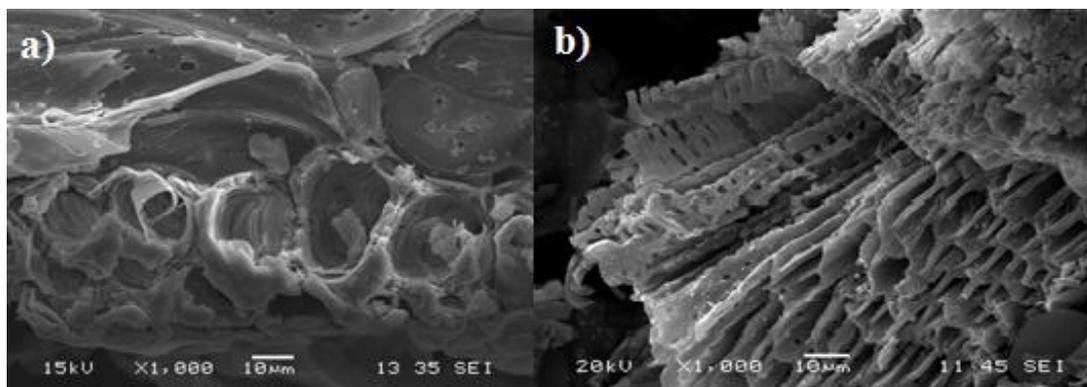
\* % P/P: porcentaje de peso a peso

### 3.4. Caracterización del carbón de pirólisis

De los productos de la pirólisis, el bioaceite fue el producto de mayor interés por lo cual se seleccionó la planta que produjo los mayores rendimientos de este producto. En la caracterización del carbón de pirólisis al pericarpio y el tegumento se eligió el obtenido a partir de *Jatropha café Veracruz*, y en cuanto a los tallos se eligió la *Jatropha Veracruz* con un tiempo de residencia de 40 minutos, debido a que dentro de esta planta se presentó el mayor rendimiento de bioaceite que fue alrededor del 45% en los tallos con el fin de tener una caracterización integral de los productos obtenidos de la pirólisis de esta planta.

#### 3.4.1. Morfología del carbón de pirólisis de los residuos de *Jatropha curcas*

Las micrografías de SEM de los residuos de *Jatropha*, antes y después del proceso de pirólisis se muestran en las Figuras 3.4-3.5. Al comparar ambas micrografías se observan los cambios en la superficie de los mismos debido a la liberación de la materia volátil durante la carbonización. En la morfología del carbón del tegumento y de los tallos se observa que se mantienen ciertas partes con la morfología del residuo original, lo cual indica que la temperatura y las condiciones de la reacción de pirólisis fueron insuficientes para la conversión completa del residuo. Kwapinski *et al.* [112], reportó que la morfología celular de la planta *Miscanthus* no fue modificada al convertirse a carbón después del proceso de pirólisis llevado a cabo a una temperatura de 500 °C.



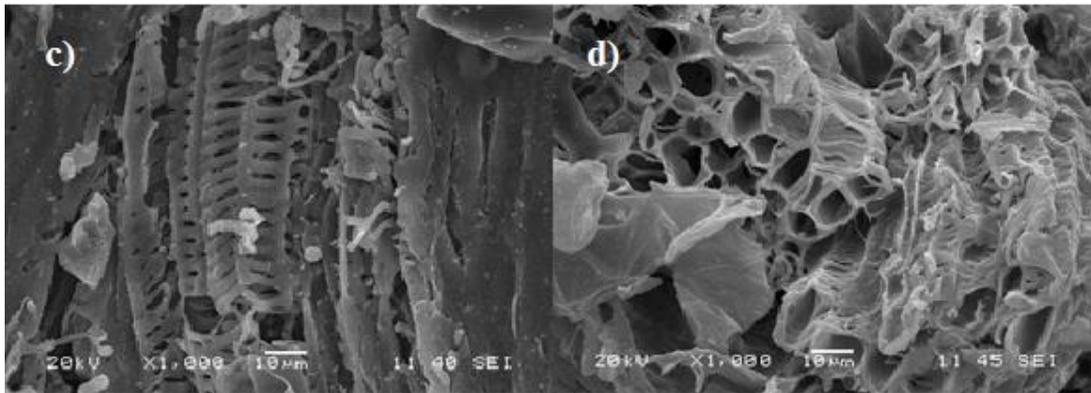


Figura 3. 3. Micrografía de SEM del pericarpio del fruto de *Jatropha café veracruz* (a y c) y carbón obtenido de la pirólisis de pericarpio (b y d).

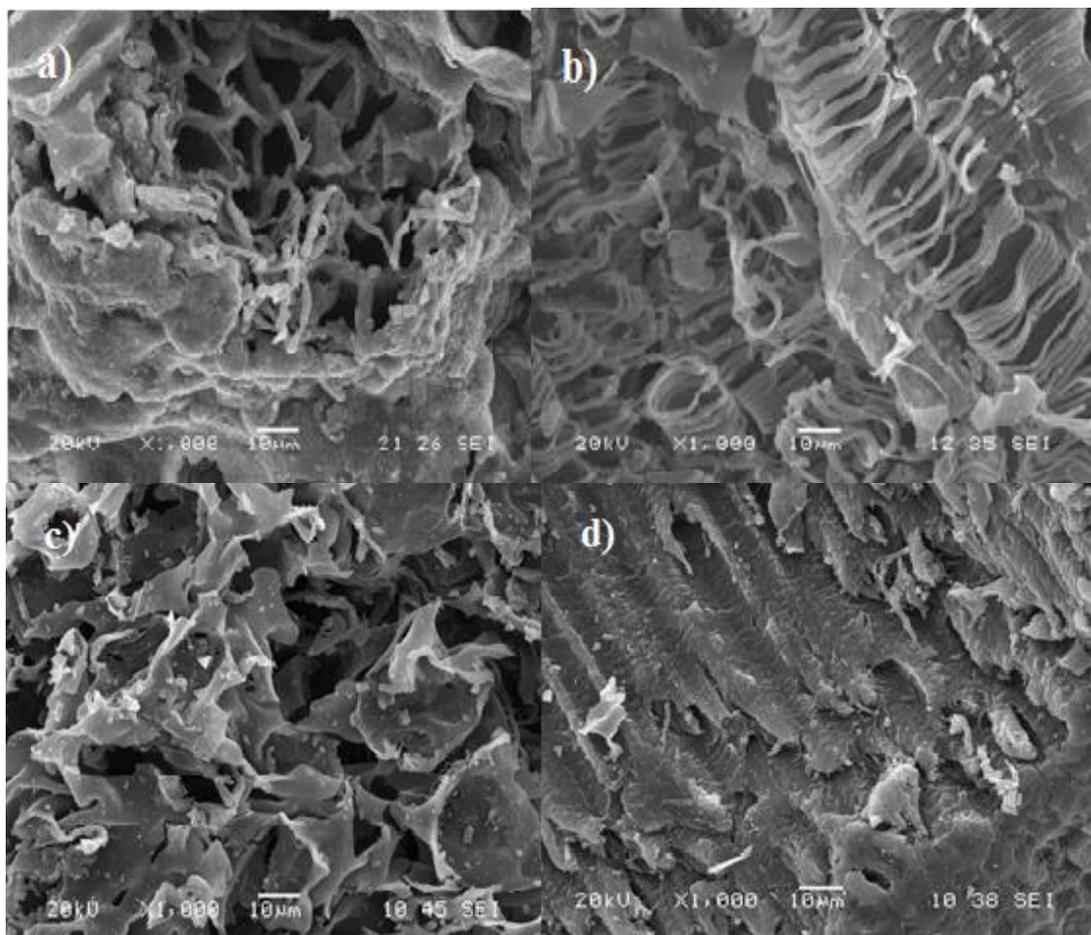


Figura 3. 4. Micrografía de SEM del tegumento de la semilla de *Jatropha café veracruz* (a y c) y del carbón obtenido de la pirólisis del tegumento (b y d).

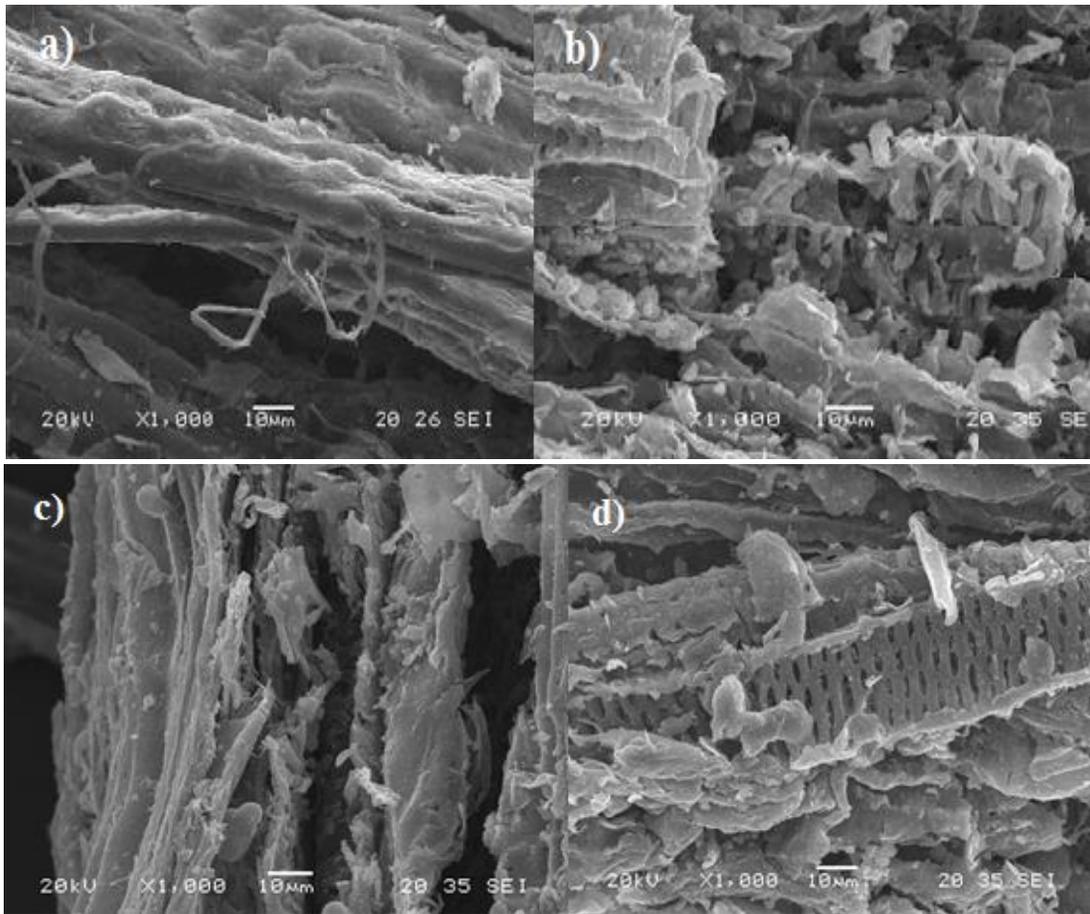


Figura 3. 5. Micrografía de SEM del tallo de *Jatropha Veracruz* (a y c) y del carbón obtenido de la pirólisis del tallo (b y d).

En las figuras 3.6-3.8 se muestran los espectros de EDX de las muestras carbonosas obtenidas de la pirólisis de los residuos de *Jatropha Curcas* en donde se aprecia los picos correspondientes a elementos como el C, O, Mg, K y Ca. La composición química de dichas muestras se presenta en la tabla 3.6 en la cual se puede observar que el carbono es el principal elemento presente en las muestras sólidas obtenidas del proceso de pirólisis. La muestra obtenida del pericarpio presentó el mayor porcentaje con un 75.6 % de carbón elemental mientras que la muestra del tegumento presentó el 54.7 % de carbón elemental, el valor más bajo. El oxígeno es el segundo elemento de mayor porcentaje presente en las tres muestras carbonosas siendo el tegumento el que presentó el mayor porcentaje (27.5 %) además de que fue la única muestra que mostró la presencia de un 0.27 % de azufre. Esto es

importante desde el punto de vista ambiental, ya que algunos compuestos derivados de azufre son importantes contaminantes de la atmósfera y podrían liberarse durante la combustión de dichas muestras carbonosas [1].

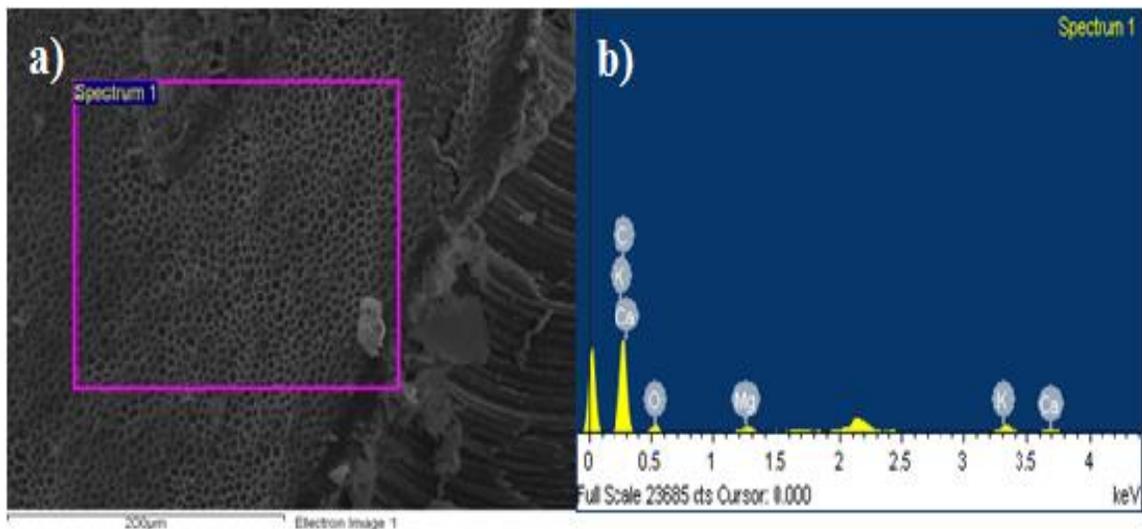


Figura 3. 6. Microanálisis de SEM-EDX del pericarpio de *Jatropha Curcas*. a) SEM del carbón, b) Espectro de EDX del carbón.

