



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO

PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA



**ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE LA PIRÓLISIS CATALÍTICA DE
BIOMASA**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:
SANTIAGO MARTÍNEZ LEONCIO

DIRECTORA DE TESIS:
DRA. MARÍA GUADALUPE CÁRDENAS GALINDO

SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P. A 27 DE ABRIL DE 2023.

El programa de Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí pertenece al Sistema Nacional de Posgrados (SNP) del CONACyT, registro 000897, en el nivel Consolidado.

Número de registro de la beca de doctorado otorgada por CONACyT: 442317.
CVU 263011

Se agradece el apoyo recibido por parte del CONACyT, mediante los proyectos de Ciencia Básica: CB-255527-2016 “Obtención de Biocombustibles y Compuestos Químicos de Alto Valor Agregado a Partir de Biomosas de Desecho Ricas en Pectina” y CB-2014-01-241045 “La síntesis, Textura y Propiedades Ácido-Base de zeolitas Jerárquicas y de Nanotubos de Titanatos y sus Aplicaciones”.

Se agradece también el apoyo recibido de parte de la UASLP a través del proyecto de Fondos Concurrentes C17-FRC-04-08.08 “Obtención de Biocombustibles y Compuestos Químicos de Alto Valor Agregado a Partir de Biomosas de Desecho Ricas en Pectina”.

Análisis de similitud:

<input type="checkbox"/>	ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE LA PIRÓLISIS CATALÍTICA DE BIOMASA 1 part - 0 words	25%	Leoncio Santiago Martínez	27 abr 2023 8:37:28	 
--------------------------	--	-----	---------------------------	---------------------	---



Estudio teórico-experimental de la pirólisis catalítica de biomasa por Leoncio Santiago Martínez se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/)



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO
PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA



**ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE LA PIRÓLISIS CATALÍTICA DE
BIOMASA**

Tesis que, para obtener el grado de
Doctor en Ciencias en Ingeniería Química,

Presenta:
Santiago Martínez Leoncio

SINODALES:

Dra. María Guadalupe Cárdenas Galindo
CIEP, Facultad de Ciencias Químicas,
UASLP

Dr. Brent E. Handy
CIEP, Facultad de Ciencias Químicas,
UASLP

Dr. Erik Cesar Herrera Hernández
CIEP, Facultad de Ciencias Químicas,
UASLP

Dr. Jaime Reyes Hernández
Facultad de Enfermería y Nutrición,
UASLP

Dr. Juan Faustino Aguilera Granja
Instituto de Física, UASLP

Dr. Ángel Gabriel Rodríguez Vázquez
Coordinación para la Innovación y
Aplicación de la Ciencia y la Tecnología
(CIACyT), UASLP

San Luis Potosí, S.L.P. A 27 de abril de 2023.

INTEGRANTES DEL COMITÉ TUTORIAL DE TESIS

Dra. María Guadalupe Cárdenas Galindo

Directora de tesis

Profesora-Investigadora

CIEP, Facultad de Ciencias Químicas, UASLP

Dr. Brent E. Handy

Profesor-Investigador

CIEP, Facultad de Ciencias Químicas, UASLP

Dr. Jaime Reyes Hernández

Profesor-Investigador

Facultad de Enfermería y Nutrición, UASLP

Dr. Juan Faustino Aguilera Granja

Profesor-Investigador

Instituto de Física, UASLP

Dr. Ángel Gabriel Rodríguez Vázquez

Profesor-Investigador

Coordinación para la Innovación y Aplicación de la Ciencia y la Tecnología (CIACyT),

UASLP

San Luis Potosí, S.L.P. México
26 de abril de 2023.

Comité Académico
Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Presente. -

Por medio de la presente hacemos de su conocimiento que la tesis llevada a cabo por el alumno de Doctorado MCIQ. Leoncio Santiago Martínez, Titulada:

Estudio teórico-experimental de la pirólisis catalítica de biomasa.

Ha sido concluida y aprobada por el Comité tutorial para iniciar con los trámites correspondientes para su titulación, el cual tendrá lugar el 27 de abril del presente año a las 16:00 pm. en la Sala Audiovisual de la Facultad de Ciencias Químicas .

ATENTAMENTE

COMITÉ TUTORIAL

Dra. María Guadalupe Cárdenas Galindo

Directora, FCQ/UASLP

Firma

Dr. Brent Edward Handy

Sinodal, FCQ/UASLP

Firma

Dr. Erik Cesar Herrera Hernández

Sinodal, FCQ/UASLP

Firma

Dr Faustino Aguilera Granja

Miembro PCIQ

Firma

Dr. Jaime Reyes Hernández

Sinodal, PCIQ/Enfermería

Firma

Dr. Angel Gabriel Rodríguez Vázquez

Sinodal Externo CIACYT/UASLP

Firma

Agradecimientos

Un especial agradecimiento a la Dra. María Guadalupe Cárdenas Galindo por su acompañamiento durante esta etapa de mi vida, por su apoyo y guía durante el desarrollo del proyecto, pero sobre todo por su confianza. Al Dr. Brent Handy quien me ha brindado su apoyo y conocimiento, gracias por su acompañamiento. A ambos les agradezco enormemente por permitirme trabajar en su grupo, por permitirme aprender y desarrollarme en la investigación en esta área de la ingeniería química, la catálisis, en la que sin duda seguiré sumergido pero cuyas bases las aprendí aquí con ustedes.

Gracias al Dr. Jaime Reyes Hernández, al Dr. Ángel Rodríguez Vázquez y al Dr. Faustino Aguilera Granja, por su apoyo y acompañamiento durante mi paso por el doctorado, por sus comentarios, sus consejos y su guía.

Especial agradecimiento merecen mis compañeros y amigos del grupo de catálisis, por el aprendizaje mutuo, por el apoyo, por el compañerismo, y por todos los momentos vividos durante estos años. A Yadira Marín Proa, a Araceli Juárez Martínez y a Jorge Rangel Jiménez, por su apoyo técnico para mis experimentos, pero sobre todo por su amistad, por sus consejos y la motivación.

A Eva Estela Rivera Cedillo, mi agradecimiento por la compañía, la amistad, el aprendizaje y por todos esos momentos vividos durante largas jornadas de trabajo, y las experiencias compartidas en nuestros viajes. A Paulina Rocha Sánchez, gracias por el tiempo compartido, las vivencias, la amistad y tu apoyo. A Luis Enrique Ramos Alonso, gracias por el apoyo y la amistad, y por el aprendizaje compartido. A Jorge Guillermo Huerta Muñoz, gracias por la amistad, por el aprendizaje, tus consejos y el acompañamiento. A Fabiola Castro Rosas y Santiago Avalos Bárcenas por su apoyo.

También agradezco el tiempo, el apoyo y la confianza de Mayela Ramírez, Ana Laura Rostro, y Deyanira Jiménez, durante su estancia en el laboratorio, fue para mí un gran aprendizaje. Gracias Diego Gutiérrez aprendí mucho de ti, de tu forma de ver la vida, y por supuesto de tu trabajo en el laboratorio. Gracias a todos los demás que estuvieron en el laboratorio durante alguna etapa, Diana Karina, Cinthia, Lorena,

Yamile, José Luis Rojas, Fabiola Castro, Israel Luna, Karina Puga, Mario Gómez, Alejandra Chávez.

Sin duda alguna, me queda una amplia lista de personas por mencionar, profesores del posgrado, personal administrativo, amigos, compañeros, gracias a todos por su apoyo, sus consejos, sus ánimos, solo tengo gratitud con todos ustedes.

Dedicatorias

Esta tesis está dedicada especialmente a mi familia. En primer lugar, a mis papás Anselmo y Alejandrina, ya que ellos son los que me han brindado su apoyo, su confianza y los que me impulsaron a prepararme desde que tengo memoria, a sobresalir pese a las carencias, las dificultades y los obstáculos. En segundo lugar, a mi esposa Luz Elena que me ha apoyado en todo este tiempo, y a mi hijo Leonardo Uriel, que han sido y siguen siendo ese soporte en mi carrera. También a mis hermanos, Elías, Verónica, Víctor Hugo y Oscar, por su constante apoyo. Finalmente, una dedicatoria especial a mis abuelos Felipe Martínez y a mi abuela María Magdalena, a quienes recuerdo con mucho cariño.

Resumen

En este trabajo se estudió el bagazo de *Agave Salmiana* (BAS) mediante pirólisis y pirólisis asistida con catalizadores, para la producción de productos químicos de alto valor agregado como aromáticos (benceno, tolueno), olefinas (eteno, 2-buteno, 1,3-butadieno), furanos (furano, furfural, 2-metilfurano) y compuestos oxigenados (ciclohexanona, 2-metilbutanol y propanona). Se estudió la descomposición térmica del BAS desde temperatura ambiente hasta 700 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. La hemicelulosa se descompone entre 180 °C y 290 °C, seguido de la celulosa entre 290 °C y 350 °C, y la lignina se descompone en un intervalo más amplio y con un máximo de descomposición entre 450 °C y 490 °C.

Se sintetizaron los catalizadores MCM-41 y Fe-MCM-41 (MCM-Fe) siguiendo el método hidrotérmico; así como V/MCM-Fe, Mg/MCM-Fe y V-Mg/MCM-Fe mediante la técnica de impregnación húmeda incipiente. Estos catalizadores poseen una estructura mesoporosa de poros unidimensionales hexagonales con un diámetro promedio de poro de 3.4 nm, determinado mediante DRX, SAXS, TEM y fisisorción de nitrógeno. Estos catalizadores se emplearon durante la pirólisis catalítica del BAS, demostrándose que presentan buena actividad catalítica en procesos de desoxigenación, que pueden mejorar la selectividad hacia compuestos deseables, y disminuir la producción de ácido acético y metanol principalmente.

Adicionalmente, se realizó la simulación molecular de la estructura de MCM-Fe mediante DFT (Gaussian 09), y en ella se realizaron adsorciones sistemáticas de amoníaco, determinándose energías de adsorción sobre sitios ácidos Lewis y Brønsted.

Palabras clave: biomasa lignocelulósica, pirólisis, pirólisis catalítica, *Agave salmiana*, bagazo, MCM-41, MCM-Fe, furanos, simulación molecular, DFT, bioaceite, olefinas, compuestos aromáticos, desoxigenación, mejoramiento catalítico.

Abstract

In this work, the pyrolysis of *Agave Salmiana* bagasse was studied in the presence and absence of catalysts, for the production of high value-added chemicals such as aromatics (BTEX), olefins (ethene, 2-butene, 1,3-butadiene), furans (furan, furfural, 2-methylfuran) and oxygenated compounds (cyclohexanone, 2-methylbutanol, and propanone). The thermal decomposition of *Agave Salmiana* bagasse was studied between room temperature and 700 °C at a heating rate of 10 °C/min, determining that hemicellulose decomposes between 180 °C and 290 °C, followed by cellulose between 290 °C and 350 °C, and lignin decomposes in a wider range with a maximum decomposition rate between 450 °C and 490 °C.

MCM-41, Fe-MCM-41 (MCM-Fe), V/MCM-Fe, Mg/MCM-Fe, and V-Mg/MCM-Fe mesoporous catalysts with moderate acidity were synthesized using the hydrothermal method (MCM-41, MCM-Fe), and incorporation of Mg and V by the incipient wetness impregnation method. These catalysts were characterized by XRD, SAXS, SEM, TEM, pyridine adsorption FTIR, Raman spectroscopy, and nitrogen physisorption. All the catalysts showed a mesoporous structure with one-dimensional hexagonal pores with an average pore diameter of 3.4 nm. These catalysts demonstrated good catalytic activity during the catalytic-assisted pyrolysis of *ASB*, producing a less corrosive bio-oil due to a lower acetic acid and methanol content, and can increase the production of industrially important compounds.

Additionally, the molecular simulation of the MCM-Fe structure was carried out using DFT implemented in Gaussian 09. The adsorption energies of ammonia were calculated on Lewis and Brønsted acid sites.

Key words: lignocellulosic biomass, pyrolysis, catalytic pyrolysis, *Agave Salmiana* bagasse, MCM-41, MCM-Fe, furans, molecular simulation, DFT, bio-oil, olefins, aromatic compounds, deoxygenation, catalytic upgrading.

Índice

Capítulo 1. Introducción	1
Capítulo 2. Marco teórico: la biomasa lignocelulósica y su proceso de transformación termoquímica hacia biocombustibles y otros productos de alto valor agregado.....	6
2.1 Las biomásas lignocelulósicas	6
2.2 Biomásas residuales: bagazo de <i>Agave Salmiana</i>	10
2.3 Procesos de transformación de la biomasa lignocelulósica.....	12
2.3.1 Hidrólisis.....	13
2.3.2 Procesos termoquímicos	14
2.4 Pirólisis convencional.....	15
2.4.1 Degradación térmica de la hemicelulosa.....	16
2.4.2 Degradación térmica de la celulosa	17
2.4.3 Degradación térmica de la lignina	17
2.4.4 Degradación térmica de la pectina	19
2.4.5 Degradación térmica de los ácidos grasos (triglicéridos)	20
2.4.6 Mecanismo de degradación de la biomasa	21
2.4.7 Bioaceite	23
2.5 Pirólisis catalítica de biomásas lignocelulósicas.....	24
2.5.1 Producción de hidrocarburos aromáticos mediante catalizadores microporosos	26
2.5.1.1 Pirólisis catalítica de biomásas ricas en celulosa/hemicelulosa	27
2.5.1.2 Pirólisis catalítica de biomásas ricas en ácidos grasos y la relación efectiva H/C	31
2.5.2 Pirólisis catalítica de biomásas lignocelulósicas en catalizadores mesoporosos (MCM-41)	34
2.6 Potencial del bagazo de <i>Agave Salmiana</i> para la producción de biocombustibles y otros productos químicos de alto valor agregado mediante pirólisis..	37
2.7 Simulación molecular aplicado al modelado de MCM-41 y la adsorción de amoniaco	39

2.7.1	Modelado de silicatos amorfos tipo MCM-41	40
2.7.2	Modelado de sitios ácidos tipo Brönsted y la adsorción de amoniaco	42
Capítulo 3. Justificación, hipótesis y objetivos		44
3.1	Justificación	44
3.2	Hipótesis	44
3.3	Objetivo general	45
3.4	Objetivos específicos	45
Capítulo 4. Metodología		47
4.1	Metodología experimental	47
4.1.1	Obtención y preparación de biomasa lignocelulósicas	47
4.1.2	Caracterización de las biomasa	48
4.1.3	Pirólisis	48
4.1.4	Síntesis de los catalizadores	49
4.1.5	Caracterización de los catalizadores	50
4.2	Descripción de las técnicas de caracterización utilizadas	52
4.2.1	Análisis termogravimétrico (TGA)	52
4.2.2	Microscopía Electrónica	52
4.2.3	Difracción de Rayos X (DRX)	53
4.2.4	Dispersión de Rayos X en ángulos bajos (SAXS)	54
4.2.5	Fisorción de nitrógeno	54
4.2.6	Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)	56
4.2.7	Espectroscopía Raman	56
4.3	Metodología teórica	57
Capítulo 7. Conclusiones		61
Referencias		67
Apéndice A. Descomposición térmica de la biomasa por pirólisis		79
Apéndice B. Síntesis de catalizadores a base de MCM-41		81
Apéndice C. Cuantificación de componentes en cáscara de tuna cardona y bagazo de <i>Agave Salmiana</i> por extracciones consecutivas		87
Apéndice D. Análisis proximal y cuantificación de azúcares en bagazo de <i>Agave Salmiana</i>		89

Apéndice E. Identificación de compuestos por espectrometría de masas durante la pirólisis del bagazo de <i>Agave Salmiana</i>	91
Anexo I. Artículo publicado	98

Índice de figuras

Figura 1. Químicos plataforma que se obtienen de una refinería de petróleo y sus principales derivados. [5]	2
Figura 2. Composición reportada de algunos materiales lignocelulósicos. [10]	6
Figura 3. Principales componentes de las biomásas ricas en a) almidón, b) azúcares y c) triglicéridos.	7
Figura 4. Modelo de la célula vegetal, donde se muestra la forma como se entrelazan la celulosa, la hemicelulosa y la lignina dentro de la biomasa. [12].....	9
Figura 5. Estructuras de los principales componentes de las biomásas lignocelulósicas.	10
Figura 6. Diagrama del proceso general de la conversión de biomásas, adaptado de Alonso y col. 2010 [11]...12	12
Figura 7. TGA y DTG característicos de la descomposición del xilano (izquierda), y sus principales productos (derecha). [27]–[29]	16
Figura 8. TGA y DTG característicos de la pirólisis de la celulosa (izquierda) y compuestos principales que se obtienen de ella (derecha). [27], [29]	17
Figura 9. TGA y DTG característicos de la pirólisis de la lignina (izquierda) [27] y compuestos principales que se obtienen de ella (derecha). [29]	18
Figura 10. Diagrama que muestra las temperaturas de descomposición de los componentes de las biomásas lignocelulósicas.[28].....	18
Figura 11. Principales compuestos oxigenados detectados en el bioaceite de la pirólisis de hemicelulosa y celulosa (izquierda) y de lignina (derecha). [29]	19
Figura 12. TGA y DTG característicos de la pirólisis de la pectina (izquierda) y compuestos principales que se obtienen de ella (derecha). [33].....	20
Figura 13. Curvas de TGA y DTG para aceite de semilla de guanábana (izquierda) [35] y curvas de TGA para varios aceites (derecha). [34]	21
Figura 14. Mecanismos propuestos de degradación primaria de las biomásas lignocelulósicas durante procesos de pirólisis. [27].....	22
Figura 15. Efecto de la temperatura de reacción, en la pirólisis catalítica de celulosa (◆), hemicelulosa (■) y lignina (▲), en presencia de H-ZSM-5, sobre los rendimientos a) hacia hidrocarburos aromáticos y b) hacia la producción de coque. c) Correlación entre el rendimiento hacia aromáticos y la producción de CO durante la pirólisis a 600°C.[55].....	28
Figura 16. Red de reacción propuesto para la producción de aromáticos y olefinas mediante la co-alimentación de biomásas lignocelulósicas y otras ricas en ácidos grasos, en un proceso de pirólisis catalítica. [66]	34
Figura 17. XRD simulado para una MCM-41 (izquierda) y espectro de IR simulado (B3LYP) comparado con un IR experimental de una sílica (MTS) desgasificada a 423 K. [86]	41
Figura 18. Tipos de grupos silanol en superficies de sílica. Adaptado de [88].	42
Figura 19. Metodología para la obtención de la biomasa lignocelulósica.	47
Figura 20. Esquema representativo del sistema de pirólisis de biomásas lignocelulósicas.a) Nitrógeno, b) válvula, c) horno, d) cerámica, e) Reactor, f) Termopar, g) Controlador de T, h) baño frío, i) venteo, j) espectrómetro de masas, k)computadora.	48
Figura 21. Metodología para la síntesis de los catalizadores a base de MCM-Fe.	50
Figura 22. Esquema representativo de los pasos seguidos para obtener el modelo M1 de (SiO ₂) ₁₉ -FeO ₂ amorfo.	59
Figura 23. Esquema representativo de los pasos seguidos para obtener el modelo M2 de silicato amorfo.	59

Índice de tablas

No table of figures entries found.