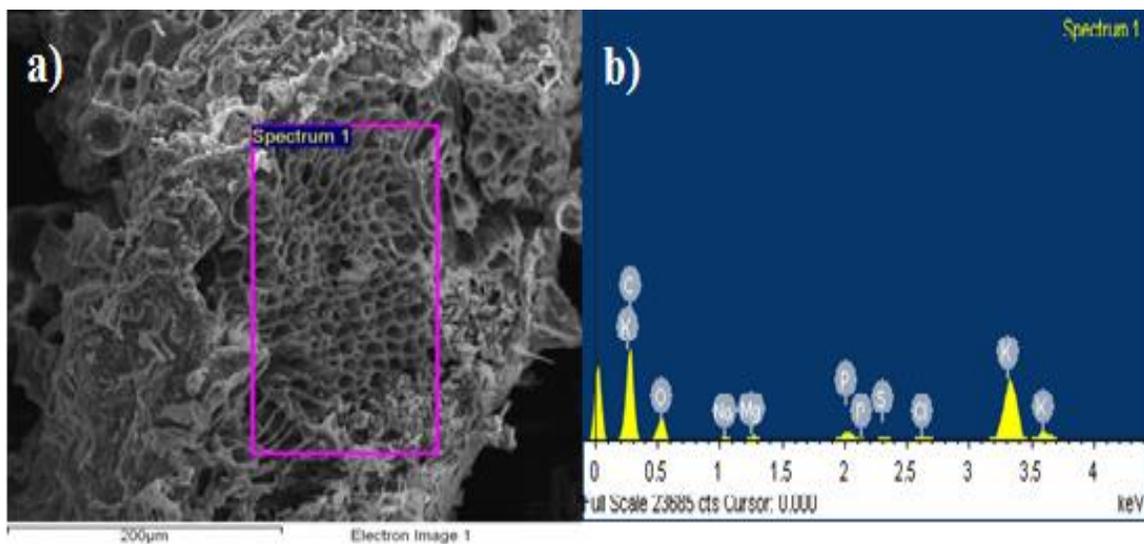


Figura 3. 7. Microanálisis de SEM-EDX del tegumento de *Jatropha Curcas*. a) SEM del carbón, b) Espectro de EDX del carbón.

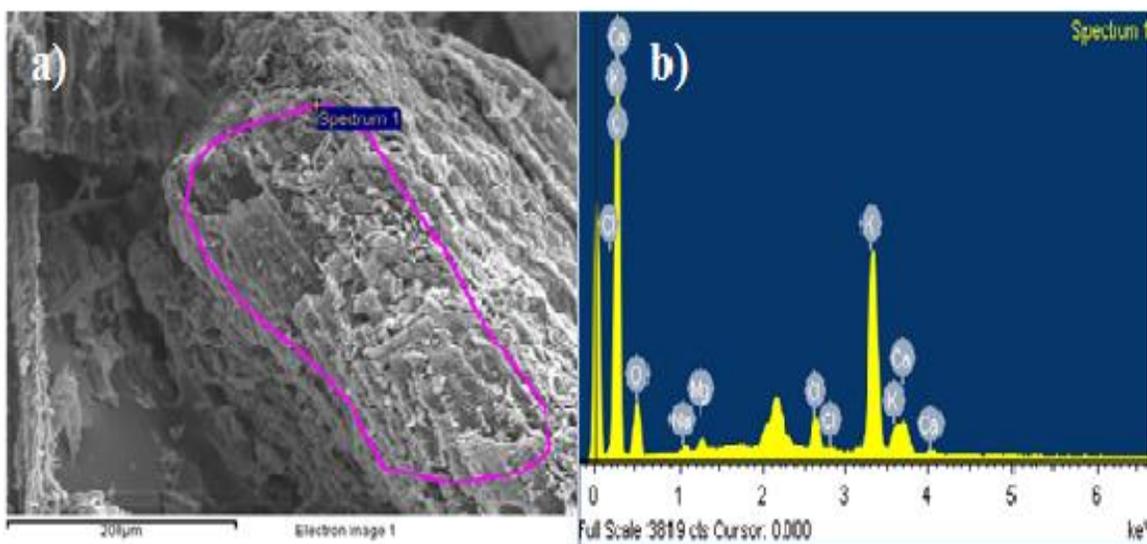


Figura 3. 8. Microanálisis de SEM-EDX del tegumento de *Jatropha curcas*. a) SEM del carbón, b) Espectro de EDX del carbón.

Tabla 3. 6. Análisis elemental del carbón obtenido de la pirólisis de los residuos de JCVF, JCVS y JVT.

Elementos	Pericarpio (%)	Tegumento (%)	Tallos (%)
C	75.54	54.69	66.56
O	19.22	27.50	19.80
Na	--	0.43	0.28
Mg	1.4	0.58	0.42
Cl	--	0.58	1.43
P	--	1.25	--
S	--	0.27	--
K	9.87	14.69	9.87
Ca	1.64	--	1.64
Total	100	100	100

### 3.4.2. Espectroscopia de FTIR del carbón de pirólisis

En la figura 3.9, se presentan los espectros de infrarrojo con transformada de Fourier de los residuos de *Jatropha curcas* (tegumento, pericarpio y tallos) y de las muestras de carbón obtenido de la pirólisis de dichos residuos. Se observa que los espectros de FTIR de las muestras antes del proceso de pirólisis presentan los picos de los grupos funcionales de los componentes de los materiales lignocelulósicos, tanto de los componentes principales (celulosa, hemicelulosa y lignina) como de los componentes presentes en los extraíbles [113]. Se observa una banda ancha con máximo a  $3450\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a las vibraciones del estiramiento del grupo OH presentes tanto en los polisacáridos como en la lignina así como en algunos extraíbles. A  $2700$  y  $2850\text{ cm}^{-1}$  se aprecian los picos asociados a los enlaces de C-H ocasionados por la presencia de grupos metilo y metileno. En  $1750\text{ cm}^{-1}$  se presenta un pico característico de la vibración de los enlaces de estiramiento del grupo C=O, indicando la existencia de esteres, cetonas y ácidos alifáticos. En  $1360\text{ cm}^{-1}$  se presenta otro pico por la presencia de grupos funcionales que contienen oxígeno como el CO, presente en los grupos carboxílicos y restos de carboxilatos [114]. Las bandas en el rango de  $1050\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a la flexión de enlaces como C-O-C, OH y C-O, presentes en los ácidos, alcoholes, fenoles, éteres y ésteres [115,116]. En el intervalo de  $900\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  se presentan una serie de picos atribuidos a las estructuras aromáticas [112, 113]. Ahmad *et al.* [117] atribuye estas bandas a la deformación del anillo aromático. Los espectros de FTIR de las muestras carbonosas presentan una notable disminución en la intensidad (e incluso desaparición) de las bandas características de los grupos OH o con enlaces C-O debido al tratamiento térmico aplicado [114]. Las diferencias en los espectros infrarrojos entre la materia original y el carbón son reflejados por la pérdida de agua, la combustión de la materia orgánica y un aumento de la proporción de componentes minerales como resultado de la pérdida de masa inducida por el calor [118]. La presencia de grupos funcionales tales como los grupos carboxilo e hidroxilo en las muestras carbonosas sugieren que estas muestras de carbones podrían ser utilizadas como un aditivo del suelo para mejorar la capacidad de intercambio catiónico y un potencial adsorbente [119].

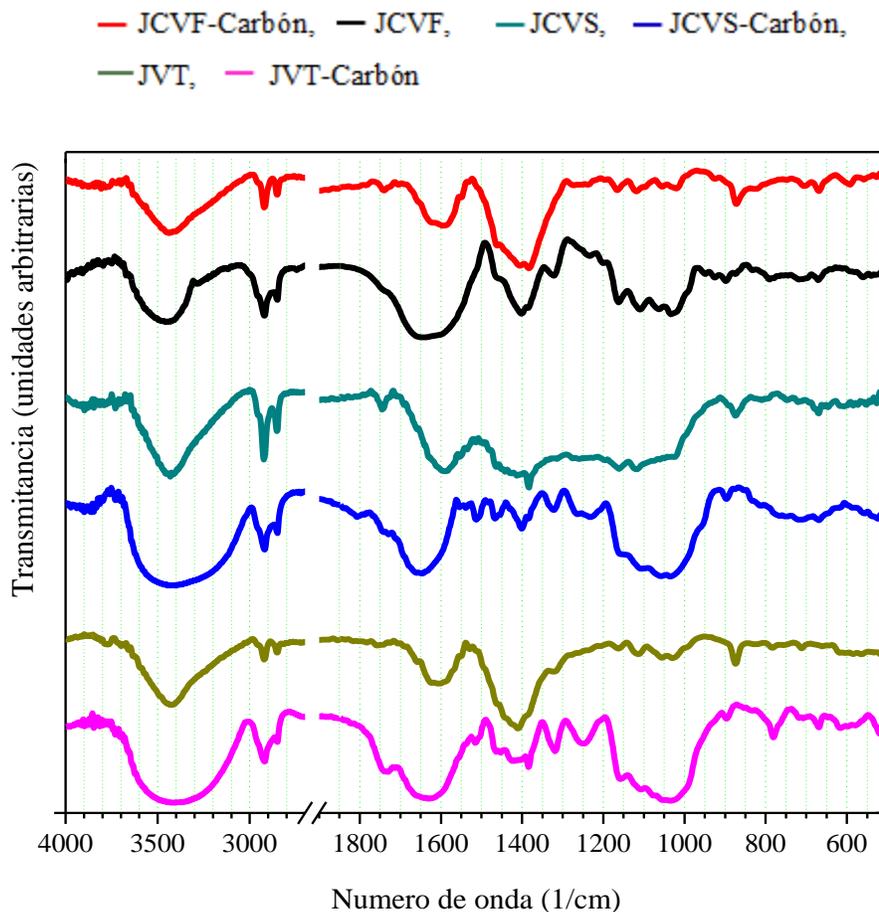


Figura 3. 9. Espectro de FT-IR de los residuos de *Jatropha Curcas* antes y después del proceso de pirólisis.

### 3.5. Caracterización de los gases incondensables

En la caracterización de los gases incondensables de pirólisis se eligió el obtenido a partir de *Jatropha café Veracruz* en cuanto al pericarpio y el tegumento, y en cuanto a los tallos se eligió la *Jatropha Veracruz* con un tiempo de residencia de 40 minutos, debido a que dentro de esta variedad se presentó el mayor rendimiento de bioaceite con el fin de tener una caracterización integral de los productos obtenidos de la pirólisis de esta variedad.

En las figuras 3.10-3.12 se presentan los cromatogramas de los gases no condensables de la pirólisis del pericarpio del fruto, tegumento de semilla y los tallos de *Jatropha curcas*. En los cromatogramas se puede observar la presencia de tres picos, los cuales corresponden, en

ese orden de aparición en el cromatograma, a los siguientes gases: H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>. Independientemente del tipo de residuo utilizados, el CH<sub>4</sub> es el pico mayoritario obteniéndose un 91.4% en los gases obtenidos de la pirólisis del tegumento (figura 3.11) mientras que en los gases obtenidos del pericarpio y de tallos se obtuvieron valores del 59%. Para los gases obtenidos de la pirólisis del pericarpio y de los tallos se tuvieron valores de CO<sub>2</sub> y de H<sub>2</sub> de 22 y 18 %, respectivamente. Además de estos compuestos, se detectó la presencia de pequeñas trazas de otros compuestos en los cromatogramas. Los resultados obtenidos concuerdan con los reportados en la literatura, en donde se reporta la presencia de estos gases como los componentes mayoritarios, además del C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y el C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, en los gases no condensables de pirólisis de otros residuos lignocelulósicos como los de la cáscara de palma, de colza y de girasol [9, 120].

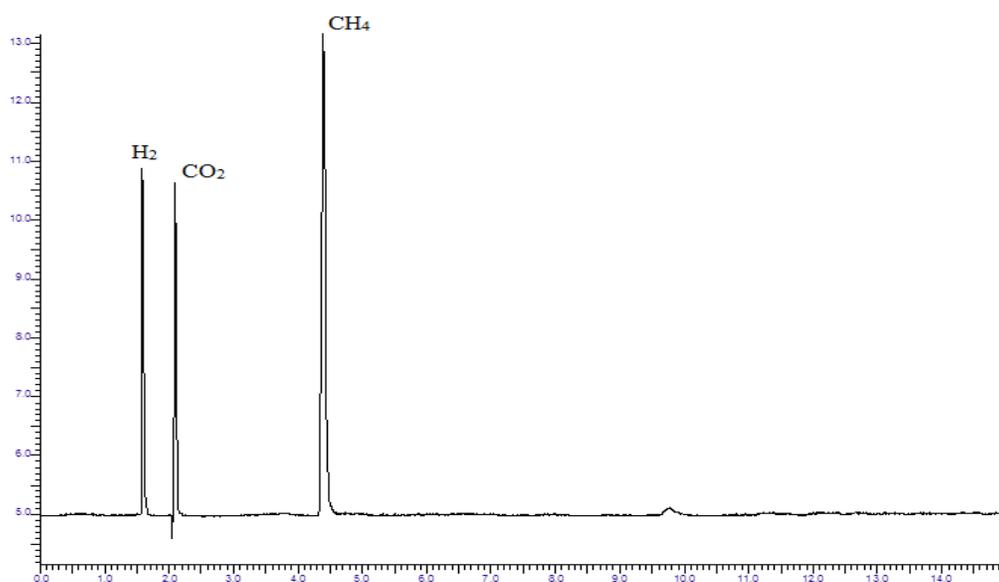


Figura 3. 10. Cromatograma de los gases incondensables obtenidos de la pirólisis del pericarpio del fruto de JCVF.

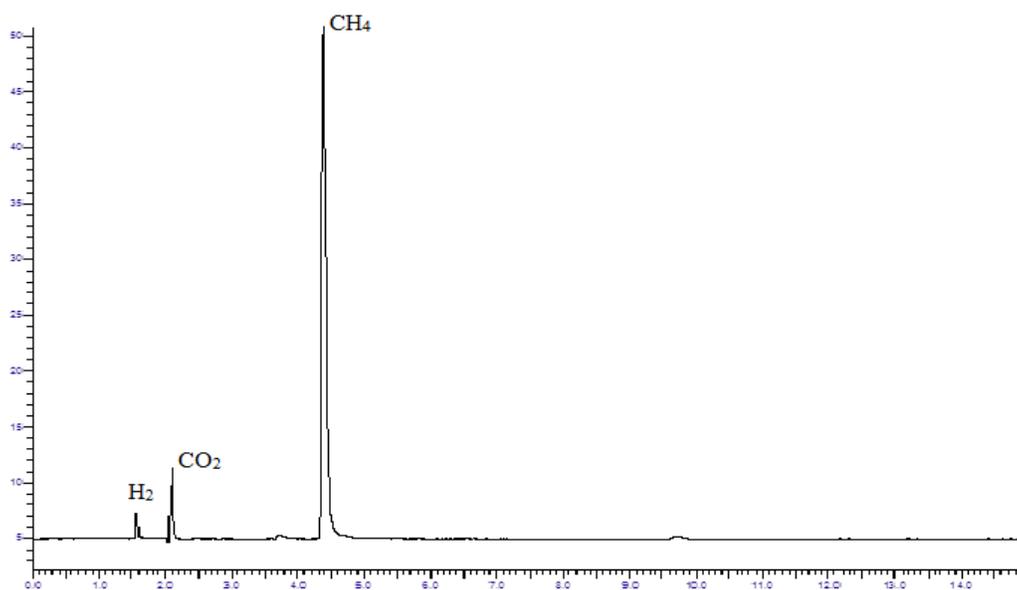


Figura 3. 11. Cromatograma de los gases incondensables obtenidos de la pirólisis del tegumento de la semilla de JCVS.

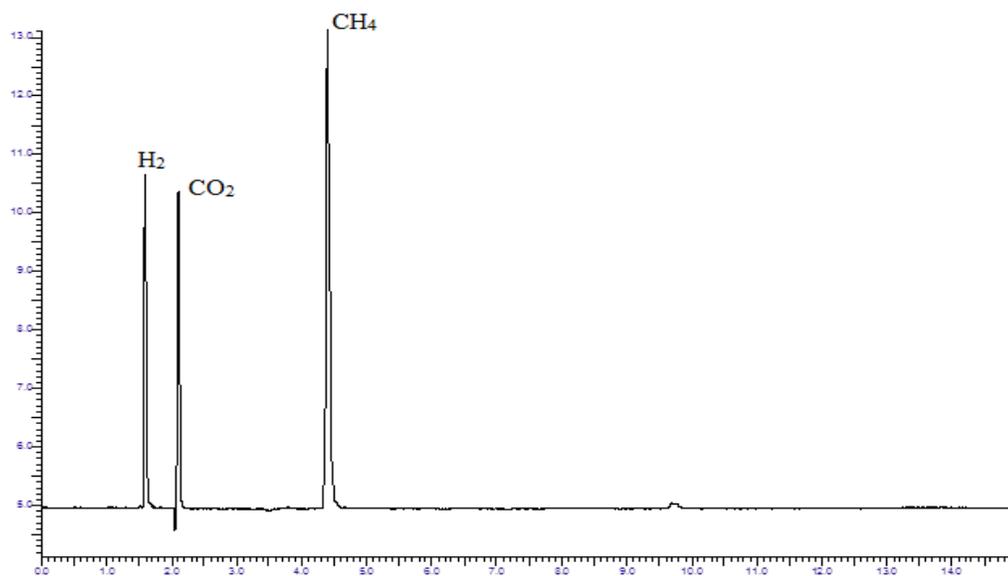


Figura 3. 12. Cromatograma de los gases incondensables de la pirólisis de los tallos de JVT.

### **3.6. Caracterización del bioaceite obtenido de la pirólisis de residuos lignocelulósicos de *Jatropha curcas***

En la caracterización del bioaceite de pirólisis se eligió el obtenido a partir de *Jatropha café Veracruz* en cuanto al pericarpio y el tegumento, y en cuanto a los tallos se eligió la *Jatropha Veracruz* con un tiempo de residencia de 40 minutos, debido a que dentro de esta planta se presentó el mayor rendimiento de bioaceite el cual fue del 45 % en JVT, con el fin de tener una caracterización integral de los productos obtenidos de la pirólisis de esta planta.

#### **3.6.1. Caracterización física del bioaceite**

En la figura 3.13 se muestran fotografías de los bioaceites obtenidos del proceso de pirólisis del pericarpio, tegumento y tallos de *Jatropha Curcas*. Se puede observar que el bioaceite del pericarpio (figura 3.13a) es de color negro y de consistencia viscosa; el bioaceite del tegumento (figura 3.13b) tuvo una coloración café claro y tenía una consistencia acuosa y finalmente el bioaceite de los tallos es de color marrón oscuro y tiene una consistencia más viscosa que el bioaceite obtenido del pericarpio y del tegumento. El bioaceite tiene un olor fuerte, penetrante y similar a madera quemada, observándose que con el transcurso de una semana se separó en dos fases (líquido y sólido). Este comportamiento se ha reportado para bioaceites obtenidos de otras fuentes y se atribuye al rompimiento de la estabilidad del sistema debido a reacciones de condensación de componentes tales como aldehídos y cetonas que están presentes en el bioaceite. Debido a lo anterior, para el uso de los bioaceites como biocombustibles se han realizado estudios para la solución de este problema y una posible solución es la adición de metanol, ya que algunos componentes del bioaceite son solubles en metanol, reduciendo la velocidad de incremento de la viscosidad de los componentes orgánicos y reduciendo la separación de fases [28].

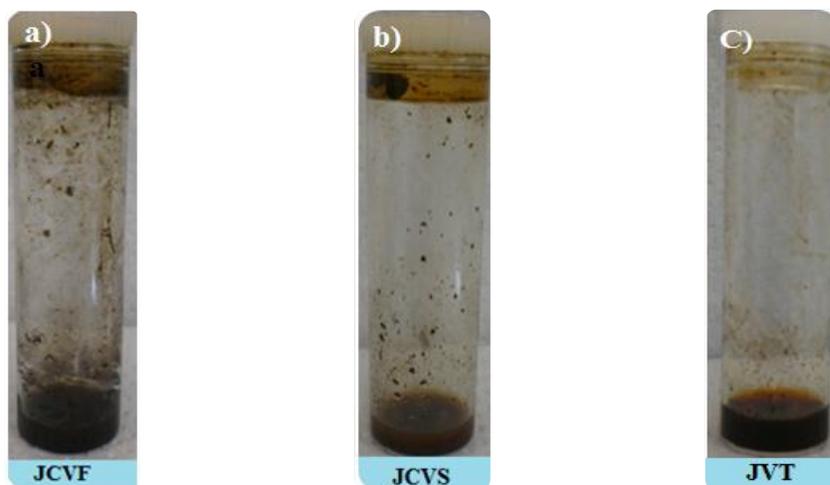


Figura 3. 13. Bioaceite obtenido de la pirólisis de los residuos de *Jatropha curcas*. a) bioaceite de pericarpio, b) bioaceite de tegumento y c) bioaceite de tallos.

En la tabla 3.9. Se muestran las propiedades físicas del bioaceite obtenido en este trabajo así como de otros bioaceites obtenidos de otras fuentes. Los bioaceites tuvieron un pH ácido (menor que pH 5) en todas las muestras, pero fue menos ácido que los bioaceites obtenidos de la madera y de las cáscaras de palma de aceite. El pH ácido de los bioaceites se debe a la presencia de diversos ácidos orgánicos, además de que contiene cantidades significativas de agua y oxígeno. Las características ácidas del bioaceite pueden causar corrosión en los contenedores o en las tuberías, por lo que es necesario utilizar materiales con características adecuadas para su transporte y/o almacenamiento [20]. La menor acidez de los bioaceites obtenidos de la pirólisis de los residuos de *Jatropha Curcas* los hace más adecuados para su uso como biocombustible. La viscosidad y la densidad del bioaceite obtenido de los residuos de *Jatropha curcas* fueron más bajos en comparación con los obtenidos de la cáscara de palma y de la madera (tabla 3.9), lo que podría indicar que los primeros tienen un mayor contenido de agua, ya que ésta reduce la viscosidad del bioaceite. Se ha reportado que la presencia de agua en los bioaceites es característico de los que provienen de materiales basados en lignina [7], lo que concuerda con el hecho de que el bioaceite obtenido del tegumento presentara la menor viscosidad y mayor contenido de agua, ya que es el residuo que tuvo el mayor contenido de lignina. El bioaceite obtenido en este trabajo es menos denso que los obtenidos de la cáscara de palma y de la madera, sin

embargo es más denso que los combustibles pesados que es típicamente alrededor de 855 kg/m<sup>3</sup> [7].

Tabla 3. 7. Propiedades físicas del bioaceite de pirólisis de *Jatropha curcas*.

Muestras	pH	Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	Viscosidad (Pa·s)	Referencias
Pericarpio	4.91	983	0.0015	
Tegumento	3.67	996	0.0013	
Tallo	4.29	1003	0.0018	
Cáscara de palma	2.5	1051	0.0032	(7)
Madera dura	2.83	1251	---	(121)

### 3.6.2. Espectroscopia de FTIR del bioaceite

En la figura 3.5 se muestran los espectros de FT-IR de los bioaceites obtenidos de la pirólisis del pericarpio, tegumento y tallos de *Jatropha curcas*. En los espectros se observa un ancho pico en el rango de 3050-3600 cm<sup>-1</sup> característico de las vibraciones de estiramiento del grupo OH, indicando la presencia de alcoholes y fenoles, ácidos carboxílicos y agua contenidos en el bioaceite [114]. En el intervalo de 2800-3000 cm<sup>-1</sup> se aprecian los picos atribuidos a las fuertes vibraciones de estiramiento del enlace C-H indicando la presencia de alcanos en el bioaceite, lo que se confirma con los picos que aparecen en el intervalo de 1300-1400 cm<sup>-1</sup> debido a las vibraciones de deformación del enlace C-H [7, 114]. El pico ancho entre 1640-1780 cm<sup>-1</sup>, es debido a las vibraciones de estiramiento del grupo carbonilo (C=O) indicando la existencia de ésteres, cetonas y aldehídos [7, 114]. Se presenta otro pico a 1600 cm<sup>-1</sup>, el cual corresponde al estiramiento del enlace C=C indicando la posible existencia de grupos alquenos y compuestos aromáticos. Los picos a 1050 y 1100 cm<sup>-1</sup> corresponden a las vibraciones de deformación de los enlaces OH de alcoholes primarios, secundarios y terciarios, además están presentes las vibraciones de estiramiento del enlace C-O por la presencia de esteres y éteres [7]. En el intervalo 650-850 cm<sup>-1</sup> se presentan los picos de absorbancia que indican la presencia de

grupos aromáticos sustituidos. Aunque los espectros de FTIR de los bioaceites son muy similares en relación a la posición de los picos, se observa diferencias en cuanto a la intensidad de los mismos, lo que indica que se tienen variaciones en la composición de los compuestos presentes en dichos bioaceites. Se observa que el bioaceite de pericarpio tiene picos muy intensos en la región de los alcanos y de poca intensidad en la región de los grupos OH, lo que podría indicar que éste bioaceite es más rico en compuestos hidrocarbonados en comparación con los bioaceites de tegumento y tallo que serían más ricos en compuestos oxigenados. Se puede observar que en el espectro de FTIR del tegumento se observa un pico intenso en la zona de  $1500\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye al grupo funcional  $-\text{NO}_2$  que se puede originar de la combustión de los residuos nitrogenados en el tegumento de la semilla debido a los residuos del grano de *Jatropha* el cual es rico en proteínas [54].

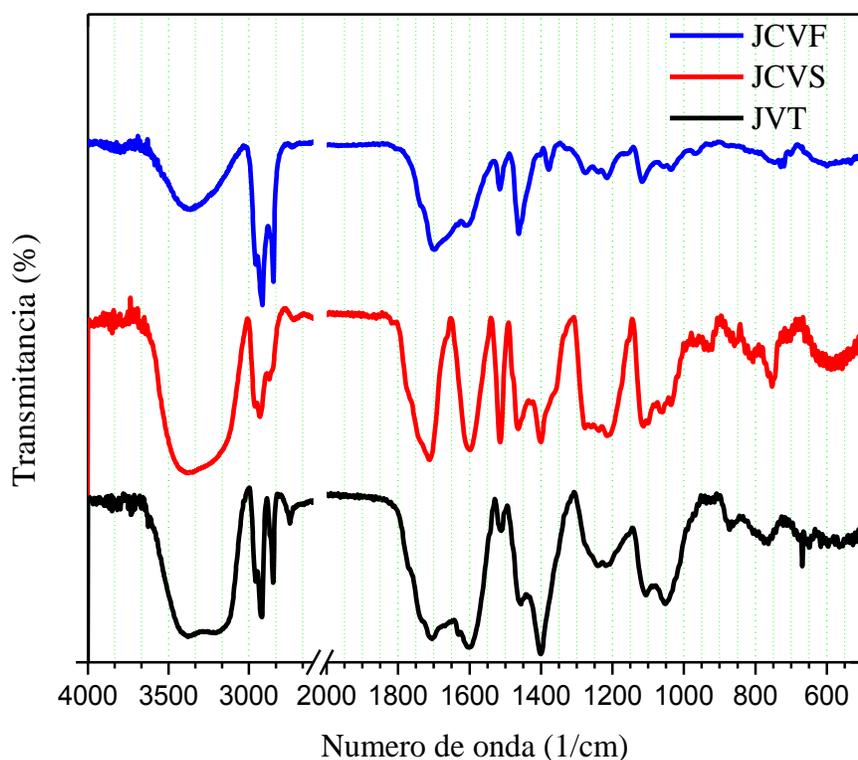


Figura 3. 14. Espectros de FT-IR de los bioaceites obtenidos de la pirólisis de los residuos de *Jatropha Curcas*.