Capítulo 1. Introducción

La sociedad actual es altamente dependiente del petróleo, pues de ella se obtienen muchos productos químicos para satisfacer las necesidades cotidianas en diversas áreas, con aplicaciones por ejemplo en la producción, procesamiento y conservación de alimentos; en la fabricación de productos farmacéuticos, productos de cuidado personal, fibras sintéticas, plásticos, neumáticos y para la producción de distintos tipos de combustibles. Sin embargo, el petróleo es un producto no renovable, y las reservas totales probadas según la OPEC son de unos 1545 billones de barriles al 2021 [1] o de 1732.4 billones de barriles según el reporte de la British Petroleum [2], que sin embargo, se agotará paulatinamente en los próximos 50 años. Aunque las reservas probadas de petróleo podrían incrementarse con el descubrimiento de nuevos yacimientos, los retos logísticos, económicos y tecnológicos para su extracción y procesamiento son cada vez mayores, debido a que se encuentran en sitios más difíciles de acceder como en aguas profundas de los océanos.

De acuerdo a los reportes de la OPEC [1], la British Petroleum [3] y la Agencia Internacional de Energía [4] sobre el panorama mundial de energía, se estima que para el año 2050 el petróleo seguirá sufriendo alrededor del 60 % de la demanda mundial de energía primaria, aunque este porcentaje dependerá fuertemente de las políticas energéticas mundiales que se adopten en las próximas décadas, pero principalmente del impulso que reciban las distintas fuentes renovables de energía. En este sentido se estima que las energías renovables incrementarán su contribución a la energía total consumida, pasando de alrededor del 10% en 2019 a alrededor del 60% en 2050 considerando una transición acelerada a un sistema de energía de bajo contenido de carbono.

Ante este panorama respecto a la demanda y disponibilidad del petróleo, es necesario encontrar fuentes alternas y renovables que permitan suplir los requerimientos energéticos. Fuentes como la eólica, la solar o la hidráulica ya se están utilizando para generar energía eléctrica, en sustitución de las plantas convencionales que utilizan combustibles fósiles como el carbón, el gas natural o el combustóleo.

Además, se estima que, en los próximos 20 años estas fuentes renovables incrementarán enormemente su contribución a los requerimientos de energía mundial. Sin embargo, se necesita más que energía eléctrica para satisfacer las necesidades que la sociedad demanda, ante ello, una fuente renovable con mayor versatilidad es la biomasa, de donde se pueden obtener biocombustibles y productos químicos diversos (Figura 1) para suplir las necesidades de la industria petroquímica, y que se obtienen de las refinерías de petróleo como se describe brevemente en el siguiente párrafo.

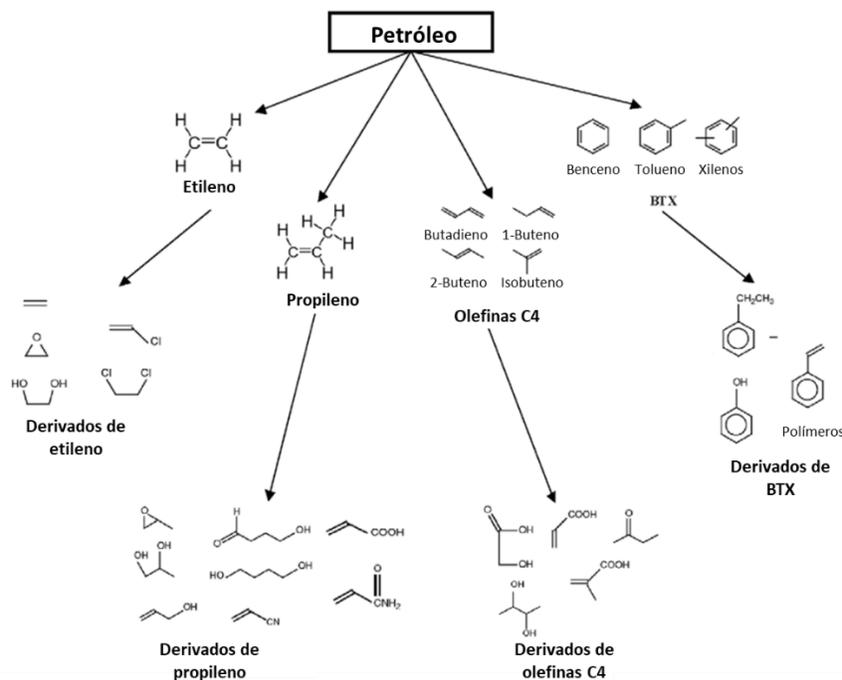


Figura 1. Químicos plataforma que se obtienen de una refinерía de petróleo y sus principales derivados. [5]

El petróleo crudo que se obtiene de los pozos petroleros es una mezcla muy compleja que debe ser procesada para separar sus componentes y obtener de esta forma los diferentes productos que serán de utilidad para satisfacer las demandas de bienes y servicios de la sociedad. Las refinерías generalmente se enfocan en la producción de combustibles para vehículos de transporte como gasolinas, diésel y queroseno, cuyas composiciones son complejas [6]–[8]; y en menor cantidad pero de

gran importancia económica, se generan productos para la industria petroquímica, principalmente olefinas ligeras (etileno, propileno, butenos y butadieno) y aromáticos (benceno, tolueno y xilenos) [9]. La Figura 1 muestra los principales compuestos que se obtienen a partir de una refinería convencional y sus principales derivados, algunos de ellos pueden utilizarse como solventes (benceno y tolueno) o como precursores para polímeros (etileno, propileno y butadieno), así mismo, pueden ser funcionalizados para otras aplicaciones mediante la introducción de elementos como oxígeno, nitrógeno y cloro, entre otros [5]. El ácido acético es uno de los productos petroquímicos se produce en grandes cantidades, debido a su utilidad en una amplia gama de productos que van desde los textiles hasta productos farmacéuticos, producción de vinil acetatos para pinturas, adhesivos y recubrimientos, y la producción de etilacetato como solvente.

Adicionalmente, existe la necesidad cada vez mayor de realizar acciones en beneficio del medio ambiente, pues la cantidad de sustancias gaseosas nocivas que actualmente se emiten a la atmósfera contribuyen de manera importante a fenómenos como el calentamiento global y el adelgazamiento de la capa de ozono. Otros fenómenos de importancia son la contaminación del aire, debido a la emisión de contaminantes primarios como CO_2 , CO , NO_x , SO_x , COV's y partículas finas, que tienen efectos negativos a la salud y al patrimonio de las personas. Estos contaminantes contribuyen a generar lluvia ácida, inversión térmica, y smog, con efectos negativos hacia los ecosistemas y a los organismos que las habitan.

Ante el agotamiento del petróleo como principal fuente de recursos para la generación de energía eléctrica, de combustibles líquidos (gasolinas, diésel y queroseno), y de sustancias para la industria petroquímica para la generación de bienes de consumo; y debido a las consecuencias ambientales que trae consigo la quema de combustibles fósiles, es necesario considerar alternativas como la biomasa. El uso de la biomasa como una fuente renovable de energía tiene la ventaja adicional de no contribuir al incremento de CO_2 en la atmósfera, ya que el balance neto de carbono es de cero, debido a que las plantas capturan el CO_2 existente en la atmósfera

durante su proceso de crecimiento y se libera cuando los combustibles que se obtienen de estas fuentes son utilizados para obtener energía.

En este trabajo se presenta el estudio del bagazo de *Agave Salmiana*, un residuo agroindustrial proveniente del proceso de producción de mezcal, como una fuente renovable para la producción de biocombustibles y otros productos químicos de alto valor agregado. El procesamiento de esta biomasa mediante procesos termoquímicos como la pirólisis, y en presencia de un catalizador heterogéneo a base de Fe-MCM-41 (MCM-Fe), es posible obtener un bioaceite de mejorada calidad y con una mayor proporción de compuestos que pueden ser de interés a nivel industrial. Se presentan los resultados experimentales de la síntesis, caracterización y evaluación de catalizadores de MCM-Fe modificados con V, Mg y V-Mg, durante la pirólisis catalítica del bagazo de Agave, y sus efectos en la evolución de compuestos como gases de síntesis, compuestos oxigenados, derivados de furano, hidrocarburos ligeros y compuestos aromáticos. Además, con la finalidad de tener una mejor comprensión de la forma en que las moléculas interaccionan con la superficie del catalizador, se presentan los resultados de estudios teóricos de química computacional aplicados al estudio de la adsorción de amoníaco. Se generaron dos modelos de dióxido de silicio amorfo con una sustitución isomórfica de hierro, para representar a la estructura de la MCM-Fe, así como para generar los sitios ácidos tipo Brönsted y tipo Lewis, en los que se determinaron las energías de adsorción y se compararon con valores experimentales.

En los capítulos 1 y 2 se presenta una introducción general al tema de esta tesis, así como el marco teórico acerca de la biomasa, la pirólisis catalítica y no catalítica y su aplicación para la obtención de productos de interés industrial. En el capítulo 3 se detallan la justificación, hipótesis y objetivos de este trabajo de tesis. En el capítulo 4 se presentan tanto la metodología experimental como la metodología para los estudios teóricos realizados. En el capítulo 5 se muestran los resultados experimentales, tanto de la pirólisis catalítica como no catalítica del bagazo de *Agave Salmiana*. En el capítulo 6 se presentan los resultados correspondientes al estudio teórico con DFT, de la adsorción de amoníaco sobre sitios Brönsted y Lewis sobre la

superficie de un silicato amorfo que contiene un átomo de Fe. Finalmente, en el capítulo 7 se presentan las conclusiones generales del trabajo de investigación de esta tesis.

Capítulo 2. Marco teórico: la biomasa lignocelulósica y su proceso de transformación termoquímica hacia biocombustibles y otros productos de alto valor agregado

2.1 Las biomásas lignocelulósicas

El término biomasa hace referencia a la cantidad total de materia orgánica existente en un ecosistema, sin embargo, para fines prácticos es la materia orgánica disponible y aprovechable para la obtención de combustibles y otros productos químicos de interés industrial, que contribuyan a disminuir la dependencia hacia el petróleo y a mitigar la contaminación ambiental.

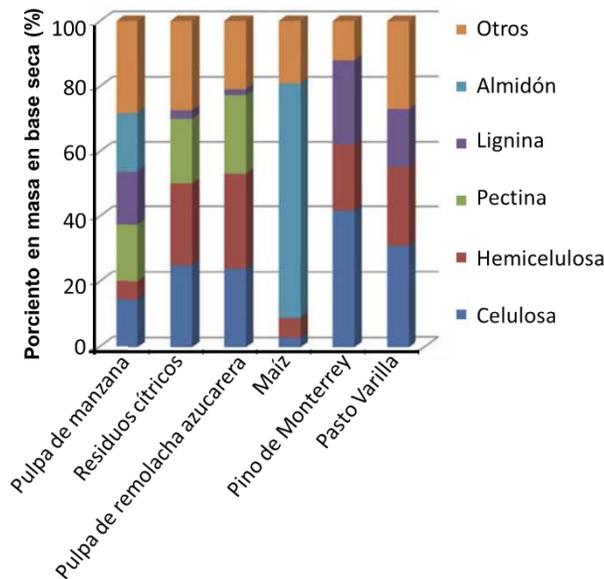


Figura 2. Composición reportada de algunos materiales lignocelulósicos. [10]

La biomasa lignocelulósica es una fuente de la que se pueden obtener además de biocombustibles como bioetanol y biodiésel otros productos químicos de interés industrial, dependiendo del tipo de procesamiento que se aplique y del tipo de biomasa que se utilice. La Figura 2 muestra la composición de algunas biomásas, cuya

composición es variable dependiendo de su naturaleza; por ejemplo la pulpa de manzana, los desechos cítricos y la pulpa de remolacha azucarera son biomásas ricas en pectina, con bajo contenido de celulosa y lignina; mientras que el Pino de Monterrey (*Pinus radiata*) y el Switchgrass (*Panicum virgatum*) son biomásas ricas principalmente en celulosa, hemicelulosa y lignina, pero con un muy bajo contenido de pectina; y por último el maíz es una biomasa que es altamente rica en almidón y cuyo contenido de celulosa y hemicelulosa es muy bajo y que carece de lignina. Cada una de estas biomásas puede ser útil especialmente para la producción de un tipo específico de biocombustible o grupo de compuestos, aplicando específicamente algún método para su descomposición, considerando los efectos que cada componente puede tener en el proceso. Por ejemplo, la lignina puede interferir significativamente en el proceso de degradación enzimática de la celulosa y la hemicelulosa.

La biomasa se clasifica de acuerdo con su composición. Estas pueden ser ricas en almidón y azúcares, como el maíz y la caña de azúcar; pueden ser ricas en triglicéridos como las semillas oleaginosas; o pueden tener altos contenidos de celulosa, hemicelulosa y lignina, que se denominan biomásas lignocelulósicas.

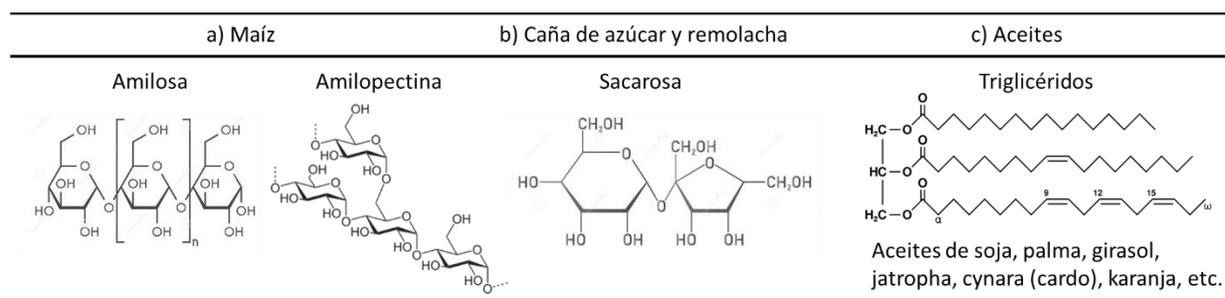


Figura 3. Principales componentes de las biomásas ricas en a) almidón, b) azúcares y c) triglicéridos.

Las biomásas que son ricas en almidón como el maíz, están compuestas aproximadamente por un 20% de amilosa y por un 80% de amilopectina, cuyas estructuras se muestran en la Figura 3(a). La amilosa es una cadena mayormente lineal, formada por entre 300 y 3000 unidades de glucosa (α -D-glucopiranos) y la amilopectina es una cadena altamente ramificada, constituida por entre 2000 y 200

000 unidades de glucosa. En cambio, los ricos en azúcares como la caña de azúcar y la remolacha contienen mayormente sacarosa, el jugo que se extrae contiene entre un 10% y un 15% de sacarosa. A partir de estas biomásas se ha obtenido etanol, un aditivo oxigenado y antidetonante para la gasolina, denominado biocombustible de primera generación [11].

Las biomásas ricas en triglicéridos como las semillas proveen aceites comestibles como el aceite de girasol, cártamo, palma y soja, estos fueron los más utilizados para producir biodiésel de primera generación. Las moléculas de triglicéridos tienen su origen en el glicerol que ha sido sustituido por tres moléculas de ácidos grasos (Figura 3-c), por ejemplo, el ácido palmítico, el ácido oleico y el ácido alfa-linoléico. Los biocombustibles producidos a partir de estos aceites tienen la desventaja de competir directamente con el suministro de alimentos, además de que implica el uso de grandes extensiones territoriales para cultivos con propósitos no alimentarios. Por ello, es importante considerar biomásas que no interfieran con las cadenas de suministro de alimentos, como son las biomásas lignocelulósicas y aquellas plantas ricas en triglicéridos como la *Jatropha*, la *Cynara* (cardo) y la *Karanja*, para la producción de biocombustibles de segunda generación. Otra biomasa que pudiera aprovecharse para la obtención de biocombustibles son las algas, principalmente para producir biodiesel [11].

En las últimas décadas, las biomásas lignocelulósicas han recibido mayor atención, por ser una fuente abundante y renovable, además de no competir con la producción de alimentos. La pared celular de las plantas está constituida esencialmente de biopolímeros como la lignina, la celulosa y la hemicelulosa, dispuestos ordenadamente a nivel nano-estructural, dando como resultado redes de lignina-hidratos de carbono (Figura 4). La composición y/o distribución de estos tres componentes varía en las plantas, dependiendo del tipo de planta, de la zona de cultivo, condiciones medioambientales como la cantidad de luz solar disponible, etc. La madera por ejemplo, presenta una composición de entre un 38% y un 50% de celulosa, entre un 23 y un 32% de hemicelulosa y entre un 15 y un 25% de lignina [11].