### 3.6.3. Composición química del bioaceite

En la figura 3.15 se muestran los cromatogramas, obtenidos mediante cromatografía de gases, de las fracciones obtenidas de la partición con solventes de diferentes polaridades (hexano,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y AcOEt) del bioaceite del pericarpio de *Jatropha curcas*. En el Anexo 1 se presenta los cromatogramas de las fracciones del bioaceite obtenido del tegumento de la semilla y de los tallos. Se observa que la fracción con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (figura 3.15a) y que corresponde a la fracción de mediana polaridad, presenta el mayor número de picos en comparación con las fracciones hexánicas de baja polaridad y la fracción con AcOEt que es la de mayor polaridad.

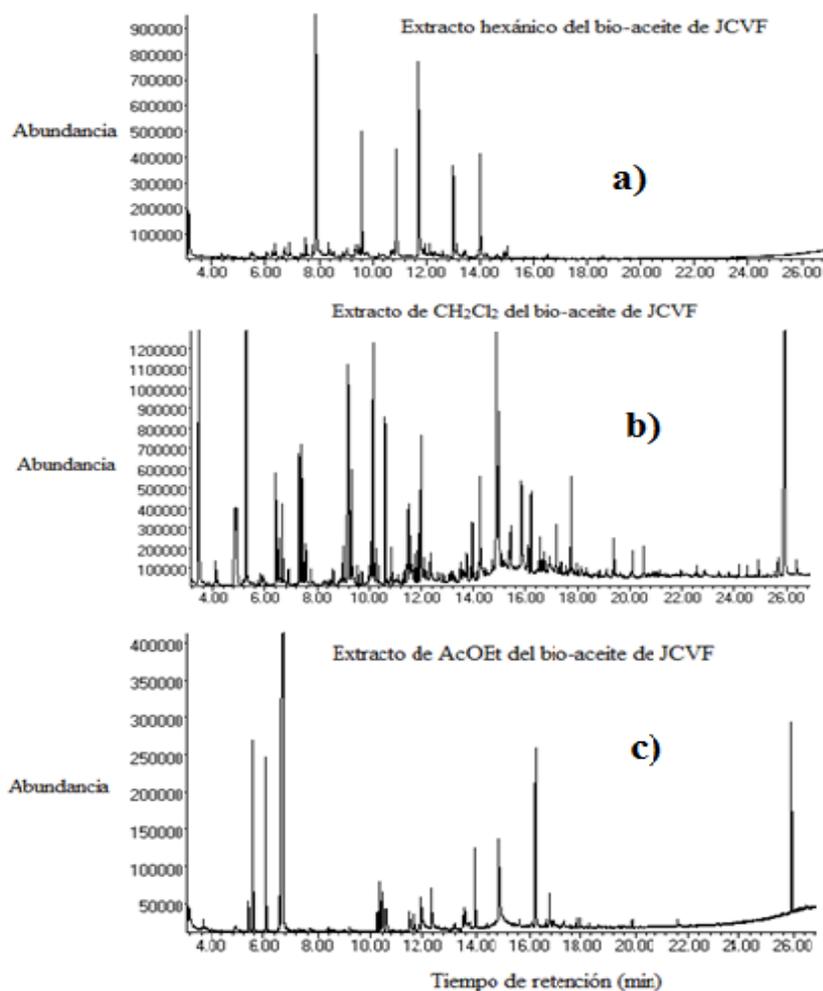


Figura 3. 15. Cromatograma de Gases-Masas de las fracciones del bioaceite obtenido de la pirólisis del pericarpio del fruto de *Jatropha Curcas*. a) Fracción hexánica, b) fracción de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y c) fracción de AcOEt.

En la tabla 3.10 se presentan los compuestos identificados, con un 90 % de confiabilidad, de las fracciones extraídas con diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) de los bioaceites de los residuos de *Jatropha Curcas*. Se observa que la fracción obtenida del bioaceite de los tallos presentó el mayor número de compuestos identificados (22 picos), seguido por la del pericarpio del fruto (18 picos) y por el último el del bioaceite del tegumento de la semilla (12 picos), los cuales representaron más del 60 % de la composición de los bioaceites.

La fracción diclorometánica está formada principalmente por ácidos, cetonas, furanos y alcoholes, presentes en los bioaceites de las tres materias primas. El compuesto Ácido 1,2 benzenodicarboxílico (2-etilhexil) mono éster, estuvo presente con un porcentaje mayor en comparación con los demás compuestos detectados, alrededor de un 23-46 %, este es un compuesto derivado del éster de ftalato. Los ésteres de ftalato podrían ser generados a partir de las reacciones de radicales benceno, dióxido de carbono y radicales alquilo como se muestra en el Anexo 2 [122]. Sin embargo, algunos compuestos se presentaron solamente en el bioaceite de los tallos, como la vainillina y los aldehídos, además de los compuestos C-12, C-16, C-18 y ácido de los ésteres metílicos de los ácidos grasos. Cabe mencionar que estos ésteres metílicos posiblemente se originan de la reacción de los ácidos grasos que contuvo el bioaceite con el metanol utilizado al mezclar con la solución hidroxialcohólica para realizar el fraccionamiento del bioaceite, por lo que en el bioaceite se tienen ácidos grasos como el ácido dodecanoico, ácido hexadecanoico y ácido octadecanoico. En el bioaceite de madera se ha reportado la presencia de ácido 9,12-octadecanoico y de ácido hexadecanoico [123].

Tabla 3.8. Composición química de la fracción de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  del bioaceite de los residuos de *Jatropha Curcas*.

Compuesto	Tiempo de Retención (min)	Contenido (%)		
		Tegumento	Pericarpio	Tallo
1-Hidroxi-2-Propanona (acetol)	3.46-3.47		6.22	4.13
1-Hidroxi-2-butanona	5.27-5.28	4.66	6.70	4.28
2-Ciclopenteno-1-ona	6.41	1.53	1.97	

2-Furanmetanol	7.31-7.36	8.81	1.74	
Butirolactona	9.19-9.22	7.91		3.06
2(5H)-furanona	9.32-9.33		1.85	2.06
3-Metil-1,2-Ciclopenteno-di-ona	10.10	5.52		
2-Hidroxi-3-metil-2-Ciclopenteno-1-ona	10.15-10.17		4.48	5.50
Fenol	10.61-10.62	0.74	1.95	1.33
2-Metoxifenol	10.86			1.23
3-Etil-2-hidroxi-2-Ciclopenteno-1-ona	11.47-11.49		1.11	1.52
2-Hidroxi-3-etil-2-Ciclopenteno-1-ona	11.48	1.93		
Maltol	11.54-11.55	0.85	1.10	1.68
1-Metil-2,5-Pirrolidinodional	11.96	0.76		
1,4:3,6-Dianhidro- $\alpha$ -D-glucopiranososa	13.95-13.97	0.57	0.77	0.94
3-Metoxi-1,2-Benzenodiol	14.25-14.27	0.745	1.79	
1,2-Benzenodiol	14.87-14.88		6.24	6.8
2,6-Dimetoxifenol	14.97		2.75	
Ácido dodecanoico, metil éster	15.63			2.86
4-Metil-1,2-benzenodiol	15.84		1.19	
Vainillina	16.21		1.25	3.11
1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)etanona	17.17-17.18		0.69	1.51
Tetradecanoato de Metilo	17.87			2.66
4-hidroxi-3, 5-dimetoxi Benzaldehído	19.4			1.22
Ácido hexadecanoico, metil éster	19.89			1.83

1-(4-Hidroxi-3,5-dimetoxifenil) etanona	20.11				0.71
(z)-Ácido-9-octadecanoico, metil éster	21.60				1.62
Ester metílico del ácido 9,12-octadecadienoico	21.65				0.65
Ácido octadecanoico, metil éster	21.73				0.56
Ácido 1,2- benzenodicarboxílico (2-etilhexil) mono éster	25.95-25.95	34.59	43.07	26.65	

En la tabla 3.9, se presenta la comparación entre las fracciones de acetato de etilo (AcOEt) de cada bioaceite obtenido. La fracción del bioaceite de los tallos presentó el mayor número de compuestos identificados (11 picos), seguido por el pericarpio del fruto y el tegumento de la semilla (10 picos en ambos). Esta fracción del bioaceite presenta compuestos tales como la Hidroquinona, la 1,4:3,6-Dianhidro- $\alpha$ -D-glucopiranososa, el Ácido 1,2 benzenodicarboxílico (2-etilhexil) mono éster en las tres muestras, este último compuesto al igual que en la fracción diclorometánica tuvo el mayor porcentaje tanto en la fracción del bioaceite del tegumento de la semilla como en la de los tallos. Otros compuestos que fueron identificados en el tegumento de la semilla fueron el ácido propanoico y el *O*-xileno que no se presentaron en la fracción diclorometánica. En el bioaceite de los tallos también se presentaron los compuestos; C-12, C-16 y C-18 de los ésteres metílicos de los ácidos grasos.

Tabla 3.9. Composición química de la fracción de AcOEt del bio-aceite de los residuos de *Jatropha Curcas*.

Compuesto	Tiempo de Retención (min)	Contenido (%)		
		Tegumento	Pericarpio	Tallo
Ácido propanoico	4.86	7.18		
Etilbenzeno	5.39		0.70	

<i>O</i> -xileno	5.53-6.08	3.09	4.54	
<i>p</i> -xileno	5.54		4.78	
2-Furamentanol	7.31	1.54		
2-Metil-benzaldehído	10.23		0.53	
4-Metil-benzaldehído	10.31		1.38	
Acetofenona	10.40		1.09	
Tetrahidro-2H-Pirano-2-ona	11.62	1.64		
1,4:3,6-Dianhidro- $\alpha$ -D-glucopiranososa	13.93-13.96	4.31	2.31	4.52
Ácido dodecanoico metil éster				2.96
5-Hidroximetildihidrofurano-2-ona	14.86	3.89		
1,2 -benzenodiol	14.87		3.85	14.28
Hidroquinona	16.21-16.26	6.60	5.07	7.23
2-Metil-1,4-Benzenodiol	16.72	1.41		
1,4-Benzenodiol	16.72			1.18
Metil tetradecanoato	17.80			16.83
Ácido hexanodecanoico metil éster	19.88			2.54
(z)-Ácido 9-octadecanoico metil éster	21.60			2.84
Ácido 9,12-octadecadienoico metil éster	21.65			1.35
Ácido octadecanoico metil éster	21.73			0.84
Ácido 1,2-benzenodicarboxílico, (2-etilhexil) mono éster	25.90-25.91	17.28	4.51	18.74

En la tabla 3.10, se presenta la comparación entre las fracciones hexánica de cada bioaceite obtenido a partir del tegumento, pericarpio y tallos de *Jatropha Curcas*. La fracción del pericarpio presentó el mayor número de compuestos identificados (13 picos), seguido por los tallos (10 picos) y el tegumento de la semilla (8 picos). Esta fracción está compuesta por diversos compuestos del grupo de acetonas y alcoholes en los tres bioaceites. En el tegumento de la semilla, están presentes C-12, C-14 y C-15 de los ésteres metílicos de los ácidos grasos. En los tallos están presentes C-12 y C-14. A diferencia de las fracciones con

diclorometano y acetato de etilo, en esta fracción se identificó otro derivado del ácido ftálico, el ácido 1,2-benzenodicarboxílico 2-etilhexil-isohehexil éster, además de que este compuesto no se detectó en el bioaceite del pericarpio del fruto.

El bioaceite en esta fracción contuvo una gama de compuestos fenólicos de bajo peso molecular, derivados de la descomposición de la lignina de la biomasa lignocelulósica durante el proceso de pirólisis. [51, 124].

Tabla 3.10. Composición química de la fracción hexánica del bioaceite de los residuos de *Jatropha Curcas*.