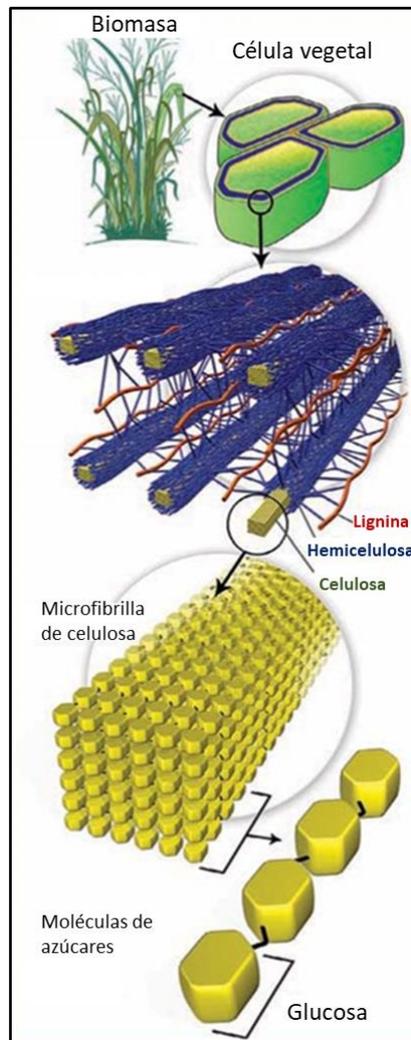


Figura 4. Modelo de la célula vegetal, donde se muestra la forma como se entrelazan la celulosa, la hemicelulosa y la lignina dentro de la biomasa. [12]

Las ligninas son copolímeros que se derivan principalmente de tres unidades monoméricas básicas de fenilpropano, llamados monolignoles, como los alcoholes p-cumarílico, coniferílico y sinapílico [13]. La celulosa es un polímero compuesto por unidades de glucosa unidos por enlaces β -1,4-glucosídicos. La hemicelulosa es un heteropolisacárido, es decir, compuesto por más de un tipo de monómero, entre los que se pueden encontrar: xilosa, arabinosa, galactosa, manosa, glucosa y ácido glucurónico. La hemicelulosa se encuentra típicamente recubriendo la superficie de las fibrillas de celulosa junto con la lignina como se observa en la Figura 4 [12].

La mayor parte de la materia vegetal contiene en sus paredes celulares, además de los tres componentes arriba mencionados, cantidades variables (2 – 35%) de pectina, presente principalmente en productos cítricos [14]. La pectina es un carbohidrato complejo formado en un 70% por unidades de ácido galacturónico unidos por enlaces covalentes.

En la Figura 5, se muestran las composiciones de algunos materiales lignocelulósicos, donde se puede ver como varía el porcentaje de cada componente de acuerdo a su naturaleza [10].

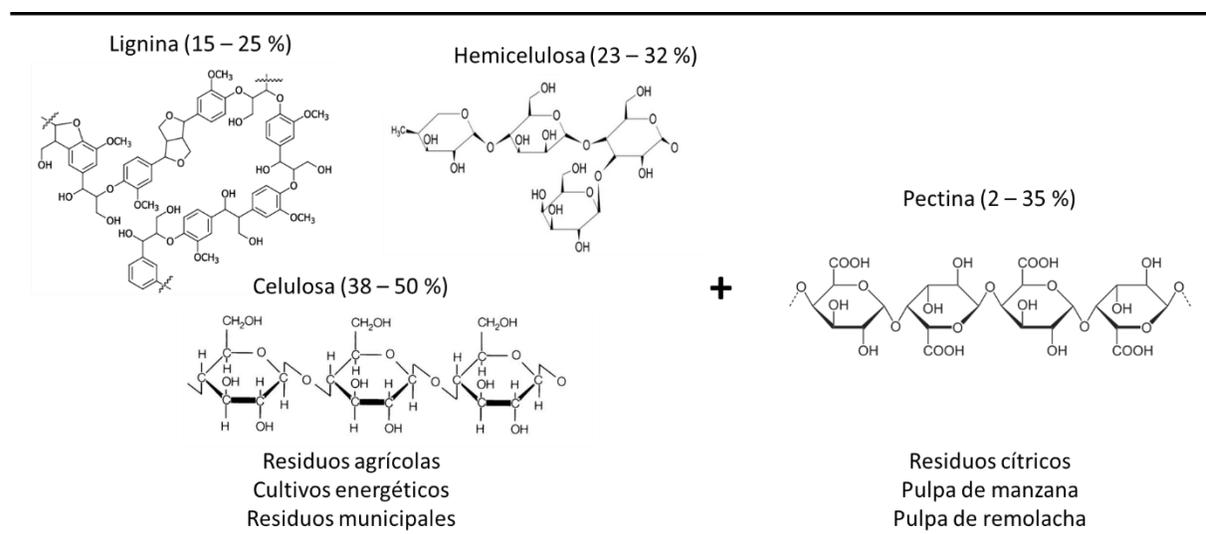


Figura 5. Estructuras de los principales componentes de las biomásas lignocelulósicas.

2.2 Biomásas residuales: bagazo de *Agave Salmiana*

La biomasa lignocelulósica de mayor relevancia para la producción de biocombustibles está constituida por aquellos de tipo residual y por aquellos que provienen de plantas cultivadas específicamente con fines de producción de energía, denominados cultivos energéticos.

Las biomásas residuales resultan especialmente atractivas ya que no entran en competencia con la producción de alimentos, a diferencia de lo que ocurre con el uso

de la caña de azúcar, el maíz o algunos aceites comestibles. Estas biomásas residuales provienen de los procesos agroindustriales, como la producción de caña de azúcar, en donde se producen cantidades importantes de bagazo de caña, aunque en la mayoría de los ingenios azucareros este residuo se utiliza para la producción de potencia. Durante la zafra 2021-2022 se produjeron 15.8 millones de toneladas de bagazo de caña de azúcar en México, de los cuales solo alrededor de 16,000 toneladas fueron vendidos para distintas aplicaciones [15].

Otro residuo a considerar es el bagazo de agave, que se produce en los procesos industriales y/o artesanales de producción de tequila y mezcal, principalmente en México, en donde se procesan diferentes especies de agave, entre los que destacan el *Agave Tequilana Weber* y el *Agave Salmiana* [16], [17]. Algunos reportes [18], [19] indican que el *Agave Tequilana Weber* produce alrededor de 20 kg de bagazo en base húmeda por cada litro de tequila, mientras que el *Agave Salmiana* produce entre 15 y 20 kg de bagazo en base húmeda por litro de mezcal. Considerando estos rendimientos de bagazo y basados en los volúmenes totales de tequila y mezcal producidos en México durante 2019 [20], [21], habrían disponibles alrededor de 5.6 millones de toneladas de bagazo de *Agave Tequilana* y alrededor de 142,000 toneladas de bagazo de *Agave Salmiana* por año. A nivel local, San Luis Potosí es uno de los estados productores de mezcal, con una producción de alrededor de 73,000 L en el 2021 [21], lo que implica indirectamente alrededor de 1300 toneladas de bagazo en base húmeda disponibles como materia prima para la producción de biocombustibles u otros productos químicos de alto valor agregado.

Sin embargo, a pesar de que el Agave es una especie nativa del continente americano, este ha sido introducido en diferentes países alrededor del mundo como en Australia, Brazil, Tanzania, Kenia, Madagascar y China principalmente, para su explotación comercial en la producción de fibras y bebidas [16], [17], [22]. Además, el Agave puede tener el potencial de utilizarse como un cultivo energético debido a sus ventajas, como su baja demanda de agua durante su cultivo y su resistencia a la sequía, además de que posee un bajo contenido de lignina y un alto contenido de

celulosa amorfa, lo que facilita su descomposición, haciéndolo menos recalcitrante comparado con otras biomásas [16].

2.3 Procesos de transformación de la biomasa lignocelulósica

El proceso general (Figura 6) para la conversión de la biomasa lignocelulósica hacia productos de interés, comprende dos etapas principales, la primera implica una remoción parcial de oxígeno mediante reacciones de hidrólisis para la ruptura o fragmentación de las cadenas poliméricas o mediante procesos termoquímicos como la gasificación, licuefacción o pirólisis. La segunda etapa, implica regularmente un proceso catalítico para la remoción del oxígeno restante, y al mismo tiempo llevar a cabo la formación de enlaces carbono-carbono de manera controlada, de tal manera que se pueda controlar el peso molecular de los productos a obtener, mediante procesos por ejemplo, de condensación aldólica o de síntesis de Fischer-Tropsch [11].

Aproximación general de la conversión de biomásas

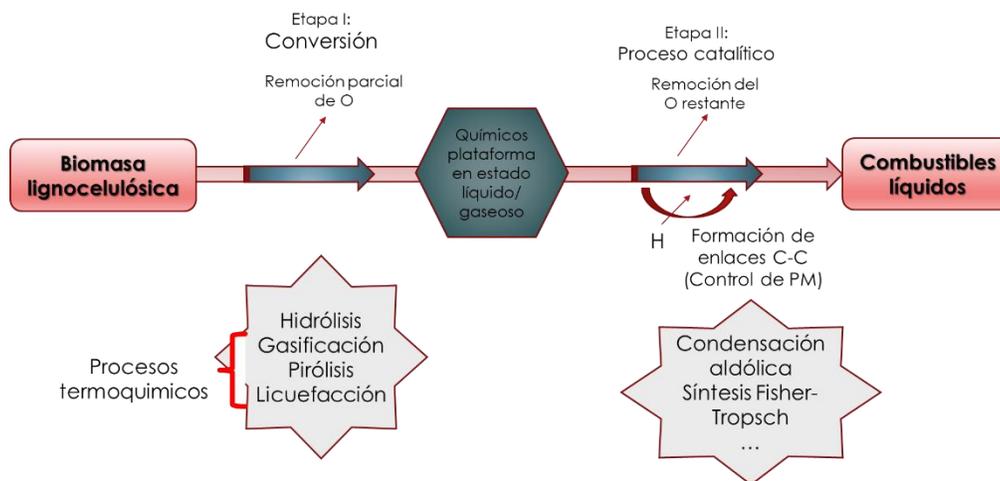


Figura 6. Diagrama del proceso general de la conversión de biomásas, adaptado de Alonso y col. 2010 [11].

En las siguientes secciones se detallan los procesos de hidrólisis y algunos procesos termoquímicos, principalmente la pirólisis convencional y catalítica.

2.3.1 Hidrólisis

La hidrólisis es una reacción donde un disacárido reacciona con una molécula de agua, provocando la ruptura del enlace glicosídico y formando monosacáridos. Los procesos de hidrólisis pueden ser por hidrólisis directa, mediante el uso de catalizadores homogéneos como el HCl y el H₂SO₄, ya sean concentrados o diluidos, con la desventaja referente a su difícil separación y recuperación, así como la corrosión y deterioro de los equipos utilizados. La hidrólisis puede llevarse a cabo también sin la necesidad de un catalizador, pero a condiciones de temperatura mayores a 300 °C y presiones superiores a 10 MPa, lo que dificulta su implementación y encarece el proceso [23].

Otro proceso es la hidrólisis enzimática, donde actúa la enzima celulasa, que es una mezcla de endogluconasas, exogluconasas y celobiohidrolasas, sobre la biomasa lignocelulósica provocando la ruptura de los enlaces glicosídicos. Para que la reacción de hidrólisis se lleve a cabo en medio enzimático, se deben controlar cuidadosamente factores como la concentración del sustrato, la temperatura de reacción, el pH y la concentración de compuestos inhibidores de las enzimas, como los furanos, fenoles y algunos ácidos, además de algunas sales minerales y metales presentes en las biomasas [23].

Se pueden utilizar catalizadores ácidos heterogéneos para realizar la hidrólisis de la biomasa en medio acuoso. Para ello los catalizadores deben tener sitios ácidos de Brönsted o de Lewis, como la zeolita H-ZSM-5, MCM-41 o SBA-15 modificadas con metales de transición u óxidos metálicos, entre otros. Sin embargo, es un campo aún en desarrollo, cuyas ventajas son la facilidad para separar los catalizadores, mejor selectividad, buena actividad catalítica y que se pueden reutilizar. Algunos factores a considerar en el diseño de los catalizadores son: buena tolerancia al agua para evitar su desactivación, abundantes sitios ácidos fuertes y buena accesibilidad a dichos sitios [11], [23]. Por ejemplo, un nanocatalizador novedoso con propiedades magnéticas fue sintetizado recientemente, con capacidad de hidrolizar el enlace β-1,4-glicosídico,

cuyas ventajas son su fácil remoción del medio de reacción debido a sus propiedades magnéticas y presenta alta eficiencia catalítica [24].

A partir de los procesos de hidrólisis se pueden obtener una amplia gama de compuestos, tales como los furanos, el furfural, el hidroximetilfurfural (HMF), el levoglucosano y algunos aromáticos, que sirven como plataforma química para la obtención de otros productos de alto valor agregado. El HMF, sin embargo, tiende a hidratarse fácilmente y transformarse en ácido levulínico (AL) y ácido fórmico. Del ácido levulínico se puede obtener el metiltetrahidrofurano (MTHF), que puede ser utilizado como combustible en motores convencionales, mezclado hasta en un 70% con gasolina proveniente del petróleo. Otro proceso donde el AL puede ser útil es en la preparación de metil y etil ésteres como el etil levulinato, que se puede mezclar hasta en un 20% con diésel convencional y utilizarse en motores diésel. Otro producto de especial interés es la γ -valerolactona (GVL), que puede servir como un solvente verde, como aditivo para combustibles o como precursor para la obtención de alcanos, alquenos o ciertos polímeros acrílicos [11].

2.3.2 Procesos termoquímicos

En los procesos termoquímicos como la gasificación, la pirólisis y la licuefacción, se promueven mecanismos donde las altas temperaturas favorecen las reacciones de despolimerización y de fragmentación de monómeros, dando lugar a moléculas hidrocarbonadas más pequeñas y otros compuestos derivados de la desoxigenación de la biomasa, como son el CO_2 y el CO . Sin embargo, ocurren otros procesos donde moléculas o cadenas poliméricas pequeñas, tienden a unirse y reaccionar para formar compuestos complejos con mayor estabilidad térmica, es decir, la producción de biocarbón. Los productos de los procesos termoquímicos son el biogás, el bioaceite y el biocarbón.

La gasificación se lleva a cabo a temperaturas superiores a los 800 °C para formar principalmente productos gaseosos. Se busca controlar y optimizar la proporción de CO/H_2 (gas de síntesis) para su posterior uso en procesos de síntesis

de Fischer-Tropsch y obtener gasolinas, diésel y combustible para aviones. En este proceso se obtienen cantidades pequeñas de biocarbón, útiles para la generación de calor y potencia en calderas [11].

En la licuefacción, se utiliza un catalizador básico a temperaturas de entre 250 °C y 450 °C, y presiones entre 5 atm y 20 atm. Estas condiciones de operación son difíciles de manejar, lo que ha impedido su aplicación comercial. Las ventajas son la obtención de un bioaceite con bajo contenido de oxígeno (12% - 14%), y un poder calorífico de combustión entre 35 MJ/kg y 40 MJ/kg [25], [26].

Por otro lado, la pirólisis es un proceso térmico anaerobio que propicia la descomposición de la biomasa, que se lleva a cabo en un intervalo amplio de temperaturas que va desde los 300 °C hasta los 800 °C, pudiéndose obtener rendimientos globales hacia productos de alrededor de 70% de la biomasa inicial en tiempos relativamente cortos, del orden de segundos (pirólisis rápida o flash) o de minutos a horas (pirólisis lenta). Sin embargo, algunas de las desventajas son la obtención de bioaceites formados por una mezcla compleja de entre 100 y 350 compuestos diferentes, sin que alguno predomine en mayor proporción; el elevado contenido de oxígeno (35%); el bajo poder calorífico de combustión y una alta acidez debido al alto contenido de oxígeno [11].

De los procesos termoquímicos se puede obtener gas de síntesis mediante la gasificación de la biomasa, o una mezcla líquida muy compleja mediante pirólisis, cuyas características no son las adecuadas para ser utilizadas como combustible para motores de combustión interna, por lo que necesita ser sometida a procesos de mejoramiento, en el que se logre disminuir el contenido de compuestos oxigenados, mediante el uso de procesos catalíticos, y al mismo tiempo lograr selectivamente romper y formar enlaces para la obtención de compuestos deseados.

2.4 Pirólisis convencional

Durante la pirólisis tiene lugar la descomposición de los componentes de la biomasa lignocelulósica, como la celulosa, hemicelulosa, lignina, pectina y/o ácidos

grasos. La descomposición ocurre a diferentes temperaturas debido principalmente a la naturaleza química de cada componente, pero también de otros factores como el grado de cristalinidad y el contenido de material inorgánico como óxidos, sales o iones metálicos.

2.4.1 Degradación térmica de la hemicelulosa

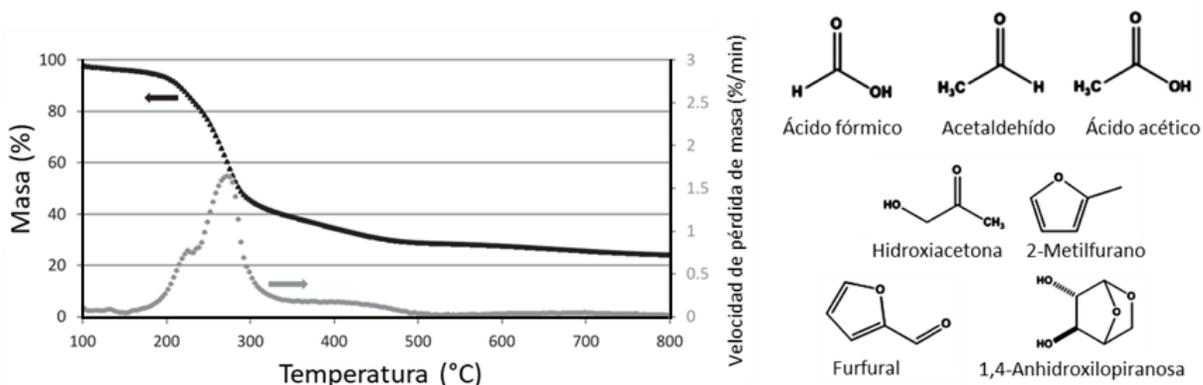


Figura 7. TGA y DTG características de la descomposición del xilano (izquierda), y sus principales productos (derecha). [27]–[29]

Las curvas de los análisis termogravimétricos (TGA) de la hemicelulosa indican que su descomposición ocurre entre 190 °C y 340 °C, presentando dos picos en las curvas de la derivada de TGA (DTG), una pequeña alrededor de 230 °C y el pico principal a 290 °C (Figura 7), que corresponden a la descomposición de xilosa; mientras que para glucomanano los picos se localizan en 260 °C y 310 °C [27], [28]. Se puede observar también que algunos de los principales compuestos productos de la descomposición, que han sido propuestos, son el ácido fórmico, el ácido acético, el acetaldehído, la hidroxilacetona, el 2-metilfurano, el furfural, el 1,4-anhidroxilopiranososa, entre otros.

2.4.2 Degradación térmica de la celulosa

La descomposición de la celulosa ocurre principalmente en el intervalo de 290 °C hasta 390 °C, con un solo pico máximo en 330 °C, como se observa en la

Figura 8, lo que puede recorrerse ligeramente a temperaturas inferiores o superiores dependiendo de su grado de cristalinidad. De su proceso de descomposición, principalmente del proceso de despolimerización se obtienen en mayor proporción levoglucosano (LG), 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), 5-metilfurfural (5-MF), furfural, furfural alcohol, hidroxiacetona, ácido propanóico, entre otros.

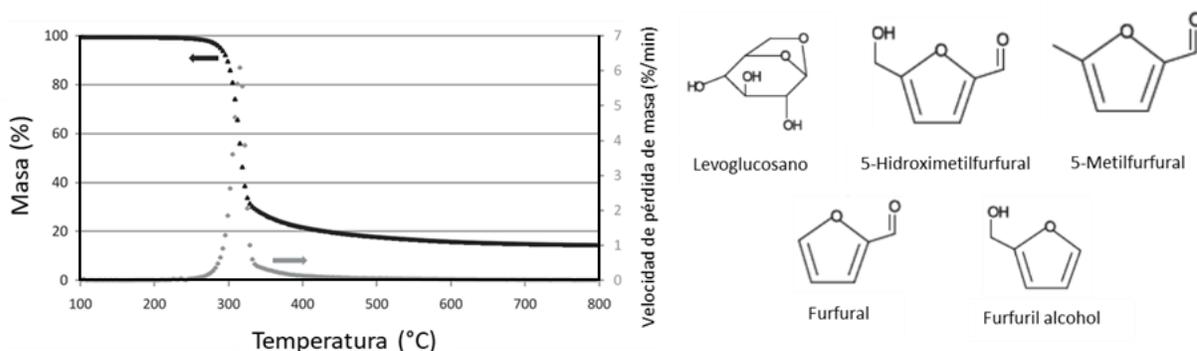


Figura 8. TGA y DTG característicos de la pirólisis de la celulosa (izquierda) y compuestos principales que se obtienen de ella (derecha). [27], [29]

2.4.3 Degradación térmica de la lignina

Por otro lado, la lignina se degrada en un intervalo amplio de temperatura, que va principalmente desde 200 °C hasta 900 °C aproximadamente, con un máximo entre 360 °C y 400 °C en promedio, como se muestra en la Figura 9 . Sin embargo, la lignina tiende a degradarse poco, por lo que regularmente se observan picos de baja intensidad, generando una cantidad considerable de biocarbón. De la desintegración de la lignina se obtienen principalmente compuestos aromáticos [27].

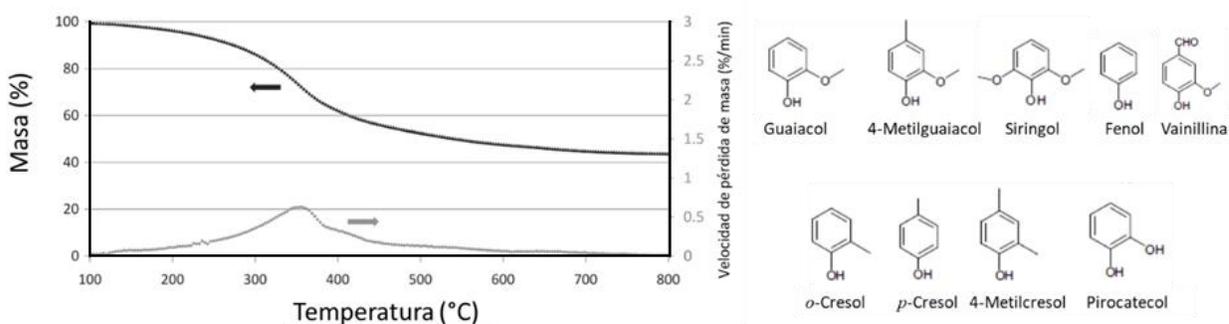


Figura 9. TGA y DTG característicos de la pirólisis de la lignina (izquierda) [27] y compuestos principales que se obtienen de ella (derecha). [29]

La Figura 10 muestra el resumen de los intervalos de temperaturas de descomposición de los tres principales componentes de la mayoría de las biomásas lignocelulósicas, donde se puede notar que existe un traslape entre ellos, lo que implica que durante la pirólisis de las biomásas, los productos serán una mezcla de aquellos provenientes de los tres componentes principales: hemicelulosa, celulosa y lignina.

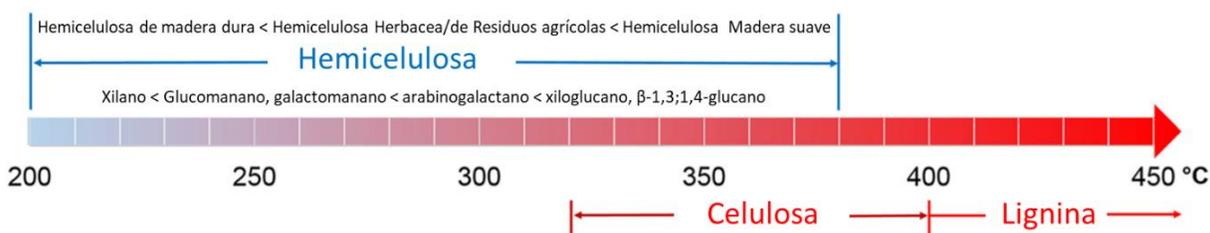


Figura 10. Diagrama que muestra las temperaturas de descomposición de los componentes de las biomásas lignocelulósicas.[28]

Shen y col. (2015) [29], reportan un listado de los principales compuestos que se derivan de los componentes de la biomasa, debido a las reacciones primarias durante el proceso de pirólisis, de la hemicelulosa, la celulosa y la lignina, donde identifican a compuestos altamente oxigenados como se muestran en la Figura 11.

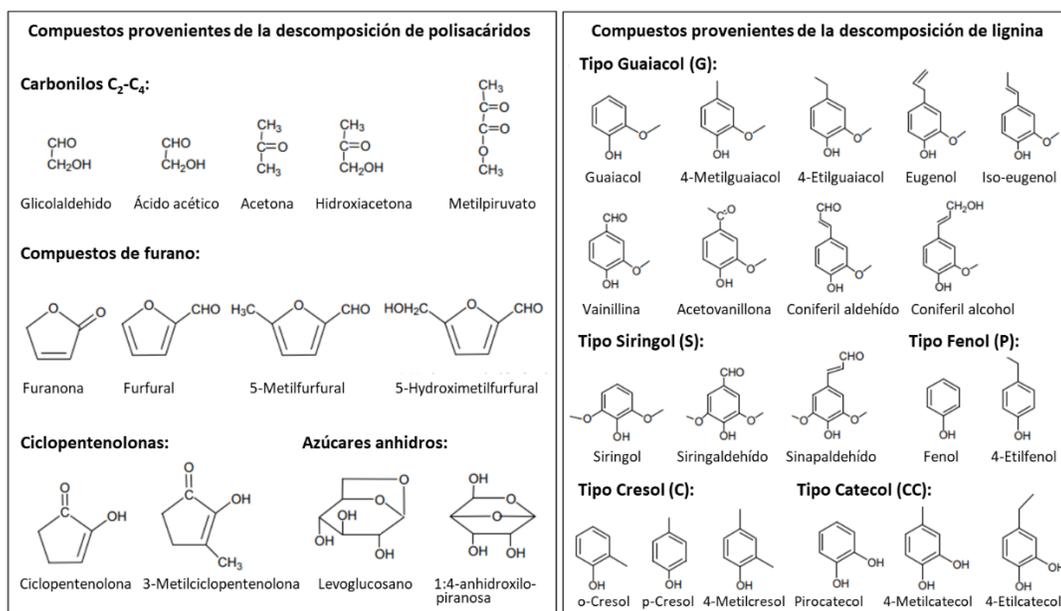


Figura 11. Principales compuestos oxigenados detectados en el bioaceite de la pirólisis de hemicelulosa y celulosa (izquierda) y de lignina (derecha). [29]

2.4.4 Degradación térmica de la pectina

La pectina es un componente importante en algunos residuos lignocelulósicos, como las cáscaras de cítricos, residuos de manzana y algunas otras biomásas, como se mostró en la . Se sabe que su degradación ocurre entre 150 °C y 290 °C con un pico máximo en alrededor de 200 °C en las curvas de DTG, como se muestra en la Figura 12, que también puede verse desplazado ligeramente a temperaturas mayores o menores, dependiendo de su composición, lo que varía dependiendo del origen de la pectina [30]–[32]. Algunos compuestos identificados durante la descomposición térmica de la pectina en pirólisis en ambiente de nitrógeno a baja presión (20 mTorr) son el furfural, el metil-2-furoato y el 5-oxotetrahidrofuran-2-carbaldehído [33].

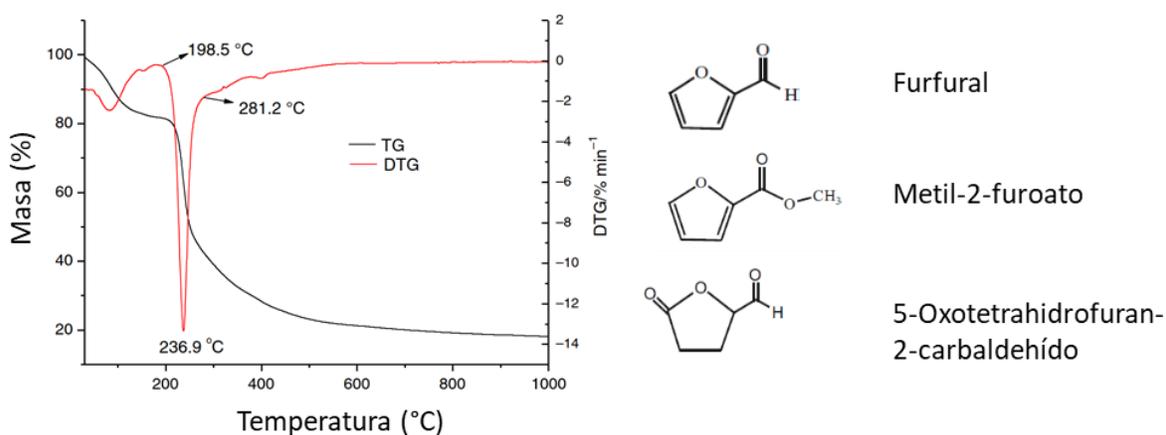


Figura 12. TGA y DTG característicos de la pirólisis de la pectina (izquierda) y compuestos principales que se obtienen de ella (derecha). [33]

2.4.5 Degradación térmica de los ácidos grasos (triglicéridos)

Algunas biomásas contienen cantidades importantes de triglicéridos, cuyo contenido de ácidos grasos puede variar significativamente dependiendo de su naturaleza. La Figura 13 muestra algunos perfiles de degradación (TGA y DTG) de aceites de semilla de guanábana, aceite de palma, aceite de coco, aceite de maíz, aceite de oliva y aceite de ajonjolí. Los estudios encontrados difieren en sus resultados e indican un intervalo de degradación para ácidos grasos que va desde 257 °C hasta 460 °C, con picos máximos en los diagramas de DTG desde 350 °C hasta 441 °C [34]–[37]. Alencar y col. (1983) [37] analizaron los productos de la pirólisis de los aceites de babassu, piqui y de palma, mediante GC/MS, y determinaron que los productos principales estaban constituidos por alcanos lineales y 1-alquenos, 94% para babassu, 68% para piqui y 95% para aceite de palma, así como pequeñas cantidades de hidrocarburos cíclicos. Entre los alcanos y alquenos principales encontraron: n-undecano, n-dodecano, n-tridecano, n-tetradecano, n-pentadecano, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-trideceno y 1-tetradeceno.

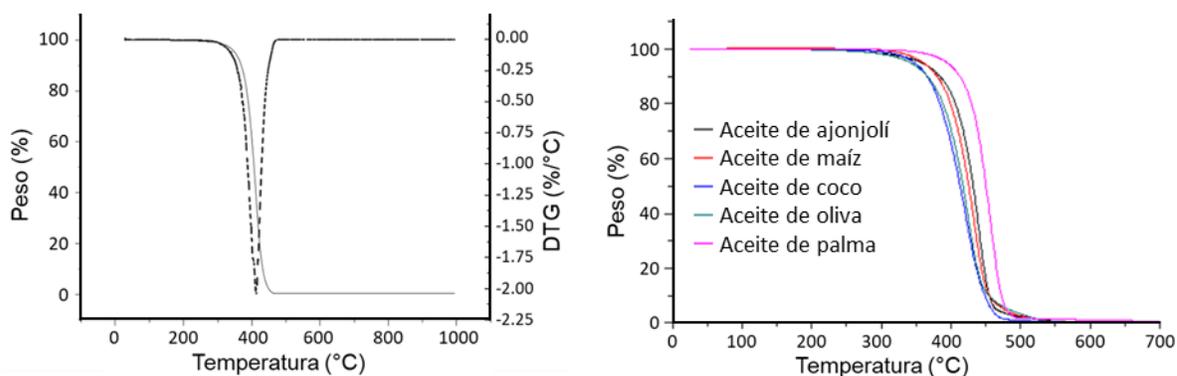


Figura 13. Curvas de TGA y DTG para aceite de semilla de guanábana (izquierda) [35] y curvas de TGA para varios aceites (derecha). [34]

Kraiem y col. (2017) [38], analizaron los productos de la pirólisis de aceite residual utilizado para freír y encontraron que el bioaceite contenía cantidades significativas de hidrocarburos cíclicos como ciclopropano, ciclododecano, 1-ciclodeceno, nonilciclopentano, ciclohexano, entre otros; así como hidrocarburos lineales saturados e insaturados, como n-alcanos (C_{13} a C_{17}), alquenos (C_9 a C_{21}); y diferentes compuestos oxigenados, como ácidos grasos (C_6 a C_{18}), aldehídos, cetonas y alcoholes.

2.4.6 Mecanismo de degradación de la biomasa

Existe aún una gran incertidumbre respecto al mecanismo primario de degradación térmica de la biomasa durante el proceso de pirólisis, uno de los mecanismos propuestos (Figura 14) hace referencia a tres etapas principales: a) formación de biocarbón, b) despolimerización y c) fragmentación. La formación de biocarbón ocurre a temperaturas menores de 500 °C, que consiste en la formación de un residuo sólido que presenta una estructura aromática policíclica, favorecida por reacciones intra e intermoleculares, resultando en una estructura altamente reticulada y térmicamente muy estable, acompañado de la liberación de agua y gases incondensables. La segunda etapa, comprende el proceso de despolimerización, que

consiste en el rompimiento de enlaces entre las unidades monoméricas de la biomasa y una consecutiva reacción de estabilización, dando como resultado una estructura con menor grado de polimerización y moléculas volátiles que formarán el producto líquido o bioaceite, en forma de monómeros, dímeros o trímeros. Por último, se tiene la etapa de fragmentación a temperaturas por arriba de los 600 °C, donde ocurre el rompimiento de enlaces en la estructura polimérica, sin que estos sean en las uniones monoméricas, produciendo principalmente fragmentos de bajo peso molecular, como gases incondensables y compuestos orgánicos condensables, de cadena corta y bajo peso molecular. En el proceso de pirólisis ocurren también reacciones secundarias debido a la presencia de fragmentos muy reactivos e inestables, que por las condiciones de temperatura bajo las que se encuentran generan reacciones de craqueo y/o recombinación [27].