Compuesto	Tiempo de Retención (min)	Contenido (%)		
		Tegumento	Pericarpio	Tallo
2-metil-2-ciclopenteno-1-ona	4.36			0.39
Fenol	6.26		0.80	
2-Hidroxi-3-metil-2-ciclopenteno-1-ona	6.71		1.45	
2,3-dimetil-2-ciclopenteno-1-ona	6.89		1.59	
2-metil-fenol	7.49		1.85	
2-metoxi-fenol	7.88	5.65	21.81	15.51
3-etil-2-hidroxi-2-ciclopenteno-1-ona	8.34-8.35		1.57	2.42
2-metoxi-5-metilfenol	9.49		1.21	
2-metoxi-4-metil-fenol	9.59	4.35	9.39	2.74
2-hidroxi-3-propil-2-ciclopenteno-1-ona	9.78			1.12
4-etil-2-metoxi-fenol	10.87	4.14	8.27	2.10
2-metoxi-4-vinilfenol	11.32			1.00
2,6-dimetoxi-fenol	11.70-11.71	7.75	18.04	
3-Allil-6-metoxifenol	11.94		1.26	
2-metoxi-4-propil-fenol	12.11		0.80	
Ácido dodecanoico metil éster	14.22-14.23	8.78		2.11
2,6-dimetoxi-4-(2-propenil)-fenol	14.90		0.52	

---

Metil tetradecanoato	16.52	7.34	1.36
Ácido pentadecanoico, 14-metil- metil éster	18.59	4.43	
Ácido ftálico, 2-etilhexil isohexil éster	23.76-23.77	19.04	17.60

---

## CONCLUSIONES

Se determinó la composición de los residuos lignocelulósicos (pericarpio, tegumento y tallos) de la *Jatropha curcas*. El contenido de holocelulosa fue mayor en los tallos, mientras que el tegumento de la semilla tuvo el mayor contenido de lignina y el pericarpio del fruto tuvo casi un 50% de extraíbles con base a la biomasa seca. El contenido de cenizas fue mayor en el pericarpio del fruto asimismo fue menor en el tegumento de la semilla. En la descomposición térmica de los residuos, se observó que la  $TD_{max}$  dependió del tipo de residuo, en cuanto al tegumento de la semilla presentó la mayor  $TD_{max}$ , seguida por el tallo y por último el pericarpio del fruto. La composición de los residuos influye en la descomposición térmica de los mismos y en la distribución de los productos de la pirólisis (bioaceite, carbón y gas). Se obtuvo el mayor rendimiento de bioaceite ( $45.78 \pm 2.21$  %) en la pirólisis de los tallos mientras que en la pirólisis del tegumento de la semilla se tuvo el menor rendimiento ( $34.29 \pm 2.06$ ). El mayor rendimiento de carbón se obtuvo en la pirólisis del tegumento de la semilla, lo que se debe al mayor contenido de lignina. Los tiempos de residencia de la reacción de pirólisis no tuvieron una influencia significativa en el rendimiento de los productos. La temperatura y las condiciones de reacción fueron insuficientes para la conversión completa del carbón de los tallos y el tegumento de la semilla. Los gases incondensables presentaron la presencia de  $H_2$ ,  $CO_2$  y  $CH_4$  en la pirólisis de los tres residuos. El bioaceite obtenido es de color marrón oscuro con un pH ácido; 3.67 para el tegumento de la semilla, 4.29 para el tallo y 4.91 para el pericarpio del fruto y una viscosidad de 0.0013 en el tegumento, 0.0015 en el pericarpio y 0.0018 Pa·s en los tallos. En su composición química tiene una gran variedad de compuestos, los cuales se pueden clasificar en furanos, alcoholes, fenoles, cetonas, ácidos, derivados del benceno, azúcares y aldehídos. El compuesto que tuvo un mayor porcentaje en la composición del bioaceite fue el ácido 1,2-benzenodicarboxílico (2-etilhexil) mono éster (derivado de ésteres ftalato) y el ácido ftálico 2-etilhexil isohexil éster. Los fenoles estuvieron presentes en una diversidad de compuestos tales como los metoxifenoles.

## **PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES**

- Cuantificar y aislar los compuestos con mayor presencia en el bioaceite como el ácido 1,2-benzenodicarboxílico (2-etilhexil) mono éster y ácido aftálico 2-etilhexil-isohehexil éster ya que son compuestos con diversas aplicaciones dentro de la industria.
- Probar el uso de este bioaceite en calderas, turbinas de gas, hornos o en motores diésel para la generación de electricidad.
- Realizar un balance económico de todo el proceso de pirólisis para determinar la factibilidad de este proceso dentro del concepto de las biorrefinerías.
- Realizar un balance energético de todo el proceso de pirólisis para determinar el aporte energético de los productos de pirólisis.

## REFERENCIAS

1. Y. Tonbul, Pyrolysis of pistachio shell as a biomass, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 91, 641-647, 2008.
2. M. Martín; I. Grossmann, Energy optimization of hydrogen production from lignocellulosic biomass, *Computers & Chemical Engineering*, 35, 1798-1806, 2011.
3. S. M. Sen; C. A. Henao; A. J. B Raden; J. A. Dumesic; C. T. Maravelias, Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fuels: Process development and technoeconomic evaluation, *Chemical Engineering Science*, 67, 57-67, 2012.
4. R. C. Saxena; D. K. Adhikari; H. B. Goyal, Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, 167-178, 2009.
5. A. Demirbas, Fuel and combustion properties of bio-wastes, *Energy Sources*, 27, 451-462, 2005.
6. S. Kim; B. E. Dale, Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues, *Biomass and Bioenergy*, 26, 361-375, 2004.
7. F. Abnisa; D. W. M. A Wan; W. N. W. Husin; J. N. Sahu, Utilization possibilities of palm shell as a source of biomass energy in Malaysia by producing bio-oil in pyrolysis process, *Biomass and bioenergy*, 35, 1863-1872, 2011.
8. R. N. Singh; D. K. Vyas; N. S. L. Srivastava; M. Narra, SPRERI experience on holistic approach to utilize all parts of *Jatropha curcas* fruit for energy, *Renewable Energy*, 33, 1868-1873, 2008.
9. M. E. Sánchez; E. Lindao; D. Margaleff; O. Martínez; A. Morán, Pyrolysis of agricultural residues from rape and sunflowers: Production and characterization of bio-fuels and biochar soil management, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 85, 142-144, 2009.
10. N. C. O. Tapanes; D. A. G. Aranda; J. W. M. Carneiro; O. A. C. Antunes, Transesterification of *Jatropha curcas* oil glycerides: theoretical and experimental studies of biodiesel reaction, *Fuel*, 87, 2286-2295, 2008.

11. P. Mckendry, Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass, *Bioresource Technology*, 83, 37-46, 2002.
12. Y. F. Jan; N. Flemming, *Jatropha Manual*, Fuels from agriculture in comunal technology, 2, 31-32, 2010.
13. N. V. Gunaseelan, Biomass estimates characteristics, biochemical methane potential, kinetics and energy flow from *Jatropha curcas* on dry lands, *Biomass and Bioenergy*, 33, 589-596, 2009.
14. R. Staubmann; G. Foidl; N. Foidl; G. M. Gubitz; R. M. Lafferty; V. M. Arbizu; W. Steiner, Biogas production from *Jatropha Curcas* press cake, *Appl. Biochem. Biotech*, 63, 457-467, 1997.
15. D. K. Sharma; A. K. Pandey, Use of *Jatropha curcas* hull biomass for bioactive compost production, *Biomass Bioenergy*, 33, 159-162, 2009.
16. U. Fernandez; M. Costa, Potential of biomass residues for energy production and utilization in a region of Portugal, *Biomasa y Bioenergía*, 34, 661-666, 2010.
17. M. Balat; E. Kirtay; H. Balat, Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals, *Energy Conversion and Management*, 50, 3147–3157, 2009.
18. J. Yanik; C. Kornmayer; M. Saglam; M. Yüksel, Fast pyrolysis of agricultural wastes: Characterization of pyrolysis products, *Fuel Processing Technology*, 88, 942-947, 2007.
19. A. A. Zabaniotou; E. K. Kantarelis; D. C. Theodoropoulos, Sunflower shells utilization for energetic purposes in an integrated approach of energy crops: Laboratory study pyrolysis and kinetics, *Bioresource Technology*, 99, 3174–3181, 2008.
20. A. Pattiya, Bio-oil production via fast pyrolysis of biomass residues from cassava plants in a fluidised-bed reactor, *Bioresource Technology*, 20, 1959–1967, 2011.
21. X. Gang; N. Ming-jiang; H. He; C. Yong; X. Rui; Z. Zhao-ping; C. Ke-fa1, Fluidized-bed pyrolysis of waste bamboo, *Univ. Sci. A*, 8, 1495-1499, 2007
22. L. Aguiar; L. M. García; F. Marques; B. A. Ramos; J. Arauzo; A. Gonzalo, Rendimiento de los productos del proceso de pirólisis en lecho fijo de los residuos

- de naranja del proceso de obtención de jugos concentrados en la provincia de Pinar del Río, Cuba, *Revista de ingeniería mecánica*, 12, 67-74, 2009.
23. G. Tchobanoglous; F. Kreith; M. E. Williams, *Handbook of solid waste management*. McGraw-Hill Professional, New York, 2002, 121-127.
  24. L. S. Oliveira; A. S. Franca, From solid bio-wastes to liquid biofuels, *Energy Sources*, 11, 1-29, 2009.
  25. I. Demirbas; A. Demirbas, Importance of rural bioenergy for developing countries, *Energy Convers Manage*, 48, 2386-2398, 2007.
  26. M. Balat, Gasification of Biomass to Produce Gaseous Products, *Energy Sources*, 31, 516-526, 2009.
  27. A. Demirbas, Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals, *Energy Convers Manage*, 42, 1357-78, 2001.
  28. D. Mohan; C. U. Pittman; P. H. Steele, Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review, 20, 848-889, 2006.
  29. M. E. Rubin, Genomics of cellulosic biofuels, *Nature*, 841-845, 2008.
  30. G. W. Huber; S. Iborra; A. Corma, Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts and engineering, *Chem Rev.*, 106, 4044-4098, 2006.
  31. J. M. O. Scurlock; D. C. Dayton; B. Hames, Bamboo: an overlooked biomass resource, *Biomass Bioenergy*, 19, 229-244, 2000.
  32. A. Demirbas, Combustion characteristics of different biomass fuels, *Energy Combust Sci.*, 30, 219-230, 2004.
  33. K. Raveendran; A. Ganesh; K. C. Khilar, Influence of mineral matter on biomass, *Fuel*, 74, 1812-1822, 1995.
  34. V. Sricharoenchaikul; D. Atong, Thermal decomposition study on *Jatropha curcas L.* waste using TGA and fixed bed reactor, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 85, 155-162, 2009.
  35. R. S. Vembanur; N. S. Lakshmi; K. Muthukumar; An overview of enzymatic production of biodiesel, *Bioresource Technology*, 99, 3975-3981, 2007.
  36. W. Vermerris, *Genetic Improvement of Bioenergy Crops*, University of Florida Gainesville, FL, USA, 2008, 106-129.

37. M. Balat; H. Balat, Recent trends in global production and utilization of bio ethanol fuel, *Applied Energy*, 86, 2273-2282, 2009.
38. H. Lennholm; G. Henriksson, In *Fiber and Polymer Technology*, I. I. Ku, ed.; Ljungberg Textbook Pulp and Paper Chemistry and Technology, 2007, 32-67.
39. J. A. García Hortal, *Fibras Papeleras*. Universidad Politécnica de Cataluña (UPC), Barcelona, 2007, 240-242.
40. A. Demirbas, Progress and recent trends in biofuels, *Progress in Energy and Combustion Science*, 33, 1-18, 2007.
41. J. Bidlack; M. Malonge; R. Benson, Molecular structure and component integration of secondary cell walls in plants. *Academy of Science*. 72, 51-56, 1992.
42. A. A. Demirbas, Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 157, 220–229, 2008.
43. D. Feldman; D. Banu; A. Natansohn; J. Wang, Structure-properties relations of thermally cured epoxy-lignin polyblends, *J App Polym Sci.*, 42, 1537–1550, 1991.
44. D. Fengel; G. Wegner, *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter de Gruyter: Berlin, New York Ch., 65, 167-175, 1984.
45. H. H. Nimz; J. Tappi, Partial structure of a hardwood lignin molecule from European beech (*Fagus sylvatica*), *Bioresource Technology*, 56, 124, 1973.
46. V. V. Stanislav; D. Baxter; K. L. Andersen; J. T. Morgan, An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass, *Fuel*, 94, 1-33, 2012.
47. R. Fahmi; A. V. Bridgwater; L. I. Darvell; J. M. Jones; N. Yates; S. Thain; I. S. Donnison, The effect of alkali metals on combustion and pyrolysis of *Lolium* and *Festuca* grasses, switchgrass and willow, *Fuel*, 86, 1560-1569, 2007.
48. R. P. Wei-Ping; P. Geoffrey, Influence of metal ions on volatile products of pyrolysis of wood, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 16, 117-126, 1989.
49. J. W. Rowe; A. H. Conner, *Extractives in eastern hardwoods a review*, Forest Service, U. S. Department of Agriculture, Madison, Wisconsin, 1979, 1-9.
50. A. Gutiérrez; J. C. del Río, Gas chromatography-mass spectrometry

- demonstration of steryl glycosides in eucalypt wood, kraft pulp and process liquids, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 15, 2515-2520, 2001.
51. B. Kamm; M. Kamm; T. Schmidt; F. Hirth; M. Schulze, In *Biorefineries: Industrial Processes and Products*, P. R. Kamm, Gruber, M. Kamm, ed.; Wiley–VCH, Weinheim, Germany, 2005; Vol. 2, 97.
  52. J. H. Clark; F. E. I. Deswarte, The biorefinery concept-an integrated approach, J. Clark, F. Deswarte, Ed.; *Green chemistry Centre of Excellence*, University of York, 2008; Vol. 1, 1-18.
  53. H. B. Goyal; S. Diptendu; R. C. Saxena, Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12, 504–517, 2008.
  54. K. Othmer, *Encyclopedia of chemical technology*, J. Wiley and Sons, Ed.; Nueva York, 1980; Vol. 11, 347-360.
  55. A. Demirbas, Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass, *Energy Conversion and Management*, 41, 633-646, 2000.
  56. A. V. Bridgwater, Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass, *Chem. Eng. J.* 91, 87–102, 2003.
  57. M. G. Perez; A. Chaala; C. Roy, Vacuum pyrolysis of sugarcane bagasse, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 65, 111–136, 2002
  58. L. P. White; L. G. Plasket, *Biomass as fuel*. Academic Press, New York, 1981.
  59. T. P. H. Nevell; S. Zeronian, *Cellulose Chemistry and its applications*. 268-286, 1985.
  60. A. N. Kislitsyn; Z. H. Khim, *Prikl. Leningrad.* 44, 2587, 1971.
  61. F. Shafizadeh; Y. Sekiguchi, Development of aromaticity in cellulosic chars, *Carbón*, 21, 511-516, 1983.
  62. D. K. Shen; S. Gu; K. H. Luo; S. R. Wang; M. X. Fang, The pyrolytic degradation of wood-derived lignin from pulping process, *Bioresource Technology*, 101, 6136-6146, 2010.
  63. P. Yunyun; W. Shubin, The structural and thermal characteristics of wheat straw hemicellulose, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 88, 134-139, 2010.