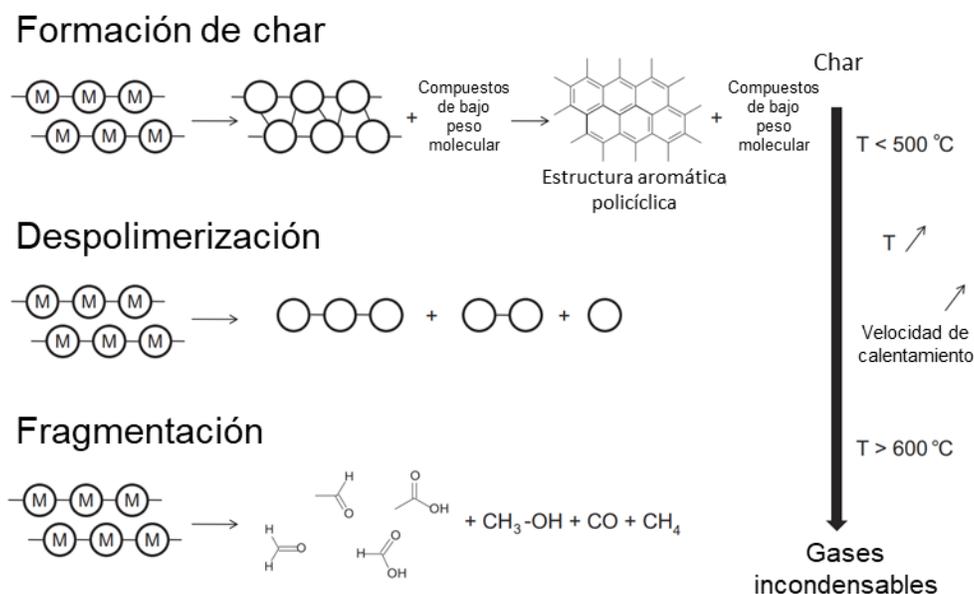


Figura 14. Mecanismos propuestos de degradación primaria de las biomásas lignocelulósicas durante procesos de pirólisis. [27]

2.4.7 Bioaceite

El bioaceite es el producto principal del proceso de pirólisis y contiene a los compuestos orgánicos aprovechables para diferentes fines, razón por la cuál es necesario determinar las mejores condiciones de operación para maximizar el rendimiento hacia este producto líquido. Akhtar y col. (2011) [39] mencionan algunas de las condiciones que pueden llevar a mejores rendimientos a bioaceite comparados con el biocarbón y el biogas. Algunas de estas condiciones son: temperaturas de entre 500 °C y 550 °C; tiempos de residencia cortos para los vapores producidos durante la descomposición primaria de la biomasa; tamaños de partícula de la biomasa de entre 0.4 y 0.85 mm; velocidades de calentamiento del orden de 500 a 700 °C/min; uso de gases inertes de arrastre como nitrógeno, helio o argón; y un porcentaje de humedad inicial de la biomasa de aproximadamente 11.5 % o menor. Estos rendimientos se ven afectados también por la naturaleza de la biomasa, es decir, de su composición. Se sabe que la hemicelulosa y celulosa tienden a producir compuestos que estarán en el bioaceite principalmente, a temperaturas no tan elevadas, porque de lo contrario producirán mayormente gases incondensables; otro factor que puede afectar significativamente el rendimiento a bioaceite son los minerales o iones metálicos presentes en la biomasa, se ha encontrado que principalmente metales alcalinos y alcalinotérreos como el K, Na, Mg, Ca, así como otros metales como el Fe, Cu, Ni y Zn tienen efectos significativos y promueven la formación de biocarbón y gases [40]–[44].

Se sabe que el bioaceite es una mezcla compleja de compuestos, que a grandes rasgos se pueden clasificar en alcanos, alquenos, ácidos carboxílicos, alcoholes, aldehídos, ésteres, cetonas, fenoles, amidas alifáticas, compuestos aromáticos, nitrilos aromáticos y alifáticos, e hidrocarburos aromáticos policíclicos [39], [45]. Todos ellos agrupan a un conjunto de hasta 350 compuestos diferentes. Entre los compuestos que se han identificado, se pueden mencionar al levoglucosano, furfural, hidroxiacetaldehído, hidroxiacetona, ácido acético, fenol y sus derivados metilados, catecol y derivados, resorcinol, entre muchos más [46]. Aguado y col. [47]

identificaron en la fase acuosa del bioaceite durante la pirólisis de aserrín de madera, a 90 compuestos diferentes, entre los que destacan: ácidos, ésteres carboxílicos, éteres y alcoholes. En menores cantidades, encontraron presentes formaldehído, metanol, ácido acético y butenal, así mismo, encontraron un gran número de fenoles sustituidos, ácidos, cetonas y aldehídos, entre otros. Mientras que en la parte orgánica identificaron a 55 compuestos diferentes, tales como al levoglucosano, 2-metoxi-4-(1-propenil)fenol, 2-metoxi-4-(2-propenil)fenol, 2-metoxi-4-metilfenol, 4-metilfenol, 1,2-bencenodiol, etc. Sin embargo, ninguno de los más de 145 compuestos se encontró en una alta concentración respecto al resto de los compuestos identificados, es decir, no encontraron alta selectividad a ningún compuesto en particular, lo que implica que es necesario encontrar una manera de aumentar la selectividad hacia aquellos compuestos o grupo de compuestos que son de interés para la industria de la transformación o como combustibles, y para ello el uso de catalizadores heterogéneos parece ser una buena alternativa.

Uno de los inconvenientes de la pirólisis convencional es la falta de selectividad hacia algún compuesto o grupo de compuestos, reflejado en la obtención de bioaceites cuya composición consta de una gran cantidad de compuestos, altamente oxigenados y corrosivos en perjuicio de los equipos utilizados en los procesos. Debido a ello, tampoco se pueden utilizar directamente en motores de combustión interna como combustibles y es necesario mejorar su calidad.

2.5 Pirólisis catalítica de biomasa lignocelulósicas

El procesamiento de la biomasa lignocelulósica tiene por objetivo obtener productos químicos de alto valor, que sirvan como sustitutos de los combustibles fósiles actuales y/o en su caso obtener sustancias precursoras para su uso en procesos posteriores. Algunos de estos compuestos pueden utilizarse en áreas de polímeros, alimentos o en la industria farmacéutica; como surfactantes, aditivos o solventes.

Se deben encontrar rutas o mecanismos que permitan mejorar la selectividad durante la pirólisis o para el posterior mejoramiento del bioaceite obtenido, mediante el uso de catalizadores ácidos heterogéneos. Estos catalizadores idealmente deben ser recuperables y reutilizables, además de tener las características adecuadas para promover una mejor ruta de reacción hacia los compuestos de interés.

Una primera alternativa es el uso de los catalizadores en una etapa posterior a la pirólisis (*ex-situ*), para mejorar la calidad del bioaceite mediante procesos de desoxigenación/alquilación/hidrogenación para la formación de compuestos deseables en el rango de las gasolinas, diésel, gasavión, etc.

Ésta alternativa tiene el inconveniente de necesitar una mayor inversión energética, debido a que implicaría condensar los vapores generados durante la pirólisis (\approx a 500-600°C) y posteriormente se tendrían que calentar nuevamente hasta las temperaturas necesarias para el proceso de mejoramiento catalítico, además de requerir una mayor cantidad de equipos de proceso.

Por otro lado, se tendría la alternativa de utilizar un catalizador *in-situ* en la pirólisis (pirólisis catalítica), que tendría la ventaja de realizarse todo el proceso en una sola etapa, sin los inconvenientes arriba mencionados.

La pirólisis catalítica ha sido utilizada al menos desde 1980 para la obtención de diferentes productos químicos, entre los cuales figuran: levoglucosano, acetato de calcio, hidroxiacetaldehído, olefinas, gasolinas, fenoles, éteres, anisoles, cresoles, polifenoles, 2-furaldehído, alcanos, alquenos, acetol, ácidos carboxílicos, entre otros [48].

Las zeolitas ZSM-5 son ampliamente conocidas por su actividad catalítica en procesos de craqueo del petróleo y han sido utilizadas para diversas biomásas. Estas zeolitas, muestran generalmente un buen compromiso entre la actividad, selectividad, baja desactivación por coque, una alta estabilidad térmica y buenos rendimientos hacia compuestos aromáticos.

También pueden utilizarse zeolitas dopadas con metales como Cu, Fe o Zn. Otro material utilizado en la pirólisis de biomasa es la MCM-41, debido a su alta área superficial, acidez moderada y mesoporosidad.

Otros catalizadores que han sido utilizados y que muestran buenos resultados son las alúminas, alúminas sulfatadas y óxidos de Ca y Mg [23], [49]. Así mismo, hay estudios que indican que ciertos metales alcalinos y alcalinotérreos tienen un efecto catalítico para el craqueo de los fragmentos de alto peso molecular que se generan durante la pirólisis de las biomásas, favoreciendo la formación de compuestos aromáticos, siendo los de mayor actividad el Na, K y Ca [42], [44], [50].

2.5.1 Producción de hidrocarburos aromáticos mediante catalizadores microporosos

Kelkar y col. (2015) analizaron 10 tipos diferentes de catalizadores en la pirólisis rápida de residuos de álamo [$\approx 80\%$ celulosa + hemicelulosa y $\approx 22\%$ lignina [51]], de los cuales encontraron que la zeolita H-ZSM-5 fue la que presentó la mayor selectividad a aromáticos, como benceno, tolueno, metilfenoles y p-xileno.

El bioaceite producido contenía menos del 2% en peso de compuestos oxigenados, así como una baja producción de coque.

La bauxita presentó un nivel de desoxigenación similar mientras que los aluminosilicatos y las zirconias presentaron buenos niveles de desoxigenación, pero ninguna selectividad.

Encontraron también que las relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 23 y 30 en la H-ZSM-5 incrementan la producción de benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos, mientras que una relación mayor a 50 favorece la producción de xilenos.

Adicionalmente, concluyeron que factores como una alta acidez en los catalizadores tienden a producir un alto rendimiento hacia coque y gases incondensables, por lo que en el caso de la H-ZSM-5 los mejores resultados hacia aromáticos y menores niveles de coque los obtuvieron para aquellos catalizadores con las menores relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ [52].

También encontraron que el uso de catalizadores mesoporosos como la MCM-41, cuyas características de alta área superficial, mayor diámetro de poros frente a la H-ZSM-5, y mayor volumen de poros puede ser muy útil para promover el craqueo de

los productos de pirólisis, sin embargo, una elevada acidez en los sitios activos promueve la formación de coque, por lo que sería necesaria modular la acidez del catalizador.

Li y col. [53] encontraron que el uso de catalizadores a base de H-ZSM-5 durante la pirólisis de aserrín de pino reduce considerablemente el contenido de ácidos en el bioaceite, especialmente con una carga de 4% de Fe y 4% de Zr, disminuyen la producción de fenoles y mejoran significativamente la selectividad a hidrocarburos. A mayores contenidos de Fe se promueven los procesos de desoxigenación y la generación de hidrocarburos. Adicionalmente, la inclusión de Fe en H-ZSM-5 mostró mejoras en sus características, como una mayor estabilidad estructural. Recomiendan el uso de ambos si el objetivo es mejorar la selectividad hacia aromáticos. Algunos compuestos como el benceno y sus derivados son de especial interés para la producción de plásticos, caucho, fibras, detergentes, pesticidas, tintes, entre otros. Mientras que el naftaleno y sus derivados son materia prima para la producción de dispersantes como solventes, agentes extractores de sulfuros, producción de plásticos, asistentes en el teñido de fibras, etc.

Mullen y Boateng [54] estudiaron la pirólisis catalítica de lignina extraída de diferentes fuentes a 650 °C, en presencia de H-ZSM-5 y de una mezcla de óxidos CoO/MoO₃. Encontraron que la selectividad hacia aromáticos específicos varía con la naturaleza de cada tipo de lignina con ambos catalizadores, y que el mecanismo por el cual se incrementa la producción de hidrocarburos aromáticos en H-ZSM-5, es debido a una mejora en la despolimerización de la lignina, con una subsecuente formación de olefinas y una etapa final de aromatización.

2.5.1.1 Pirólisis catalítica de biomasa ricas en celulosa/hemicelulosa

En un estudio realizado por Wang y col. [55] sobre la pirólisis catalítica en presencia de H-ZSM-5 de los componentes individuales de la biomasa (hemicelulosa, celulosa y lignina), determinaron que la celulosa tiene un mayor rendimiento hacia aromáticos, respecto a la hemicelulosa y lignina respectivamente, como se puede

observar en la Figura 15 (a). En la misma figura (c) se puede observar que existe una relación lineal entre la cantidad de CO emitido por cada componente durante la pirólisis catalítica a 600°C y la producción de compuestos aromáticos, y se puede observar además en (b) que los rendimientos hacia coque siguen un orden decreciente de lignina > hemicelulosa > celulosa.

Así mismo, determinaron rendimientos de 4.5, 8.3 y 5.2% para la formación de hidrocarburos ligeros (C₁-C₄) a partir de celulosa, hemicelulosa y lignina respectivamente, de los cuales más del 50% corresponden a etileno y el 25% en promedio corresponden a propileno.

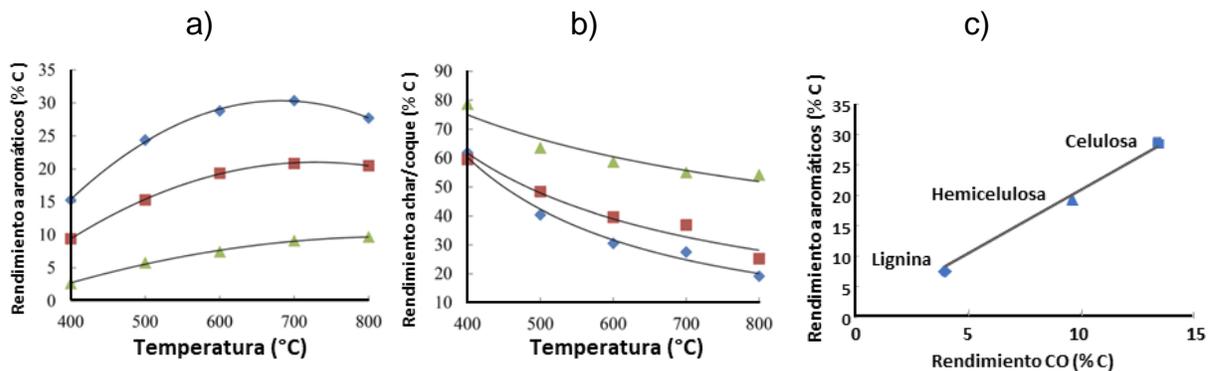


Figura 15. Efecto de la temperatura de reacción, en la pirólisis catalítica de celulosa (◆), hemicelulosa (■) y lignina (▲), en presencia de H-ZSM-5, sobre los rendimientos a) hacia hidrocarburos aromáticos y b) hacia la producción de coque. c) Correlación entre el rendimiento hacia aromáticos y la producción de CO durante la pirólisis a 600°C.[55]

A partir de los resultados de la pirólisis catalítica de los componentes individuales, calcularon los rendimientos teóricos que deberían de obtener para la pirólisis a 600°C del pasto varilla, y determinaron que sus cálculos teóricos son altamente consistentes con sus resultados experimentales. Los cálculos teóricos para los rendimientos a CO, CO₂, biocarbón/coque, aromáticos e hidrocarburos C₁-C₄, presentaron diferencias de apenas un 1% en promedio entre los valores calculados y los experimentales.

Los autores concluyeron que no existe un efecto significativo de la interacción entre los componentes de la biomasa durante la pirólisis catalítica y no catalítica. Lo que sugieren también, es que la distribución de productos depende únicamente de la relación entre la cantidad hidrógeno/carbonos presente en la biomasa (H/C_{eff}).

Karnjanakom y col. [56] realizaron un estudio comparativo de la pirólisis catalítica de celulosa y lignina a 600°C, en presencia de Al-MCM-41 impregnada con diferentes cargas de Mg. En este estudio, determinaron que el incremento de 0.25% hasta 10% de Mg en el catalizador, produce un aumento de hidrocarburos aromáticos totales desde $\approx 35\%$ hasta un 75% aproximadamente, con un marcado incremento de selectividad hacia benceno. También observaron una disminución de selectividad hacia tolueno, indenos y naftalenos, así como desaparición de productos como xilenos y etilbenceno.

Durante la pirólisis catalítica de lignina con el mismo catalizador y las mismas cargas de Mg, observaron un menor efecto hacia aromáticos totales, con variaciones de apenas un 10% en promedio, pero si una alta ($\approx 90\%$) selectividad a benceno para un 10% en peso de Mg contra un 45% aproximadamente cuando se tiene una carga de Mg de 0.25%; la selectividad hacia otros aromáticos prácticamente se nulificó. De estos estudios, concluyen que la introducción de cationes alcalinos para modular la acidez del catalizador ayuda a disminuir la producción de coque a partir de la polimerización de productos intermediarios, además de que la estructura mesoporosa ayuda a que una mayor cantidad de estos intermediarios oxigenados de mayor tamaño entren en los poros hacia los sitios activos. Sobre los sitios activos ocurren los rompimientos de los enlaces C-O y C-C, de tal manera que se favorece el craqueo catalítico de las moléculas grandes y el proceso de desoxigenación.

Karnjanakom y col. [56] también analizaron la descomposición de tallos de girasol y observaron una mayor producción de aromáticos totales al tener 1% de Mg sobre el Al-MCM-41. El uso de este catalizador mostró un rendimiento total a aromáticos de $\approx 85\%$, selectividades de 40% hacia benceno, 30% a tolueno y un 15% a xilenos, así como disminución a etilbenceno e indenos a valores menores al 5%. Observaron que la adición de Mg generó mejoras significativas en los rendimientos

hacia hidrocarburos totales e incrementos en las selectividades hacia los compuestos benceno, tolueno y xilenos.

Vichapund y col. [57] estudiaron la pirólisis a 500°C de residuos de jatropha provenientes de la extracción de aceites, utilizando catalizadores a base de CaO. Estos catalizadores fueron preparados con barro de cal residual de las industrias de pulpa y papel, y fueron impregnados con Ni y Fe. Encontraron que el uso de CaO sin impregnar produjo 35% de hidrocarburos alifáticos, 27% de cetonas y 12 % de aldehídos. Cuando utilizaron Fe/CaO encontraron rendimientos de 40% a alifáticos y 30% a cetonas.

Los tres catalizadores mejoraron la selectividad de cetonas, principalmente 2-nonadecanona y 2-pentadecanona. En los hidrocarburos alifáticos, la selectividad fue mayoritariamente hacia hidrocarburos del rango del diésel (C₁₃-C₂₀) y en menor proporción aquellos del rango de las gasolinas (C₅-C₁₂). De manera general, no hubo cambios de los rendimientos hacia aromáticos, en todos los casos (sin catalizador, con CaO, Ni/CaO y Fe/CaO) los rendimientos fueron de 3% en promedio; sin embargo, la cantidad de compuestos nitrogenados se redujo de un 20% a un 9% en promedio con los tres catalizadores utilizados. Con el uso de estos catalizadores, se vieron favorecidos los procesos de descarboxilación de ácidos para su conversión a hidrocarburos alifáticos, sin promover la aromatización de intermediarios.

Mante y Agblevor [58] analizaron el efecto del catalizador H-ZSM-5 sobre las características del bioaceite obtenido durante la pirólisis de seis tipos diferentes de biomásas: tres maderosas (pino, álamo híbrido y pinyon-juniper), uno herbáceo (pasto varilla), un residuo agrícola (residuos de maíz) y un residuo forestal (corteza de pino). Encontraron resultados que no coinciden del todo con los resultados de Wang y col. [55], por lo que sugieren que, además del contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina, existen otros factores importantes que modificarán la distribución de los productos de la pirólisis. Estos factores pueden ser, por ejemplo, la composición de cada biopolímero, el tipo de monolignoles presentes en la estructura, o las unidades de hemicelulosa.

Biomásas con contenido similar de celulosa, hemicelulosa y lignina pueden generar una distribución de productos muy diferente debido a diferencias estructurales fundamentales en cada componente. Mante y Agblevor [58] sugieren además que ligninas altamente metoxiladas generan fenoles metoxilados que presentan baja reactividad sobre H-ZSM-5, por lo tanto, generan menor cantidad de compuestos monoaromáticos. También encontraron que aquellas biomásas con alto contenido de metales alcalinos y nitrógeno reducen la conversión a hidrocarburos, debido aparentemente a la desactivación que generan sobre el catalizador.

Resultados similares respecto a la producción de hidrocarburos aromáticos y otros alifáticos han sido reportados. Entre ellos, la pirólisis de paja de trigo empleando H-ZSM-5 como catalizador [59], en donde encontraron que los rendimientos más altos a bioaceite fueron a 550°C, con aumentos en los rendimientos a aromáticos y aromáticos oxigenados conforme se incrementó la relación catalizador/biomasa.

Durante la pirólisis de tallos de girasol, encontraron selectividades cercanas al 60% hacia hidrocarburos totales (aromáticos y alifáticos) en bioaceite al utilizar alúmina sola. Con una carga de entre 1 y 2.5% de Fe o Cu sobre alúmina, la selectividad a monoaromáticos (BTX) se incrementó hasta niveles de 80%. Al incrementar la carga de Cu a 2.5%, la selectividad se incrementó hasta un 89%, de los cuales 84% correspondió a aromáticos y cerca de un 5% a hidrocarburos alifáticos [60]. En la pirólisis reactiva rápida catalítica (RCFP) de aserrín de pino, en presencia de varios catalizadores y la co-alimentación de la biomasa con hidrógeno, los resultados mostraron mejoras significativas en los rendimientos a bioaceite y se mejoraron los procesos de desoxigenación, obteniendo un bioaceite con un contenido de oxígeno de 6.2 %, y un alto contenido de hidrocarburos alifáticos y aromáticos [61].

2.5.1.2 Pirólisis catalítica de biomásas ricas en ácidos grasos y la relación efectiva H/C

En un estudio realizado por Zhang y col. [62] analizaron la relación efectiva Hidrógeno/Carbono (H/C_{eff}) en algunas biomásas, definido como

$$\frac{H}{C_{eff}} = \frac{H - 2O}{C}$$

donde H, C y O son los moles de hidrógeno, carbono y oxígeno respectivamente. La relación efectiva H/C_{eff} para derivados del petróleo tienen valores entre 1 y 2, cercanos a 1 para benceno y cerca de 2 para alcanos. Mientras que para la biomasa lignocelulósica varía entre 0 y 0.3.

Las biomásas en forma general son deficientes en hidrógeno, por lo que encontrar la forma de incrementar esta relación de H/C_{eff} ayudaría a mejorar los rendimientos hacia aromáticos y olefinas. Por ejemplo, para glicerol cuya fórmula es C₃H₈O₃, tendríamos una relación de $H/C_{eff} = \frac{8-2(3)}{3} = 0.66$.

Los autores concluyeron que la relación entre la cantidad de carbonos e hidrógenos presentes en la biomasa juega un rol importante, principalmente para la producción de aromáticos y olefinas, es decir, el rendimiento mejora a medida que esta relación H/C_{eff} se incrementa, y relaciones bajas contribuyen a aumentar el coque en perjuicio de los catalizadores.

Ellos analizaron la pirólisis catalítica conjunta de tallos de arroz (H/C_{eff} = 0.22) con residuos de semillas oleaginosas, mismas que por su contenido de triglicéridos presenta una relación efectiva H/C_{eff} de 1.64. En sus resultados mostraron, que la pirólisis catalítica solo de los tallos de arroz en presencia de ZSM-5 con una relación SiO₂/Al₂O₃ de 30, generaba rendimientos de 12% a aromáticos (BTX) y 10% a olefinas (etileno y propileno).

La pirólisis de los residuos de semillas generó 45% de rendimiento a aromáticos (benceno, tolueno y xilenos) y 21% a olefinas (etileno, propileno y butenos en menor proporción), con una conversión total de apenas un 27%. Cuando realizaron la pirólisis conjunta de tallos de arroz y residuos de semillas, con una relación H/C_{eff} de 1.2, encontraron que los rendimientos fueron de 40% a aromáticos y 25% a olefinas. Estos rendimientos están aparentemente relacionados con una transferencia de hidrógenos de una biomasa a otra. La conversión total de los residuos de semillas también mejoró hasta niveles de 86%, lo que demuestra la ventaja de realizar la pirólisis conjunta de estas biomásas [63].

Análisis similares en la conversión catalítica de compuestos derivados de biomasa en presencia de H-ZSM-5, muestran resultados que indican que a medida que aumenta la relación entre H/C_{eff} también aumenta la producción de olefinas, con un máximo rendimiento de 50.8% y 21.5% a aromáticos para una relación de 1.2 [62]. Mientras que la pirólisis catalítica de tallos de arroz a 550°C, utilizando un catalizador microporoso a base de zeolita ZSM-5 (LOSA-1) mezclada con catalizadores mesoporosos ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y MCM-41) y macroporosos (CaO), indican que a medida que se incrementa el contenido de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hasta un 10%, se incrementa el rendimiento hacia olefinas y aromáticos, incrementándose también la selectividad hacia etileno y tolueno. Esto puede atribuirse a que la alúmina mejora los procesos de craqueo de las biomásas. La adición de CaO y MCM-41 en un 10% indicaron resultados similares en rendimiento hacia aromáticos y olefinas [64].

De acuerdo con estos trabajos, en términos generales la zeolita ZSM-5 favorece la selectividad hacia etileno y propileno en porcentajes similares. La alúmina, el CaO y la MCM-41 favorecen principalmente la formación de etileno. La alúmina reduce la formación de coque y presentó mayor selectividad a etileno, aunque tiene un bajo rendimiento global a olefinas ligeras y aromáticos [65].

La pirólisis catalítica de restos de bambú en co-alimentación con residuos de aceite lubricante, cuyas relaciones de H/C_{eff} son de 0.18 y 1.94 respectivamente, en presencia de H-ZSM-5, MgO y la combinación de ellos, han mostrado resultados positivos con rendimientos de hasta 70% hacia hidrocarburos (aromáticos, olefinas y alcanos) con un porcentaje de 60% de aceite alimentado con los residuos de bambú y el uso combinado de H-ZSM-5/MgO en una relación en masa de 3:2 generó principalmente compuestos monoaromáticos y en menor proporción poliaromáticos, lo que previene la formación de coque que desactiva el catalizador [66].

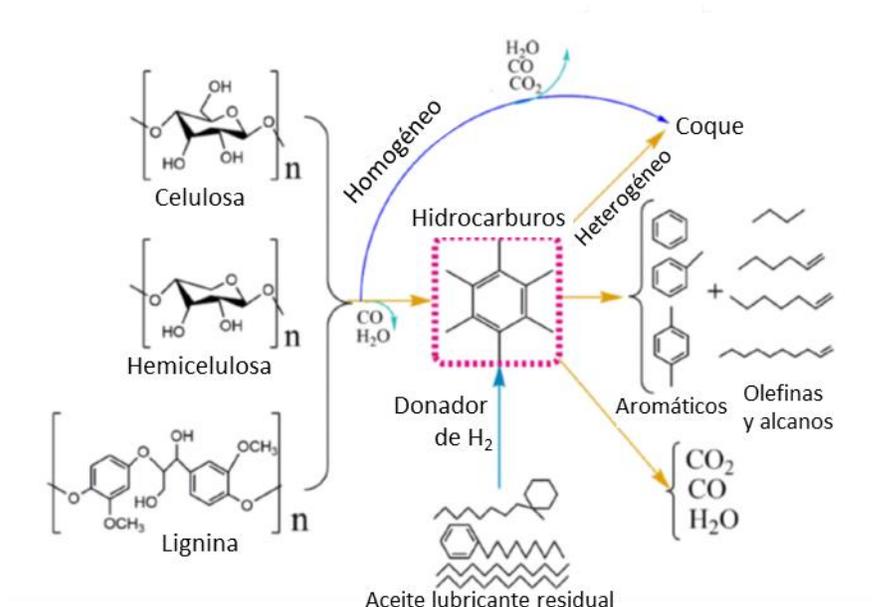


Figura 16. Red de reacción propuesta para la producción de aromáticos y olefinas mediante la co-alimentación de biomasa lignocelulósica y otras ricas en ácidos grasos, en un proceso de pirólisis catalítica. [66]

2.5.2 Pirólisis catalítica de biomasa lignocelulósica en catalizadores mesoporosos (MCM-41)

Los materiales mesoporosos como MCM-41 y SBA-15 tienen la ventaja de poseer áreas superficiales superiores a los 1000 m²/g, una estructura uniforme de poros hexagonales unidimensionales y diámetros de poro que pueden variar entre los 1.4 nm hasta los 10 nm, dependiendo del surfactante utilizado en su síntesis. Estos materiales poseen una acidez débil, pero pueden incorporarse algunos metales a su estructura para conferirle acidez. También pueden utilizarse como soportes para depositar en su superficie algún metal que pueda actuar como catalizador.

Antonakou y col. [67] estudiaron los catalizadores de Al-MCM-41 con diferente proporción de Al/Si y sus modificaciones con Cu, Fe y Zn, durante la pirólisis de las biomasa Lignocel HBS 150-500 y Miscanthus. Sus resultados indicaron que todos los

catalizadores modificaron significativamente la composición del bioaceite resultante, reduciendo el contenido de ácidos, carbonilos y compuestos de alto peso molecular.

Mostraron incrementos en los rendimientos hacia fenoles, hidrocarburos y compuestos aromáticos policíclicos. Este incremento hacia aromáticos lo atribuyeron a la presencia de diámetros de poro significativamente grandes, que permiten el ingreso de una mayor cantidad de fragmentos de alto peso molecular hacia los sitios activos de los catalizadores, permitiendo el craqueo, así como el reformado y posterior aromatización dentro de los poros.

También indican que el uso de estos catalizadores mesoporosos estaría promoviendo las reacciones de descarboxilación, descarbonilación, deshidratación y aromatización de los compuestos oxigenados hacia hidrocarburos y compuestos aromáticos. El uso de Fe y Cu parecen promover la producción de fenoles cuando la relación Si/Al es bajo (20), mientras que para relaciones de Si/Al mayores (40 y 60) se promueve la formación de hidrocarburos y una mayor reducción de los ácidos en el bioaceite. Adicionalmente, la presencia de Cu, Fe o Zn contribuye a reducir el contenido de aromáticos policíclicos y un incremento en la producción de hidrógeno (principalmente con el Cu).

Casoni y col. [68] analizaron el uso de MCM-41 modificado con Fe, Al y Cu durante la pirólisis de celulosa microcristalina a 400 °C. Observaron que el uso de estos catalizadores provocó incrementos en el rendimiento a la fracción líquida y reducciones importantes en el contenido de levoglucosano. También notaron aumentos en el rendimiento a levoglucosanona (LGO), a 1,4:3,6-dianidro- β -d-glucopiranososa (DGP) y hacia (1S,5R)-5-hidroxi-3,7-dioxabicyclo[3,2,1]octan-4-ona (LAC). Al parecer la acidez moderada de los catalizadores promovieron las reacciones de deshidratación, mientras que las propiedades redox de los catalizadores promovieron reacciones de isomerización. Por ejemplo, el Fe-MCM-41 produjo una reducción de alrededor del 77% de levoglucosano, así como incrementos del 78% a

LGO y 10% a LAC. Apparently the Fe presented low redox activity compared with Cu.

As can be seen, the modification of these mesoporous materials with some metals to confer acidity, can help to improve the quality of biooil and promote the production of certain compounds of industrial interest for different applications.

Vanadium is another metal that can be used to modify the structure of MCM-41 and confer moderate acidity, increasing also its deoxygenation capacity. The incorporation of V can provoke the formation of Lewis and Brønsted sites, by the combination of vanadium with isolated silanol groups or by the combination with hydroxyl groups that are formed by the dissociation of water at high temperatures [69].

Kim and col. [70] used H-V-MCM-41 with 5, 10 and 30% of V for the improvement of biooil from the pyrolysis of the individual components of lignocellulosic biomass. The catalyst with 10% of V showed the best catalytic activity for the production of furan compounds, such as furfural, from cellulose. They found that this catalyst has a better deoxygenation capacity, which translates into a marked increase in the production of monoaromatics from xylene, as well as acetic acid.

This catalyst also showed improvements in the production of phenolic and monoaromatic compounds from lignin. They conclude that the vanadium incorporated in the structure of MCM-41 has a higher catalytic activity compared with vanadium oxide deposited on the surface. It seems that the use of vanadium can contribute to a higher yield of desired compounds such as furans and aromatics.

2.6 Potencial del bagazo de Agave Salmiana para la producción de bio-combustibles y otros productos químicos de alto valor agregado mediante pirólisis

Como se mencionó en la sección 2.2, el bagazo de *Agave Salmiana* es un residuo agroindustrial que se genera en cantidades importantes en la producción de mezcal. Es necesario encontrar alternativas de aprovechamiento, que ayuden a mitigar la contaminación que estos pueden generar al medio ambiente. Como lo mencionan Hoz-Zavala y Nava Diguero [71] y Jiménez Muñoz y col. [72], estos residuos pueden generar contaminación al suelo, aumentando su acidez y provocando otras alteraciones. También pueden generar filtraciones a cuerpos de agua, además de generar un fuerte mal olor en los alrededores de los depósitos.

Hasta ahora, los principales usos que se le dan al bagazo de agave es como complemento alimenticio para ganado vacuno y caprino [73], sin embargo puede tener consecuencias negativas en la salud de los animales, debido a que posee un bajo valor nutricional y que está compuesto principalmente por fibras de tamaño considerable. Otro uso que se le da es para mejorar el contenido de materia orgánica en los suelos de cultivo y aumentar su acidez [22]. El bagazo de agave también se utiliza como combustible en los mismos hornos para la cocción del agave, sin embargo, tiene una baja capacidad calorífica de 9.55 MJ/kg, comparado con el gas licuado de petróleo que tiene una capacidad calorífica de 48 MJ/kg. Por ello, es importante explorar otras formas de aprovechamiento del bagazo de *Agave Salmiana* y otros tipos de residuos agrícolas o agroindustriales, para la generación de compuestos químicos de interés industrial o de bio-combustibles para distintas aplicaciones.

El bagazo de agave tiene una composición rica en hemicelulosa, celulosa y lignina, con porcentajes que van desde un 4 a un 20% de hemicelulosa, de un 40 a un 70 % de celulosa y entre 7 y 20% de lignina [16], [17], [22], [72], [74], [75], siendo su composición dependiente de diversos factores, como las condiciones de cultivo, las condiciones del suelo y condiciones climáticas [22], así como de las condiciones del

proceso utilizados durante la producción del mezcal, que implica su cocción y posterior molienda.

También se ha reportado que el bagazo de Agave puede contener cantidades importantes de minerales, como el oxalato de calcio (CaC_2O_4) [76], que puede tener influencia durante las reacciones de hidrólisis ácida o enzimática, y puede tener efectos catalíticos durante la pirólisis.

Existen investigaciones que han explorado el uso del bagazo de Agave Salmiana, entre ellos se puede mencionar su uso para la producción de azúcares vía sacarificación enzimática y su posterior fermentación a etanol [76]–[78]; la obtención de pulpa de celulosa [72]; la formulación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para su uso como bactericida [79], o de CaO para uso industrial [80]; el uso del bagazo directamente para la producción de energía, mediante su carbonización y posterior uso como combustible sólido [81], [82].

Existen muy pocos estudios sobre el uso del bagazo como fuente para la obtención de bio-combustibles, gas de síntesis o productos químicos de alto valor agregado.

Algunos estudios respecto a la pirólisis y/o gasificación de derivados de *Agave Salmiana* fueron reportados [83], [84] recientemente, en donde se caracterizaron los productos de la fase gas mediante análisis termogravimétrico (TGA) acoplado con espectrometría de masas (MS), sin embargo, no hay hasta el momento un estudio más a fondo del bioaceite resultante o de los efectos del uso de catalizadores para su mejoramiento y aprovechamiento como biocombustibles o para la generación de otros productos químicos de interés para la industria de la transformación, o para la industria petroquímica.