64. Lv Gao-jin; W. Shu-bin; L. Rui, Characteristics of corn stalk hemicellulose pyrolysis in a tubular reactor, *Bioresources*, 5, 2051-2062, 2010.
65. J. J. M. Órfão; F. J. A. Antunes; J. L. Figueiredo, Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials-three independent reactions model, *Fuel*, 78, 349-358, 1999.
66. G. R. Ponder; G. N. Richards, Thermal synthesis and pyrolysis of a xylan, *Carbohydrate Research*, 30, 143-155, 1991.
67. A. V. Bridgwater; G. V. C. Peacocke, Fast pyrolysis process for biomass, *Renew Sustain Energy Rev*, 4, 1-73, 2000.
68. D. Domburg; G. Rossinakaya; V. Sergeeva, Thermal Analysis, *Fuel*, 2, 211, 1974.
69. A. I. Afifi; J. P. Hindermann; E. Chornet; R. P. Overend, The cleavage of the aryl-O-CH<sub>3</sub> bond using anisole as a model compound, *Fuel*, 68, 498-504, 1989.
70. A. I. Afifi; J. P. Hindermann; E. Chornet; R. P. Overend, 51, 333, 1997.
71. A. J. Caballero; J. A. Conesa; R. Font; A. Marcilla, Pyrolysis kinetics of almond shells and olive stones considering their organic fractions, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 42, 159-175, 1997.
72. J. Rodrigues; J. Graça; H. Pereira, Influence of tree eccentric growth on syringyl/guaiacyl ratio in *Eucalyptus globulus* wood lignin assessed by analytical pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 58-59, 481-489, 2001.
73. R. Alén; E. Kuoppala; P. Oesch, Formation of the main degradation compound groups from wood and its components during pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 36, 137-148, 1996.
74. R. Wittkowski; J. Ruther; H. Drinda; F. Rafiei-Taghanaki, Flavor Precursors: Thermal and Enzymatic Conversions. G. R. Teranishi, M. Takeoka, R. Guntert, Ed.; ACS Symposium, Washington DC, 1992, 232-243,
75. F. P. Petrocelli; M. T. Klein, Simulation of Kraft Lignin Pyrolysis in *Fundamentals of Thermochemical, Biomass Conversion*. 257-273, 1985.
76. M. F. Nonier; C. Absalon; P. Soulié; E. Fouquet, Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry *Quercus* sp. wood: Application to the structural elucidation of macromolecules and aromatic profiles of different

- species, 75, 181-193, 2006.
77. R. Brežný; I. Šurina; M. H. Košík, Thermofractography and Thermal Analysis of  $\beta$ -O-4 Model Compounds. Low Temperature Thermolysis of Lignins II, 38, 19, 1984.
  78. M. T. Klein; P. Virk, Model Pathways in Lignin Thermolysis. Energy Laboratory, Report No. MIT-EL 81-005, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA. 1981.
  79. H. Kawamoto; M. Ryoritani; S. Saka, Different pyrolytic cleavage mechanisms of  $\beta$ -ether bond depending on the side-chain structure of lignin dimers, J. Anal. Appl. Pyrol., 81, 88-94, 2008.
  80. J. N. Murwanashyaka; H. Pakdel; C. Roy, Step-wise and one-step vacuum pyrolysis of birch-derived biomass to monitor the evolution of phenols, J. Anal. Appl. Pyrol. 60, 219-231, 2001.
  81. F. Taner; A. Eratik; I. Ardic, Fuel Process. Technol, 86, 407, 2004.
  82. K. Sipilä; E. Kuoppala; L. Fagernäs; A. Oasmaa, Characterization of Biomass based Flash Pyrolysis Oils, Biomass Bioenerg., 14, 103-113, 1998.
  83. D. Meier; O. Faix, State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials-a review, Biores. Technol., 68, 71-77, 1999.
  84. F. Shafizadeh; P. S. Chin, Wood Technology, I. S. Goldstein, ed.; ACS Symposium, Washington DC, Vol. 43, 1977.
  85. T. Fisher; M. Hajaligol; B. Waymack; D. Kellogg, Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials, J. Anal. Appl. Pyrol., 62, 331, 2002.
  86. C. Linnaeus, Species plantarum. In: *Jatropha. Impensis Laurentii Salvii*, Stockholm. 1006-1007, 1753.
  87. G. P. Kumar; S. K. Yadav; P. R. Thawale; S. K. Singh; A. A. Juwarkar, Growth of *Jatropha curcas* on heavy metal contaminated soil amended with industrial wastes and Azotobacteria greenhouse study, Bioresour. Technol., 99, 2078-2082, 2008.
  88. H. J. Martinez; A. A. L. Martinez; H. Makkar; G. Francis; K. Becker, Agroclimatic Conditions, Chemical and Nutritional Characterization of Different Provenances of *Jatropha Curcas L.* from Mexico, European Journal of Scientific

- Research, 39, 396-407, 2010.
89. D. Lestari, Non-food applications of *Jatropha* proteins. 12-15, 2012.
  90. K. Openshaw, A review of *Jatropha curcas*: an oil plant of unfulfilled promise, *Biomass Bioenerg*, 19, 1-15, 2000.
  91. D. Xin-hui; C. Srinivasakannan; P. Jin-hui; L. Zhang; Z. Zhang, Comparison of activated carbon prepared from *Jatropha* hull by conventional heating and microwave heating, *Biomass and bioenergy*, 35, 3920-3926, 2011.
  92. V. P. Chandra; K. Singh; J. S. Singh; A. Kumar; B. Singh; R. P. Singh, *Jatropha curcas*: A potential biofuel plant for sustainable environmental Development, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 2870-2883, 2012.
  93. N. Contran; L. Chessa; M. Lubino; B. Davide; P. P. Roggero; G. Enne, State-of-the-art of the *Jatropha curcas* productive chain: From sowing to biodiesel and by-products, *Industrial Crops and Products*, 42, 202–215, 2013.
  94. J. Heller, *Physic Nut. Jatropha curcas L.* Promoting the Conservation and use of Underutilized and Neglected Crops. International Plant Genetic Resources Institute, Rome, 1996, 10-15.
  95. G. Singh; S. P. Seetharaman; S. N. Chockshi, A study into the production and marketing of *Jatropha curcas*. Ahmedabad: Centre for Management in Agriculture. Indian Institute of Management, 1996.
  96. W. Zanxin; L. Ying; L. Siguang, Producing Biodiesel from *Jatropha curcas L.* in Yunnan, China: Lifecycle Environmental, Economic and Energy Performance, 1-53, 2010.
  97. D. A. Z. Wever; H. J. Heeres; A. A. Broekhuis, Characterization of Physic nut (*Jatropha curcas L.*) shells, *Biomass and bioenergy*, 37, 177-187, 2012.
  98. D. K., Vyas; R. N. Singh, Feasibility study of *Jatropha* seed husk as an open core gasifier feedstock, *Renewable Energy*, 32, 512–517, 2007.
  99. C. Namasivayam; D. Sangeetha; R. Gunasekaran, Removal of anions, heavy metals, organics and dyes from water by adsorption onto a new activated carbon from *Jatropha* husk, an agro-industrial solid waste, *Trans I Chem. E, Part B, Process Saf Environ Prot.*, 85, 181-184, 2007.

100. V. Sricharoenchaikul; C. Pechyen; D. Aht-ong; D. Atong, Preparation and Characterization of Activated Carbon from the Pyrolysis of Physic Nut (*Jatropha curcas* L.) Waste, American Chemical Society. 2008.
101. R. Manurung; D. A. Z. Wever; J. Wildschut; R. H. Venderbosch; H. Hidayat; J. E. G. Dam van; E. J. Leijenhurst; A. A. Broekhuis; H. J. Heeres, Valorisation of *Jatropha curcas* L. plant parts: Nut shell conversion to fast pyrolysis oil, Food and bioproducts processing, 87, 187-196, 2009.
102. K. Murataa; Y. Liua; M. Inabaa; I. Takaharaa, Catalytic fast pyrolysis of *Jatropha* wastes, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 94, 75–82, 2012.
103. B. L. Littlefield, Characterization of Pecan Shells for Value-added Applications. Auburn, Alabama, 60-61, 2010.
104. G. Vázquez; E. Fontenla; J. Santos; M. S. Freire; J. González-Álvarez; G. Antorrena, Antioxidant activity and phenolic content of chestnut (*Castanea sativa*) shell and eucalyptus (*Eucalyptus globulus*) bark extracts, Industrial crops and products, 28, 279–285, 2008.
105. F. Saura-Calixto; J. Caiellas; A. Garcia-Raso, Gas Chromatographic Analysis of Sugars and Sugar-Alcohols in the Mesocarp, Endocarp, and Kernel of Almond Fruit, J. Agric. Food Chem., 32, 1018-1020, 1984.
106. A. Hossein; H. Hossein, Studying the Effects of Elements on Early Splitting of Pistachio Nuts and the Effects of Phenolic Compounds on Aflatoxin Control, American-Eurasian, J. Agric. & Environ. Sci., 4, 131-137, 2008.
107. R. Kataki; D. Konwer, Fuel wood characteristics of some indigenous woody 2062 species of north-east India, Biomass Bioenergy, 20, 17–23, 2001.
108. H. Takashi; H. Kawamoto; S Saka, Influence of inorganic matter on wood pyrolysis at gasification temperature, J Wood Sci., 53, 351-357, 2007.
109. V. Sricharoenchaikul; A. Duangduen, Thermal decomposition study on *Jatropha curcas* L. waste using TGA and fixed bed reactor, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 155-162, 2009
110. J. A. Caballero; R. Font; A. Marcilla; J. A. Conesa, New kinetic model for thermal decomposition of heterogeneous materials, Industrial and Engineering Chemistry

- Research, 34, 806-812, 1995.
111. G. Xiu-juan; W. Shu-rong; W. Kai-ge; L. Qian; L. Zhong-yang. Influence of extractives on mechanism of biomass Pyrolysis, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 38, 42-46, 2010.
  112. W. C. M. Kwapinski; P. Byrne; E. P. Kryachko; C. Wolfram; J. J. Adley; E. H. Leahy; M. H. B. H. Novotny, *Biochar from Biomass and Waste, Waste Biomass*, 1, 177–189, 2010.
  113. E. Apaydin-Varol; E. Pütün; A. E. Pütün, *Slow pyrolysis of pistachio shell, Fuel*, 86, 1892-1899, 2007.
  114. W. Tongpoothorn; M. Sriuttha; P. Homchan; S. Chanthai; C. Ruanguiriyachai, *Preparation of activated carbon derived from Jatropha curcas fruit shell by simple thermo-chemical activation and characterization of their physico-chemical properties*, 335, 2011.
  115. A. M. Puziy; O. I. Poddubnaya; A. Martinez-Alonso; F. Suarez-Garcia; J. M. D. Tascon, *Synthetic carbons activated with phosphoric acid I. Surface chemistry and ion binding properties*, *Carbon*, 30, 1493-1505, 2002a.
  116. A. M. Puziy; O. I. Poddubnaya; A. Martinez-Alonso; F. Suarez-García, J. M. D. Tascon, *Synthetic carbons activated with phosphoric acid I, Surface chemistry and ion binding properties*, 40, 1507-1519, 2002b.
  117. A. L. Ahmad; M. M. Loh; J. A. Aziz, *Preparation and characterization of activated carbon from oil palm wood and its evaluation on methylene blue adsorption, Dyes Pigments*, 75, 263-272, 2007.
  118. X. Cao; W. Harris, *Properties of dairy–manure–derived biochar pertinent to its potential use in remediation, Bioresour. Technol.*, 101, 5222–5228, 2010.
  119. O. Taek–Keun; C. BongSu; S. Yoshiyuki; C. Jiro, *Characterization of Biochar Derived from Three Types of Biomass, J. Fac. Agr., Kyushu Univ.* 57, 61–66, 2012.
  120. H. Yang; R. Yan; H. Chen; D. H. Lee, *Pyrolysis of palm oil wastes for enhanced production of hydrogen rich gases, Fuel Processing Technology*, 87, 935–942, 2005.

121. T. Tzanetakis; N. Ashgriz; D. F. James; M. J. Thomson, *Liquid fuel properties of a hardwood-derived bio-oil fraction*, *Energy Fuel*, 22, 2725-2733, 2008.
122. F. Zeng; L. Wujun; H. Jiang; Han-Qing Yu; R. J. Zeng; Q. Guo, Separation of phthalate esters from bio-oil derived from rice husk by a basification–acidification process and column chromatography, *Bioresource Technology*, 102, 1982-1987, 2011.
123. M. Garcia-Perez; A. Chaala; H. Pakdel; D. Kretschmer; C. Roy, Characterization of bio-oils in chemical families, *Biomass and Bioenergy*, 31, 222-224, 2006.
124. A. Effendi; H. Gerhauser; A. V. Bridgwater, Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass: a review, *Renew Sust. Energy Rev.*, 12, 2092-2116, 2008.

## ANEXOS

### Anexo 1

ANOVA para los valores de la composición química de los residuos de *Jatropha curcas*.

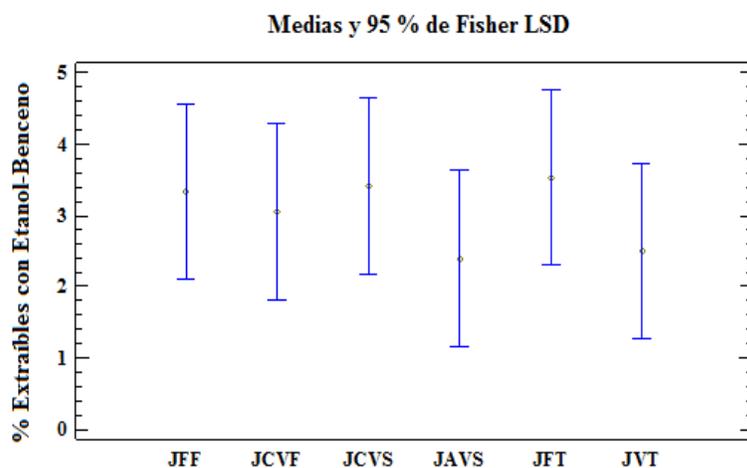


Figura 1. Gráfico de medias para los extraíbles con etanol-benceno

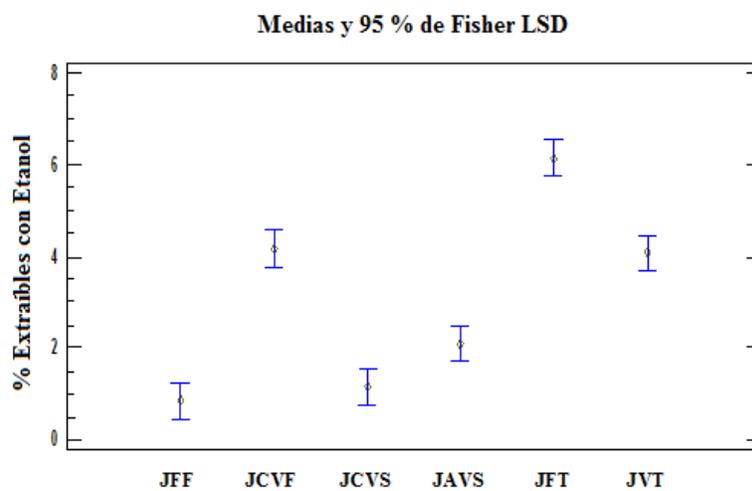


Figura 2. Gráfico de medias para los extraíbles con etanol

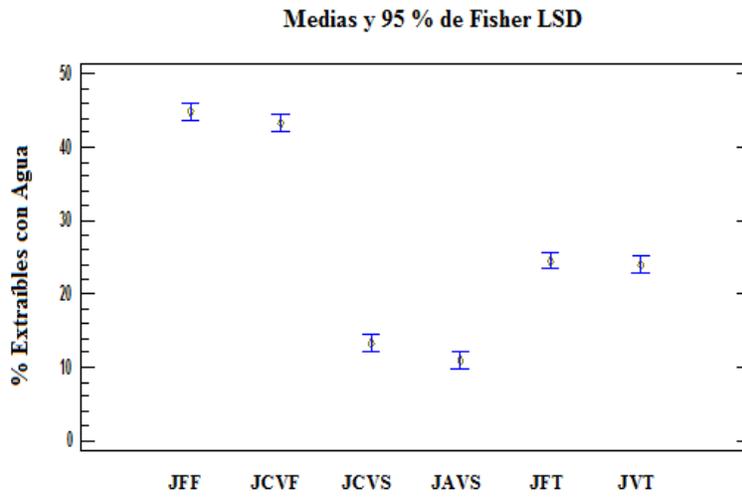


Figura 3. Gráfico de medias para los extraíbles con agua

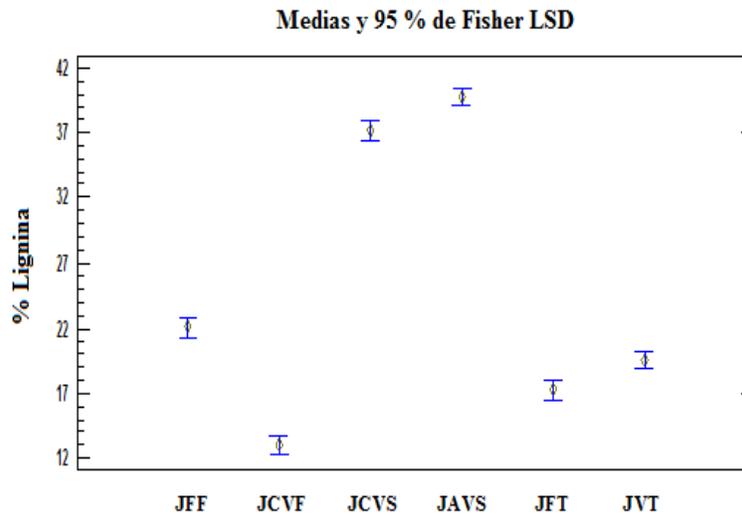


Figura 4. Gráfico de medias para la lignina

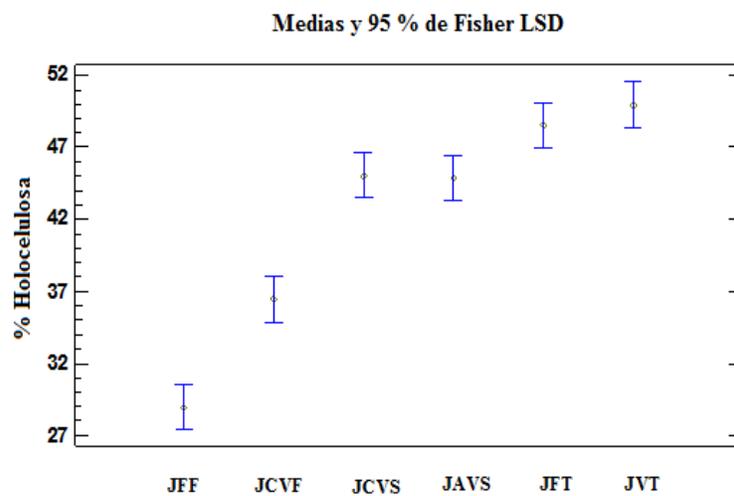


Figura 5. Gráfico de medias para la holocelulosa

## Anexo 2

Prueba t para medias de dos muestras emparejadas de los productos de pirólisis a dos tiempos de residencia.

Sí el estadístico  $t <$  valor crítico de t, no hay diferencia significativa.

Tabla 1. Prueba de t para dos medias emparejadas de JFF del bioaceite

	JFF-60	JFF-40
Media	41.868	41.150
Varianza	2.971	0.428
Observaciones	3	3
Coefficiente de correlación de Pearson	-0.734	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	2	
Estadístico t	0.552	
P(T<=t) una cola	0.318	
Valor crítico de t (una cola)	2.919	
P(T<=t) dos colas	0.636	
Valor crítico de t (dos colas)	4.302	

Tabla 2. Prueba de t para dos medias emparejadas de JCVF del bioaceite

	JCVF-60	JCVF-40
Media	40.622	40.069
Varianza	1.792	3.868
Observaciones	2	2
Coefficiente de correlación de Pearson	1	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	1	
Estadístico t	1.245	
P(T<=t) una cola	0.215	
Valor crítico de t (una cola)	6.313	
P(T<=t) dos colas	0.430	
Valor crítico de t (dos colas)	12.706	

Tabla 3. Prueba de t para dos medias emparejadas de JCVS del bioaceite

	JCVS-60	JCVS-40
Media	33.257	36.977

Varianza	2.122	5.765
Observaciones	2	2
Coeficiente de correlación de Pearson	1	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	1	
Estadístico t	-5.570	
P(T<=t) una cola	0.056	
Valor crítico de t (una cola)	6.313	
P(T<=t) dos colas	0.113	
Valor crítico de t (dos colas)	12.706	

Tabla 4. Prueba de t para dos medias emparejadas de JAVS del bioaceite

	JAVS-60	JAVS-40
Media	40.733	40.363
Varianza	2.710	0.192
Observaciones	2	2
Coeficiente de correlación de Pearson	-1	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	1	
Estadístico t	0.250	
P(T<=t) una cola	0.421	
Valor crítico de t (una cola)	6.313	
P(T<=t) dos colas	0.843	
Valor crítico de t (dos colas)	12.706	

Tabla 5. Prueba de t para dos medias emparejadas de JFT del bioaceite

	JFT-60	JFT-40
Media	40.6	40.857
Varianza	10.067	1.913
Observaciones	2	2
Coeficiente de correlación de Pearson	-1	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	1	
Estadístico t	-0.079	
P(T<=t) una cola	0.474	
Valor crítico de t (una cola)	6.313	
P(T<=t) dos colas	0.949	
Valor crítico de t (dos colas)	12.706	

Tabla 6. Prueba de t para dos medias emparejadas de JVT del bioaceite

	JVT-60	JVT-40
Media	45.629	45.783
Varianza	0.968	9.807
Observaciones	2	2
Coefficiente de correlación de Pearson	1	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	1	
Estadístico t	-0.101	
P(T<=t) una cola	0.467	
Valor crítico de t (una cola)	6.313	
P(T<=t) dos colas	0.935	
Valor crítico de t (dos colas)	12.706	

Tabla 7. Prueba de t para dos medias emparejadas de JFF del carbón

	JFF-60	JFF-40
Media	43.146	43.136
Varianza	7.371	1.9750
Observaciones	3	3
Coefficiente de correlación de Pearson	-0.568	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	2	
Estadístico t	0.004	
P(T<=t) una cola	0.498	
Valor crítico de t (una cola)	2.919	
P(T<=t) dos colas	0.996	
Valor crítico de t (dos colas)	4.302	

Tabla 8. Prueba de t para dos medias emparejadas de JCVF del carbón

	JCVF-60	JCVF-40
Media	40.831	39.082
Varianza	0.310	1.696
Observaciones	3	3
Coefficiente de correlación de Pearson	-0.564	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	2	
Estadístico t	1.802	
P(T<=t) una cola	0.106	

Valor crítico de t (una cola)	2.919
P(T<=t) dos colas	0.213
Valor crítico de t (dos colas)	4.302

Tabla 9. Prueba de t para dos medias emparejadas de JCVS del carbón

	JCVS-60	JCVS-40
Media	43.250	43.088
Varianza	15.978	26.442
Observaciones	3	3
Coefficiente de correlación de Pearson	-0.249	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	2	
Estadístico t	0.038	
P(T<=t) una cola	0.486	
Valor crítico de t (una cola)	2.919	
P(T<=t) dos colas	0.972	
Valor crítico de t (dos colas)	4.302	

Tabla 10. Prueba de t para dos medias emparejadas de JAVS del carbón

	JAVS-60	JAVS-40
Media	38.818	38.554
Varianza	3.725	3.382
Observaciones	3	3
Coefficiente de correlación de Pearson	0.433	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	2	
Estadístico t	0.228	
P(T<=t) una cola	0.420	
Valor crítico de t (una cola)	2.919	
P(T<=t) dos colas	0.840	
Valor crítico de t (dos colas)	4.302	

Tabla 11. Prueba de t para dos medias emparejadas de JFT del carbón

	JFT-60	JFT-40
Media	36.079	34.556
Varianza	13.399	0.147
Observaciones	3	3

Coeficiente de correlación de Pearson	0.283
Diferencia hipotética de las medias	0
Grados de libertad	2
Estadístico t	0.738
P(T<=t) una cola	0.268
Valor crítico de t (una cola)	2.919
P(T<=t) dos colas	0.537
Valor crítico de t (dos colas)	4.302

Tabla 12. Prueba de t para dos medias emparejadas de JVT del carbón

	JVT-60	JVT-40
Media	45.629	45.783
Varianza	0.484	4.903
Observaciones	3	3
Coeficiente de correlación de Pearson	0.999	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	2	
Estadístico t	-0.176	
P(T<=t) una cola	0.438	
Valor crítico de t (una cola)	2.919	
P(T<=t) dos colas	0.876	
Valor crítico de t (dos colas)	4.302	

Tabla 13. Prueba de t para dos medias emparejadas de JFF de los gases

	JFF-60	JFF-40
Media	14.985	15.712
Varianza	5.732	1.170
Observaciones	3	3
Coeficiente de correlación de Pearson	-0.383	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	2	
Estadístico t	-0.422	
P(T<=t) una cola	0.356	
Valor crítico de t (una cola)	2.919	
P(T<=t) dos colas	0.713	
Valor crítico de t (dos colas)	4.302	

Tabla 14. Prueba de t para dos medias emparejadas de JCVF de los gases

	JCVF-60	JCVF-40
Media	18.862	20.794
Varianza	4.204	0.708
Observaciones	3	3
Coefficiente de correlación de Pearson	-0.175	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	2	
Estadístico t	-1.424	
P(T<=t) una cola	0.145	
Valor crítico de t (una cola)	2.919	
P(T<=t) dos colas	0.290	
Valor crítico de t (dos colas)	4.302	

Tabla 15. Prueba de t para dos medias emparejadas de JCVS de los gases

	JCVS-60	JCVS-40
Media	22.461	21.517
Varianza	3.752	4.627
Observaciones	3	3
Coefficiente de correlación de Pearson	0.112	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	2	
Estadístico t	0.599	
P(T<=t) una cola	0.304	
Valor crítico de t (una cola)	2.919	
P(T<=t) dos colas	0.609	
Valor crítico de t (dos colas)	4.302	

Tabla 16. Prueba de t para dos medias emparejadas de JAVS de los gases

	JAVS-60	JAVS-40
Media	21.143	21.162
Varianza	12.091	2.493
Observaciones	3	3
Coefficiente de correlación de Pearson	0.734	
Diferencia hipotética de las medias	0	

Grados de libertad	2
Estadístico t	-0.012
P(T<=t) una cola	0.495
Valor crítico de t (una cola)	2.919
P(T<=t) dos colas	0.99
Valor crítico de t (dos colas)	4.302

Tabla 17. Prueba de t para dos medias emparejadas de JFT de los gases

	JFT-60	JFT-40
Media	23.319	24.682
Varianza	2.003	1.222
Observaciones	3	3
Coefficiente de correlación de Pearson	0.983	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	2	
Estadístico t	-6.122	
P(T<=t) una cola	0.012	
Valor crítico de t (una cola)	2.919	
P(T<=t) dos colas	0.025	
Valor crítico de t (dos colas)	4.302	

Tabla 18. Prueba de t para dos medias emparejadas de JVT de los gases

	JVT-60	JVT-40
Media	21.282	20.369
Varianza	0.066	7.770
Observaciones	3	3
Coefficiente de correlación de Pearson	-0.219	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	2	
Estadístico t	0.554	
P(T<=t) una cola	0.317	
Valor crítico de t (una cola)	2.919	
P(T<=t) dos colas	0.635	
Valor crítico de t (dos colas)	4.302	

### Anexo 3

ANOVA para los valores de la composición química de los residuos de *Jatropha curcas*.