Por ello, este trabajo se enfoca en estudiar de manera más detallada el potencial del bagazo de Agave Salmiana, como fuente de compuestos de alto valor agregado, así como el potencial uso de catalizadores mesoporosos con acidez moderada para

incrementar el rendimiento hacia productos de interés industrial, que permita aprovechar este residuo agroindustrial, y al mismo tiempo contribuir a reducir el impacto ambiental que este genera.

2.7 Simulación molecular aplicado al modelado de MCM-41 y la adsorción de amoníaco

La producción de compuestos químicos de alto valor agregado a partir de procesos de pirólisis de biomasa lignocelulósica requiere de un catalizador heterogéneo, que promueva ciertos mecanismos de reacción, que pueden ser mecanismos de desoxigenación, de deshidratación, de craqueo, entre otros. También es importante conocer las propiedades de los catalizadores, así como los mecanismos involucrados durante las reacciones sobre su superficie, y por lo tanto la manera en que las moléculas en fase gaseosa interaccionan con los sitios activos del catalizador. Una manera de determinar las propiedades de las moléculas y la forma de interacción con la superficie de un catalizador es mediante cálculos teóricos, utilizando la química computacional.

La química computacional abarca una amplia gama de métodos matemáticos empleados para describir a los átomos y sus interacciones, estos métodos se pueden dividir en dos grandes grupos: la mecánica molecular y la mecánica cuántica.

La mecánica cuántica se basa en la ecuación de Schrödinger para describir al átomo, considerando explícitamente la estructura electrónica, por lo tanto, es posible derivar propiedades que dependen de la distribución electrónica y particularmente para investigar reacciones químicas, en los cuales los enlaces químicos se rompen y se forman. Existen varias teorías para tratar a los sistemas moleculares, entre ellos la teoría del orbital molecular, los métodos semiempíricos, los métodos de primeros principios (*ab initio*), la teoría de Hückel y la teoría del enlace de valencia. Otra aproximación a la mecánica cuántica es la teoría de los funcionales de la densidad (DFT), que considera funciones para cada electrón. La idea central que fundamenta

DFT [85] es que existe una relación entre la energía electrónica total y la densidad electrónica. Esta es una de las teorías que se ha empleado ampliamente, debido en buena medida a que considera la correlación electrónica.

Para comprender el proceso implicado durante el proceso catalítico para mejorar la calidad del bioaceite, es necesario modelar la superficie del catalizador, los sitios activos y la forma en que las moléculas interactúan con la superficie, es decir la forma en que estos se adsorben, reaccionan y se desorben para generar nuevos compuestos.

2.7.1 Modelado de silicatos amorfos tipo MCM-41

Ugliengoy col. [86] desarrollaron un modelo más realista de la superficie de la sílica amorfa, que consideró diferentes grados de hidroxilación (7.2, 5.4, 4.5, 2.4 y 1.5 OH/nm²), ya que ello define la hidrofobicidad o hidrofiliidad de estos materiales y, por lo tanto, su capacidad de adsorción. Ellos partieron del modelo de una cristobalita cristalina modelada por dinámica molecular, posteriormente aplicaron DFT empleando B3LYP/6-31G(d,p) a porciones más pequeñas (15 Å de espesor).

Ellos observaron que a medida que se tiene una mayor densidad de grupos hidroxilos, las distancias de enlace H – O se hacen más cortas (1.84 Å) debido a la fuerte interacción entre los grupos OH, sin embargo el modelo que mejor representa a los datos experimentales (a 150 °C) es aquel que contiene 4.5 OH/nm², dando como resultado longitudes H – O de 2 Å en promedio, mientras que las superficies con una densidad de OH entre 2.4 y 1.5 OH/nm², representan más adecuadamente a aquellas superficies pretratadas a 400 °C y 600 °C respectivamente.

Siguiendo esta metodología estos investigadores simularon la estructura de la MCM-41. Los resultados de sus simulaciones referentes a XRD y de IR corresponden muy bien con los datos experimentales (Figura 17). Utilizando este modelo de MCM-41, el mismo grupo de investigación estudió la adsorción de ibuprofeno en las paredes

internas de los poros con el objetivo de determinar las energías de adsorción en diferentes sitios activos, así como de entender las interacciones con la superficie [87].

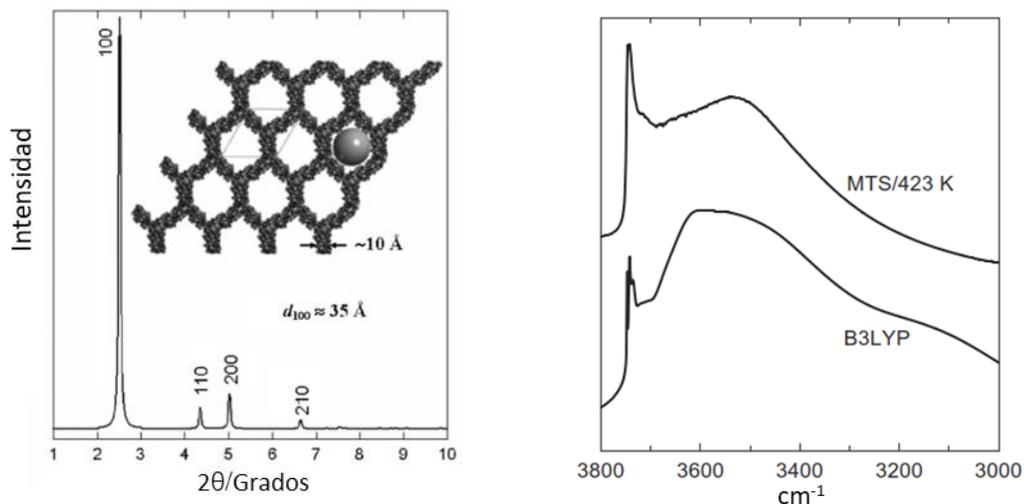


Figura 17. XRD simulado para una MCM-41 (izquierda) y espectro de IR simulado (B3LYP) comparado con un IR experimental de una sílica (MTS) desgasificada a 423 K. [86]

Gierada y col. [88] reportaron el estudio teórico de MCM-41, específicamente para analizar el grado de hidratación de la superficie, debido a la presencia de grupos aislados de OH o de grupos OH geminales (Figura 18). Para ello, utilizaron un funcional PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof), implementado en VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package), el modelo resultante tuvo una densidad de 8.6 tetraedros de silicio por nanómetro cúbico, una distancia Si-O-Si de aproximadamente 1.64 Å y un ángulo de enlace Si-O-Si de entre 103° a 180° dependiendo del anillo al que correspondan, entre más pequeño el anillo, menor es el ángulo Si-O-Si.

Determinaron una densidad de grupos OH de 5.8 OH/nm², lo que se aproxima mucho a lo reportado experimentalmente a temperatura ambiente tanto para MCM-41 (4.4 ± 0.5 OH/nm²) como para sílica amorfa (4.1 – 6.1 OH/nm²), de los cuales alrededor de un 89 % corresponden a grupos OH aislados y solo un 11 % corresponden a grupos OH geminales.

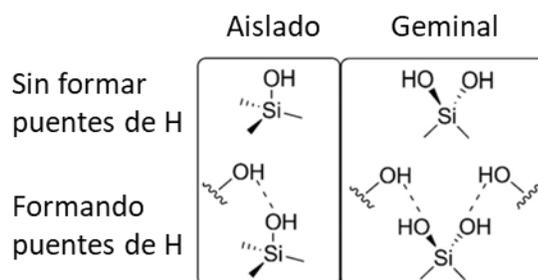


Figura 18. Tipos de grupos silanol en superficies de sílica. Adaptado de [88].

Otros estudios han sido reportados considerando átomos metálicos. Por ejemplo para la adsorción de etileno sobre un sitio de Cu en la superficie de sílica y MCM-41, Gao y col. [89] consideraron un modelo simple de Ni coordinado con cuatro oxígenos y optimizados con B3LYP/6-311+G(d,p). Balar et al [90] estudiaron las heterogeneidades de los sitios activos de Ni divalentes en una estructura de NiMCM-41 que consideró anillos de 2 a 6 tetraedros de SiO.

2.7.2 Modelado de sitios ácidos tipo Brönsted y la adsorción de amoniaco

La calorimetría de adsorción es una técnica útil para la caracterización de los sitios ácidos presentes en la superficie de un catalizador, y la molécula de amoniaco se utiliza como molécula sonda. Determinar la energía de adsorción del amoniaco permite cuantificar la fuerza y la cantidad de sitios ácidos presentes en un catalizador [91].

El amoniaco puede adsorberse a la superficie de un óxido metálico a través de un sitio Brönsted, mediante la transferencia de un protón de la superficie a la molécula. Otra forma de adsorberse es a través de un sitio Lewis, mediante la interacción entre el par de electrones del nitrógeno y un átomo metálico deficiente de electrones en la superficie. El amoniaco también puede adsorberse a través de puentes de hidrógeno,

ya sea entre el nitrógeno del amoníaco y los hidrógenos de los grupos hidroxilo, o entre los hidrógenos del amoníaco y los aniones de la superficie del catalizador [91].

Gorte y Crossley [92] mencionan que el amoníaco puede generar calores de adsorción con una elevada incertidumbre en ciertos casos. Principalmente si existen efectos de confinamiento en materiales como la zeolita H-ZSM-5 o mordenita, en los que existen interacciones adicionales entre las paredes y el amoníaco.

Fois y col. [93] reportaron el estudio de las propiedades estructurales y dinámicas de los sitios ácidos de Brønsted en una sodalita protonada utilizando dinámica molecular. Encontraron que la formación de enlaces por puentes de hidrógeno genera distorsiones locales significativas en la geometría estructural. También encontraron que el grupo hidroxilo tiene oscilaciones dentro y fuera del plano del anillo de seis tetraedros.

Zhou y col. [94] realizaron estudios sobre la localización y fuerza de los sitios ácidos de Brønsted en una zeolita MCM-22. Utilizaron un modelo de clúster y el funcional híbrido B3LYP, así como el conjunto base 6-31G**. Encontraron que los sitios Brønsted y las energías de adsorción del amoníaco, están fuertemente influenciadas por el entorno. Esto implica que, dependiendo del sitio en el que se encuentre el Al sustituido en la estructura, la energía de adsorción y estabilidad podrían cambiar significativamente. Determinaron energías de adsorción de 122 kJ/mol y 104 kJ/mol en sitios ácidos Brønsted para MCM-22.

Capítulo 3. Justificación, hipótesis y objetivos

3.1 Justificación

Los residuos agroindustriales, como el bagazo de *Agave Salmiana*, representan en muchos casos un problema de disposición final y medioambiental; por lo que es importante investigar su uso potencial para la generación de productos de alto valor agregado, como los biocombustibles o productos químicos de interés industrial, que han sido escasamente explorados hasta el momento.

El bioaceite que se obtiene de la pirólisis de las biomásas requiere un proceso catalítico para mejorar su calidad, mediante procesos de desoxigenación o hidrodesoxigenación. Los catalizadores deben tener acidez moderada, que favorezcan la desoxigenación y limiten la formación de coque, previniendo su desactivación. Para modular la acidez del catalizador, es conveniente utilizar metales con características básicas y desoxigenantes, que mejoren la selectividad hacia olefinas ligeras (C₂-C₄), hidrocarburos lineales y/o cíclicos ramificados, así como hacia aromáticos.

Diseñar un buen catalizador para el mejoramiento del bioaceite, requiere una buena comprensión de los fenómenos involucrados en la superficie del catalizador. La simulación molecular puede contribuir a entender los procesos catalíticos involucrados durante las reacciones en la superficie del catalizador. Para ello, es importante primero modelar el catalizador y entender los procesos de adsorción del amoniaco como molécula sonda de sitios ácidos para la transformación de biomásas, y posteriormente simular las reacciones de desoxigenación en la superficie del catalizador.

3.2 Hipótesis

El uso de catalizadores mesoporosos con características ácidas, como la MCM-41 modificada con Fe, permitirá mejorar la desoxigenación del bioaceite. La incorporación del Mg y el V moderarán la acidez del catalizador, y ayudarán a mejorar

la selectividad hacia olefinas e hidrocarburos aromáticos. La simulación de un clúster de MCM-Fe y la adsorción de amoníaco como molécula sonda para sitios ácidos, permitirán identificar los tipos de sitios ácidos (Brönsted o Lewis) presentes en este tipo de catalizadores y comprender el ciclo catalítico en la superficie del catalizador.

3.3 Objetivo general

Evaluar el potencial del bagazo de *Agave Salmiana* como fuente renovable para la producción de productos químicos de alto valor agregado, mediante el proceso de pirólisis catalítica y el uso de catalizadores mesoporosos del tipo MCM-41 con acidez moderada, empleando técnicas teóricas y experimentales para comprender los efectos del uso de los catalizadores sobre los productos de descomposición primaria.

3.4 Objetivos específicos

1. Obtener, acondicionar y caracterizar las biomásas que se utilizarán en los estudios de pirolisis, específicamente bagazo de *Agave Salmiana*, así como residuos de tuna.
2. Caracterizar las biomásas mediante análisis termogravimétrico, para determinar la forma en que se descomponen a diferentes temperaturas, que permitan determinar las condiciones adecuadas para la pirolisis catalítica y no catalítica.
3. Analizar e identificar los productos de la pirólisis no catalítica del bagazo de *Agave Salmiana*, con ayuda de un espectrómetro de masas.
4. Sintetizar los materiales mesoporosos MCM-41 y Fe-MCM-41 (MCM-Fe) mediante el método hidrotérmico, caracterizarlos y determinar su efecto en la evolución de los productos de la pirólisis catalítica del bagazo de *Agave Salmiana*.
5. Sintetizar los catalizadores Mg/MCM-Fe, V/MCM-Fe y V-Mg/MCM-Fe mediante impregnación húmeda incipiente, caracterizarlos y determinar su efecto en la

evolución de los productos de la pirólisis catalítica del bagazo de *Agave Salmiana*.

6. Proponer y validar un modelo de clúster del catalizador MCM-Fe, mediante el uso de DFT, en el cual se puedan realizar estudios de adsorción utilizando al amoníaco como molécula sonda. Con estos estudios, determinar las energías de adsorción de amoníaco y compararlos con datos experimentales, y con ello establecer la presencia de sitios ácidos Brønsted o Lewis.

Capítulo 4. Metodología

4.1 Metodología experimental

4.1.1 Obtención y preparación de biomásas lignocelulósicas

Las biomásas lignocelulósicas que se utilizaron fueron biomásas de desecho, como el bagazo de agave *Salmiana*, así como cáscara y semillas de tuna. El bagazo de agave se recolectó de una mezcalera localizado en el altiplano potosino, y los residuos de tuna se obtuvieron de dos variedades comerciales, blanca y Cardona, mismas que se consiguieron de plantíos localizados en el municipio de Ahualulco, S.L.P.

Posterior a su recolección en campo, estas biomásas se sometieron a diferentes pretratamientos (Figura 19), como: limpieza, troceado (1 – 1.5 cm), secado a 65°C en estufa hasta obtener una biomasa con humedad menor al 5%. La humedad de las biomásas se determinó con una termobalanza OHAUS modelo MB45. Posterior al secado se realizó la molienda y el tamizado, para obtener partículas malla 18, 35 y 50.



Figura 19. Metodología para la obtención de la biomasa lignocelulósica.

4.1.2 Caracterización de las biomásas

Análisis morfológico y de composición. Se realizaron análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) para conocer la morfología de las biomásas, así como la composición elemental de cada una. Así mismo, se realizó la cuantificación de los componentes de la biomasa, entre ellos: pectina, hemicelulosa, celulosa y lignina. Mientras que, para la semilla de tuna se realizó la cuantificación del contenido de aceites.

Análisis termogravimétrico. Se utilizó un analizador de TA Instruments modelo SDT 2960 TGA para conocer los perfiles de degradación térmica de cada biomasa, en el rango desde temperatura ambiente hasta 600°C.

4.1.3 Pirólisis

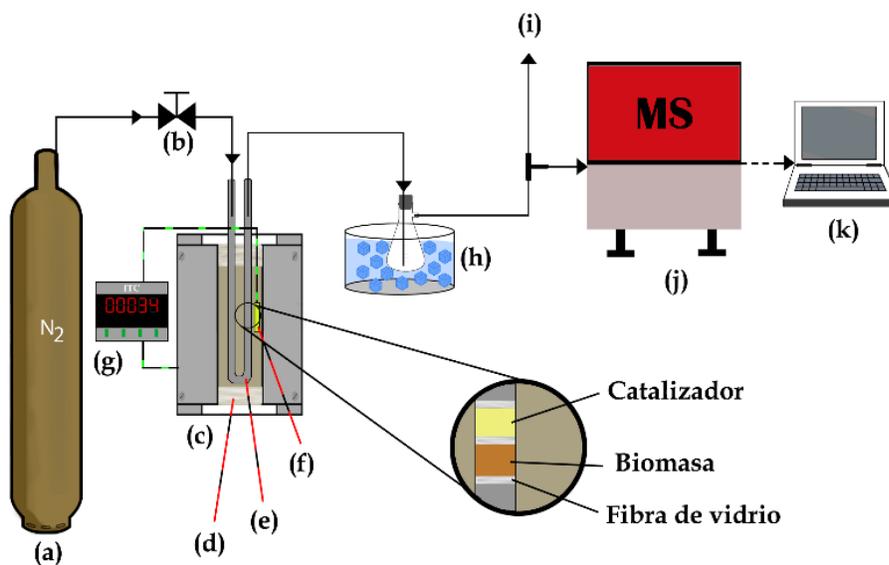


Figura 20. Esquema representativo del sistema de pirólisis de biomásas lignocelulósicas. a) Nitrógeno, b) válvula, c) horno, d) cerámica, e) Reactor, f) Termopar, g) Controlador de T, h) baño frío, i) venteo, j) espectrómetro de masas, k) computadora.