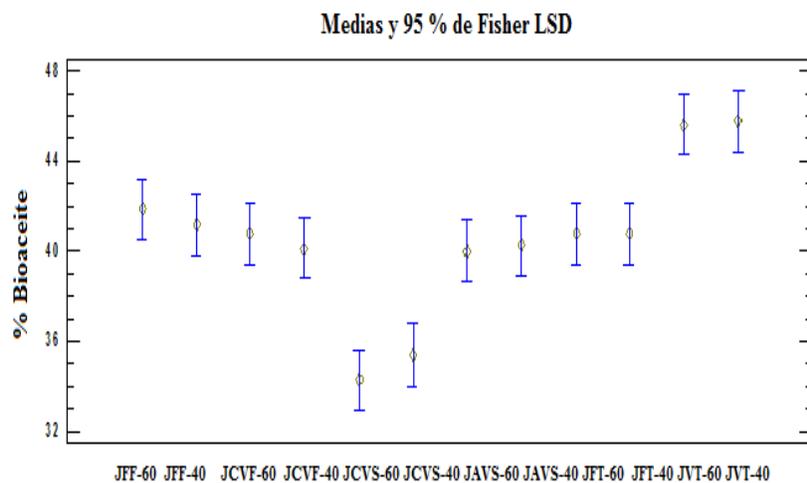


Figura 6. Gráfico de medias para el bioaceite

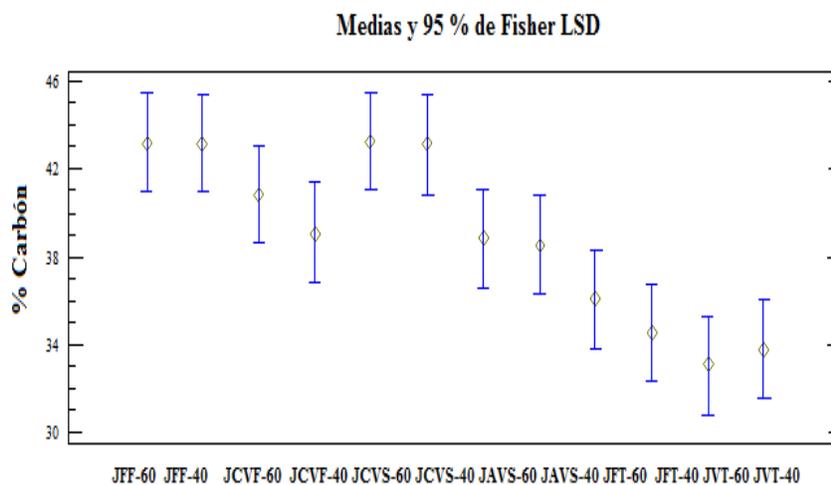


Figura 7. Gráfico de medias para el carbón

Medias y 95 % de Fisher LSD

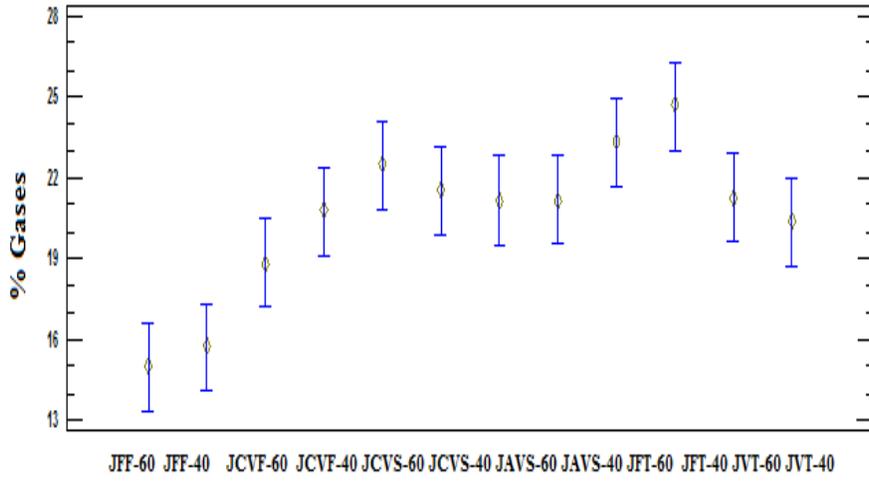


Figura 8. Gráfico de medias para el carbón

#### Anexo 4

Cromatogramas de las fracciones hexánicas y con acetato de etilo de los bioaceites obtenidos de la pirólisis de los residuos de *Jatropha curcas*.

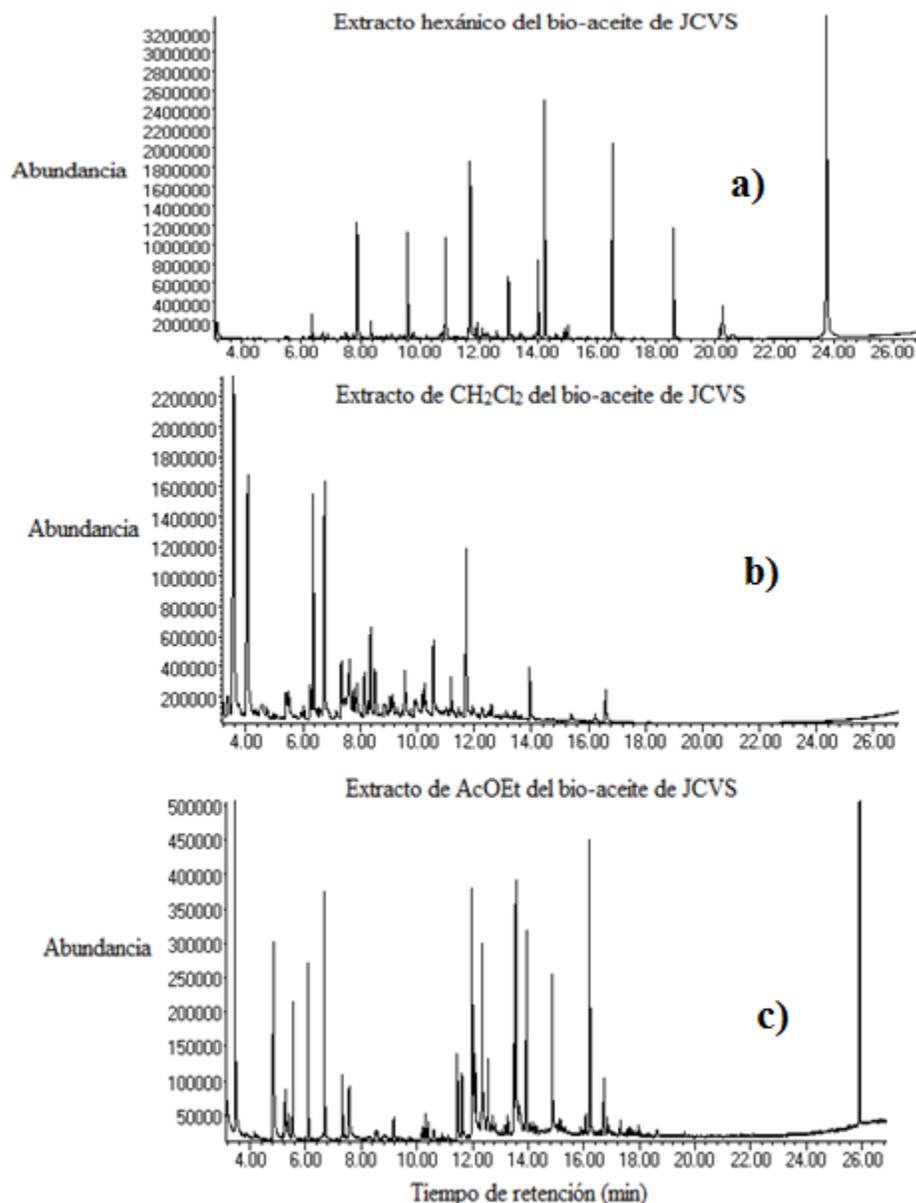


Figura 9. Cromatograma de Gases-Masas del bioaceite obtenido de la pirólisis del tegumento de la semilla de *Jatropha Curcas*. a) Fracción hexánica, b) fracción de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y c) fracción de AcOEt.

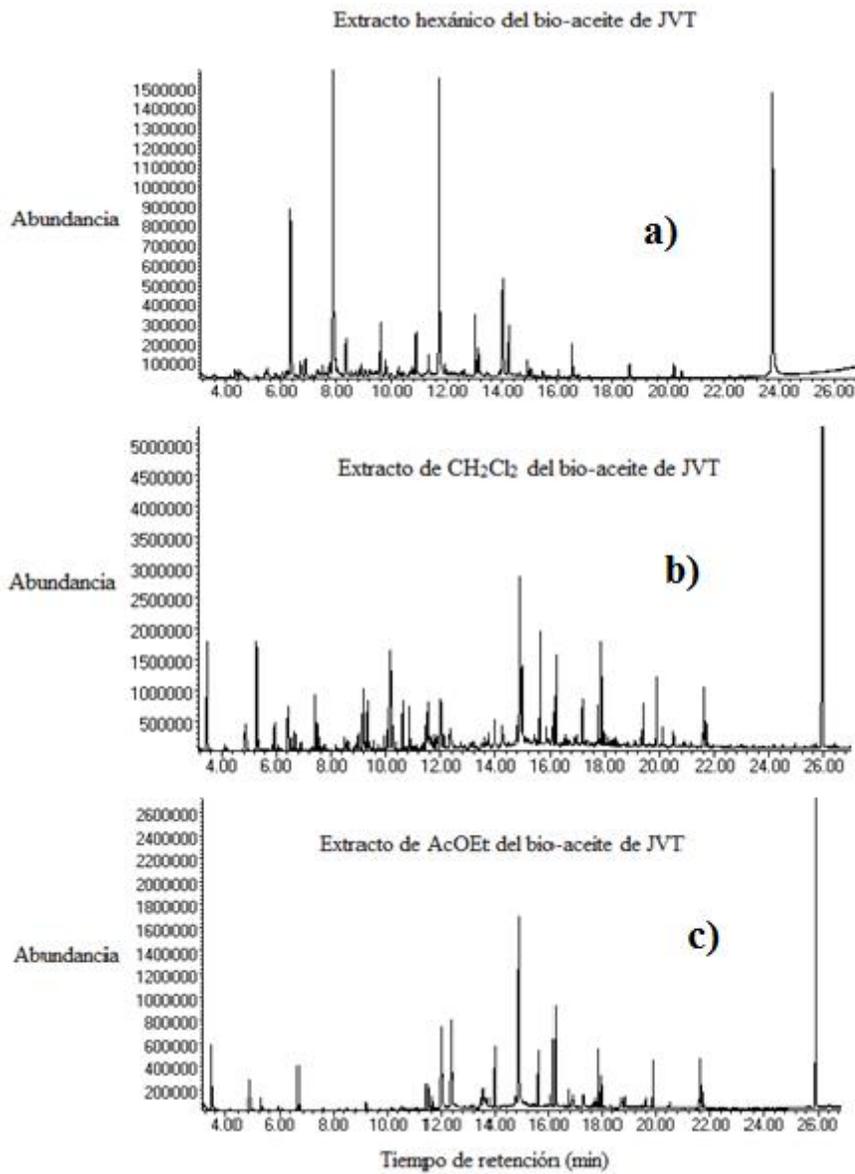


Figura 10. Cromatograma de Gases-Masas del bioaceite obtenido de la pirólisis de los tallos de *Jatropha Curcas*. a) Fracción hexánica, b) fracción de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y c) fracción de AcOEt.

## Anexo 5

### Mecanismo de formación de éster de ftalato.

Los radicales de benceno (Radical 1) que son producidos a partir de la descomposición de la lignina reaccionan con el dióxido de carbono, el cual es un producto común en la pirólisis de la biomasa, formando el radical 2. Este radical reacciona con los radicales alquilo que también son comunes en la pirólisis, formando un compuesto 3, los átomos de carbono en las dos posiciones orto son deficientes de electrones y tienen una débil afinidad a átomos de hidrogeno que otros átomos de carbono del anillo de benceno. Así, los átomos de hidrogeno en las dos posiciones orto son más susceptibles de dejar formar un orto radical (radical 4) y finalmente producir el éster de ftalato [122].

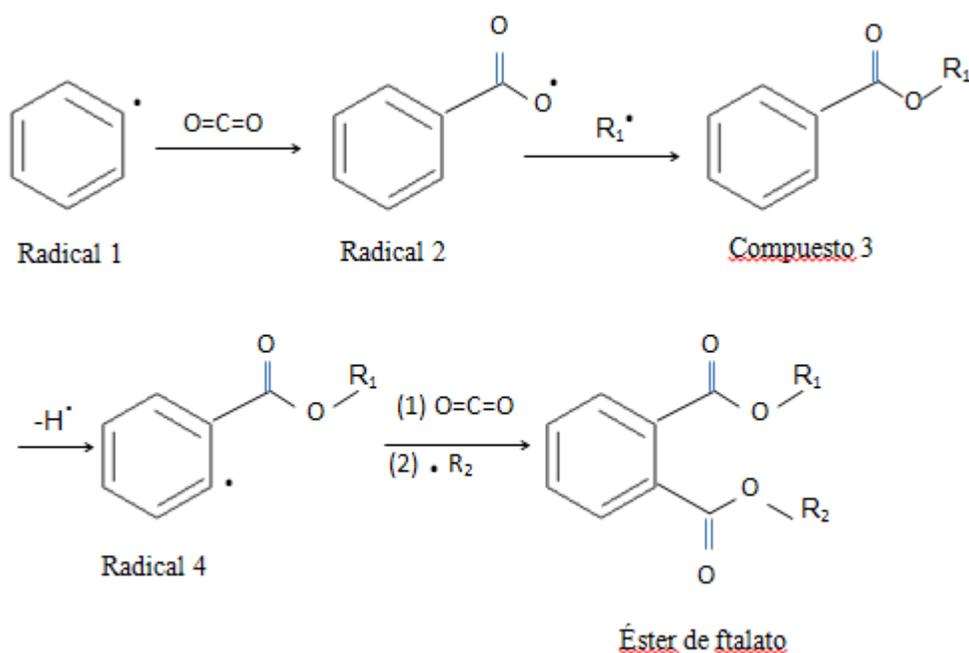


Figura 11. Mecanismo de formación de ester de ftalato