La pirólisis de las biomásas se realizó en un reactor tubular de ¼ de pulgada de acero inoxidable en forma de U (Figura 20), con cargas de 200 mg de biomasa y N₂ como gas de arrastre con un flujo volumétrico de 100 mL/min. Para la pirólisis catalítica, se colocó una cama de 80 mg del catalizador respectivo posterior a la cama de biomasa, utilizando fibra de vidrio como separador. Los productos de la pirólisis se monitorearon en línea con un espectrómetro de masas. Así mismo, se colocó a la salida del reactor una trampa enfriada con hielos, con la finalidad de cuantificar los vapores condensables, principales componentes del bioaceite. Para detalles paso a paso, consultar el Apéndice A.

4.1.4 Síntesis de los catalizadores

Preparación del soporte (para un procedimiento detallado paso a paso consultar el Apéndice B). Se preparó un soporte de MCM-41 mesoporoso (Figura 21), modificado con Fe para conferirle acidez. La relación molar de los reactivos para una relación Si/Fe de 20%, será: 1 SiO₂ / 0.65 CTAB / 0.5 NaOH / 62 H₂O / 0.01 Fe(NO₃)₃·9H₂O. Se siguió un procedimiento de síntesis hidrotérmica, cuyas principales etapas son:

- a) Mezclado de reactivos con agitación continua por 3 h
- b) Añejamiento en autoclave a 115°C por 24 h y secado por 5 h
- c) Tratamiento hidrotérmico en autoclave a 110°C por 16 h y posteriores lavados con solución de agua-etanol al 50% y secado
- d) Finalmente, calcinación con flujo de N₂ a 550°C durante 8 h, y con flujo de aire durante 4 h más.

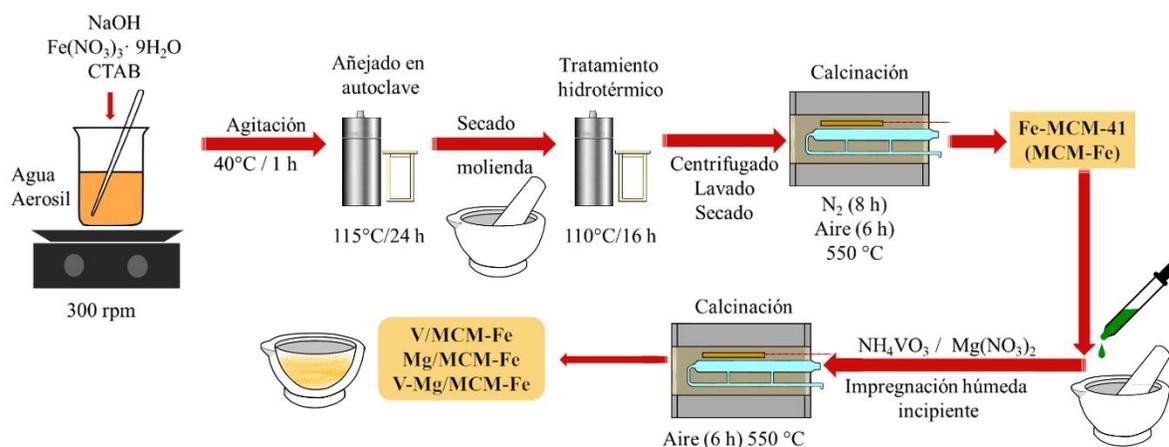


Figura 21. Metodología para la síntesis de los catalizadores a base de MCM-Fe.

Impregnación del soporte (para un procedimiento detallado paso a paso consultar el Apéndice B). Para finalizar la preparación de los catalizadores, se impregnó el soporte mediante la técnica de impregnación húmeda incipiente, con ello se prepararán los catalizadores V/MCM-Fe, Mg/MCM-Fe y Mg-V/MCM-Fe, con un contenido de 1 % en peso de V y/o Mg. Se utilizó vanadato de amonio como precursor del vanadio y nitrato de magnesio hexahidratado como fuente de Mg. Después de realizar la impregnación, las muestras se calcinaron con flujo de aire a 550°C durante 6 h y una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

4.1.5 Caracterización de los catalizadores

Los catalizadores se caracterizaron para conocer sus propiedades fisicoquímicas, estructurales y texturales.

Se empleó fisisorción de nitrógeno para determinar el área superficial, volumen, diámetro y distribución de poros a partir de los datos de desorción mediante el método BJH (Barrett – Joyner – Halenda) [95] y la aproximación para materiales mesoporosos desarrollada por Kruk, Jaroniec y Sayari (KJS) [96].

El equipo de fisisorción utilizado es uno diseñado y construido localmente por el Dr. Brent Handy y su grupo de investigación.

Se empleó difracción de rayos X en ángulos altos (DRX) y en ángulos bajos (SAXS) para determinar la estructura de los materiales, mediante su patrón de difracción, se utilizaron un instrumento Nanostar de Bruker y un Rigaku DMAX 2200.

Se emplearon las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM) para determinar la morfología y estructura de los catalizadores, así como el escaneo de energía dispersada (EDX) para conocer la presencia y distribución de los metales (Fe, V y Mg) en los catalizadores. Los equipos utilizados fueron un Hitachi STEM-5500 y un JEOL JEM 2010 F mismos que fueron facilitados en la Universidad de Texas en San Antonio (USA).

Se utilizó espectrometría de infrarrojo (FTIR) para monitorear la adsorción de piridina, con la finalidad de determinar la naturaleza Brønsted o Lewis de los sitios ácidos en cada catalizador. Para ello las muestras de catalizador se trataron in-situ mediante secado a 300 °C con flujo de nitrógeno a 50 mL/min por una hora, posteriormente se enfriaron a 100 °C para tomar el espectro infrarrojo a diferentes temperaturas y determinar la presencia de grupos silanol.

Se utilizó la piridina como molécula básica de prueba, para ello se empleó una celda ambiental de reflectancia difusa Harrick “Praying Mantis” con ventanas de KBr, en un espectrómetro Bruker Vector 22.

Posterior al pretratamiento, estando la muestra a 100 °C, se tomó el espectro de referencia y posteriormente se inyectaron 0.03 mL de piridina dentro del flujo de nitrógeno (50 mL/min) y se dejó fluir por 30 min para obtener la mayor impregnación posible, enseguida se registró el espectro a 100 °C y se calentó consecutivamente a diferentes temperaturas a las cuales se tomaron los espectros respectivos para monitorear la desorción de la piridina.

4.2 Descripción de las técnicas de caracterización utilizadas

4.2.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico es una técnica útil tanto para análisis cualitativo como para análisis cuantitativo. La técnica se basa en la descomposición que sufre la materia a elevadas temperaturas, así como el cambio en su masa a medida que se incrementa la temperatura [97].

El instrumento consta de una bandeja de platino o alúmina resistentes al calor, que se encuentra en equilibrio físico. Cualquier pérdida de masa en la muestra contenida en la bandeja, genera un desequilibrio, que a su vez generará una señal eléctrica a través de fotodiodos que hará que la bandeja vuelva a su posición de equilibrio. La cantidad de corriente eléctrica que se necesita para restaurar el equilibrio dependerá del grado de reducción de masa de la muestra.

4.2.2 Microscopía Electrónica

El microscopio electrónico de barrido (SEM: Scanning Electron Microscope) es un instrumento utilizado para obtener información superficial de materiales orgánicos e inorgánicos. Un microscopio opera con un haz de electrones y en alto vacío. Está compuesto principalmente por una columna de electrones, una consola de controles y un sistema de adquisición de imágenes [98].

En la columna de electrones, un emisor genera el haz de electrones, que luego es dirigido por lentes electromagnéticas. El haz de electrones se produce por un filamento metálico (cátodo) al alto vacío que luego es atraído por una diferencia de potencial hacia el ánodo. Un sistema de reflexión mueve el haz de electrones para hacer un barrido de la superficie del material, produciendo de esta manera señales de la interacción del haz con la muestra. Estas señales pueden ser rayos secundarios, rayos retro-dispersados y Rayos X.

Los rayos secundarios son los que permiten obtener las imágenes de la superficie del material. Los electrones retrodispersados producen imágenes con diferente brillantez como función de la composición de la muestra. Los rayos X permiten obtener información de la composición química de la muestra, mediante Espectrometría de Energía dispersiva (EDS o EDX).

En un microscopio SEM se pueden realizar microanálisis de zonas microscópicas de la muestra. Este microanálisis se fundamenta en que la estructura de cada elemento es diferente y al excitarlos emiten un patrón característico de Rayos X. Cada elemento químico emitirá rayos X con una energía y longitud de onda característico.

Dos condiciones requeridas para analizar las muestras mediante esta técnica son: que la muestra se encuentre libre de humedad y que la muestra sea conductiva.

En un microscopio electrónico de transmisión (TEM: Transmission Electron Microscope) la imagen se forma por la interferencia coherente entre el haz de electrones y la muestra [98]. La imagen de TEM provee información sobre la estructura de la muestra. Se recomienda utilizar muestras delgadas para obtener una mejor calidad de la imagen y que sea representativa de la estructura del material.

4.2.3 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X, se basa también en la emisión de un haz de electrones que luego se hacen incidir sobre una muestra. Los rayos X que inciden sobre una muestra cristalina son dispersados en diferentes direcciones, produciendo fenómenos de interferencia, que pueden ser constructivos o destructivos [98].

Cuando las ondas dispersadas se encuentran en fase ocurre un reforzamiento mutuo, dando origen a la difracción. Esto se cumple cuando los rayos X difractados por planos paralelos separados una distancia d , presentan una diferencia de camino

recorrido igual a un entero de la longitud de onda del haz incidente, lo que se define matemáticamente como la Ley de Bragg.

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta$$

Cuando se satisface la ley de Bragg, el haz incidente se difracta hacia el detector que mide la intensidad de la radiación y la posición angular de la reflexión.

4.2.4 Dispersión de Rayos X en ángulos bajos (SAXS)

La dispersión de rayos X en ángulos bajos es una técnica analítica que sirve para medir la intensidad de los rayos X dispersados en función del ángulo de dispersión. Es una técnica que permite medir ángulos muy pequeños del orden de 0.1 a 5 grados. Por lo tanto, de acuerdo con la Ley de Bragg, significa que se pueden determinar longitudes mayores comparados con difracción de rayos X, es decir, hasta unos 100 nm [45].

Las mediciones SAXS utilizan un arreglo en modo transmisión, y se necesita un emisor que genere un haz intenso y estrecho, ya que la señal de luz dispersada es muy débil y debe medirse en las cercanías del haz directo.

4.2.5 Fisisorción de nitrógeno

La fisisorción de nitrógeno a 77 K es una técnica utilizada para estudiar las propiedades de los materiales porosos. En esta técnica, el nitrógeno se adsorbe en la superficie del material y la cantidad de nitrógeno adsorbido depende de las condiciones de temperatura y presión. La adsorción ocurre debido a la presencia de fuerzas intermoleculares que dependen de la naturaleza del material adsorbente y del gas.

A partir los datos de la cantidad de gas adsorbido, se pueden calcular propiedades como el área superficial, la distribución del tamaño de poros y el volumen de poros.

Se hace referencia al proceso de adsorción cuando el número de moléculas adsorbidas aumenta con el tiempo, y se denomina desorción al proceso inverso, en el que las moléculas abandonan la superficie del material. También se utilizan los términos adsorción y desorción para referirse a las curvas o puntos correspondientes a las isothermas de un diagrama. Se hace referencia a una histéresis cuando las curvas de adsorción y desorción no coinciden.

Los materiales porosos pueden presentar diversos diámetros de poro. Dependiendo del tamaño de poro los materiales pueden clasificarse en:

1. Microporosos, cuando el diámetro de poro menor a 2 nm
2. Mesoporosos, cuando el diámetro de poros está entre 2 nm y 50 nm.
3. Macroporosos, cuando el diámetro de poros es mayor a 50 nm.

La fisisorción en materiales mesoporosos ocurre en al menos tres etapas. El primero de ellos es una adsorción en monocapa, en el que todas las moléculas del gas entran en contacto con la superficie del material. La segunda etapa ocurre como una adsorción multicapa, en el que no todas las moléculas entran en contacto con la superficie del material, debido a la presencia de varias capas de moléculas del gas adsorbido. Después de la adsorción en multicapa, sigue una etapa de condensación dentro de los poros llamado condensación capilar. La condensación capilar refleja una especie de equilibrio vapor-líquido en un sistema de volumen finito.

Los materiales mesoporosos generan una isoterma de adsorción tipo IV de acuerdo con la clasificación de la IUPAC. En este caso, se tiene una primera etapa inicial de adsorción en monocapa y multicapa, seguida de una condensación capilar y una etapa final donde se presenta una meseta de saturación, aunque a veces se tiene solamente una especie de punto de inflexión. Se puede tener una isoterma tipo IVa en el que se tiene una histéresis durante la condensación capilar.

Existen varios tipos de histéresis, aunque particularmente los materiales mesoporosos como la MCM-41 y SBA-15 presentan una histéresis tipo H1. La

histéresis H1 la presentan materiales con poros estrechos y uniformes, en el que los efectos de la red son mínimos y ocurre una condensación retardada.

4.2.6 Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

En esta técnica se emplea radiación electromagnética en el rango de 2500 nm a 25000 nm.

En el análisis de infrarrojo la luz es emitida por una fuente que produce el espectro completo de longitudes de onda, mismo que se hace pasar por un interferómetro. Este haz de luz se hace incidir sobre la muestra y parte de ella es absorbida. Esta absorción es característica de los enlaces presentes en las moléculas de la muestra. Al otro lado de la muestra, un detector recibe el haz de luz que atravesó la muestra, que posteriormente es analizado por ordenador. La computadora realiza el análisis de los datos, determinando cuál fue la absorción a cada longitud de onda y genera un espectro utilizando la transformada de Fourier

4.2.7 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica que se basa en la dispersión inelástica de la luz monocromática. Los fotones son absorbidos por la muestra y luego reemitidos. La frecuencia de la luz emitida por la muestra tendrá un corrimiento a frecuencias mayores o menores a la luz original, fenómeno al que se denomina efecto Raman [99].

Típicamente, un haz de luz monocromático incide sobre la muestra, la mayor parte de esta luz es dispersada elásticamente y solo una pequeña parte se dispersa inelásticamente.

Estos cambios en la frecuencia de la Luz al pasar por la muestra pueden proporcionar información sobre las transiciones vibracionales y rotacionales en las moléculas de la muestra.

Microscópicamente, estos cambios se deben a una excitación de la nube electrónica de la molécula debido a la interacción con el fotón incidente. Cuando el choque es inelástico implica que una cierta cantidad de energía ha sido ganada o perdida. Por lo tanto, la molécula no volverá al mismo estado fundamental, y se encontrará en un estado vibracional o rotacional diferente al estado inicial.

En general, un espectro Raman es una representación de la intensidad de la luz dispersada frente al número de onda.

Un instrumento de espectroscopía Raman consta comúnmente de una Fuente de excitación, un sistema de iluminación de la muestra, un sistema de selección de longitud de onda y un detector.

4.3 Metodología teórica

Los cálculos de simulación molecular se realizaron en primer lugar para obtener un modelo representativo de la estructura de óxido de silicio amorfo de la MCM-41 y su modificación con Fe, y en segundo lugar para determinar como la presencia y saturación de grupos hidroxilo en la superficie del catalizador tiene un efecto importante en la energía de adsorción de moléculas oxigenadas, empleando la adsorción de amoníaco como molécula modelo para determinar las energías de adsorción y poderlas comparar con valores experimentales previamente determinadas en el grupo de investigación [100].

Para obtener el modelo más adecuado de sílica amorfa se propusieron dos modelos (M1 y M2) para representar al soporte del catalizador. Para ello, se utilizó el programa Gaussian 09 y la teoría de los funcionales de la densidad con el funcional híbrido B3LYP con un conjunto base 6-311+G (2d, p) tanto para la optimización geométrica

como para los cálculos de energía. Estos cálculos se realizaron utilizando dos estaciones de trabajo con sistema operativo Linux (CentOS 7), equipados con:

1. Un procesador dual Intel Xeon E5-2630 v4 de 10 núcleos cada uno, teniendo un total de 40 procesadores virtuales, 64 GB de memoria y 4 TB de disco duro.
2. Un procesador dual Intel Xeon E5-2630 v4 de 10 núcleos con un total de 20 procesadores virtuales, 20 GB de memoria y 2 TB de disco duro.

Modelo M1

Para este modelo se tomó como base el modelo reportado por Aguilera del Toro y col. [101] para TiO_2 , consistente en un clúster de $(\text{TiO}_2)_{20}$, optimizado con una aproximación de gradiente generalizado (GGA) formulado por Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) implementado en SIESTA. Tomando como base este modelo se siguieron los siguientes pasos (Figura 22):

1. Se sustituyeron los átomos de Ti por átomos de Si y se reoptimizó el clúster para obtener la estructura $(\text{SiO}_2)_{20}$, utilizando para ello una función de intercambio-correlación de aproximación de gradiente generalizado (GGA) con el funcional híbrido B3LYP, así como un conjunto base 6-31G con una función difusa y polarización en los orbitales d y p, considerando una carga cero y espín restringido.
2. Se sustituyó un átomo de Si por un átomo de Fe en la estructura $(\text{SiO}_2)_{20}$, para obtener el clúster $(\text{SiO}_2)_{19}\cdot\text{FeO}_2$.
3. Se analizaron las diferentes superficies susceptibles de ser utilizadas para las adsorciones de la molécula modelo, y se hidroxilaron las superficies no expuestas.
4. Posteriormente, se generaron los potenciales sitios Brönsted o Lewis.
5. En todos los casos, se realizaron los cálculos de frecuencias para las estructuras de mínima energía para asegurarse que la estructura es estable con frecuencias positivas.

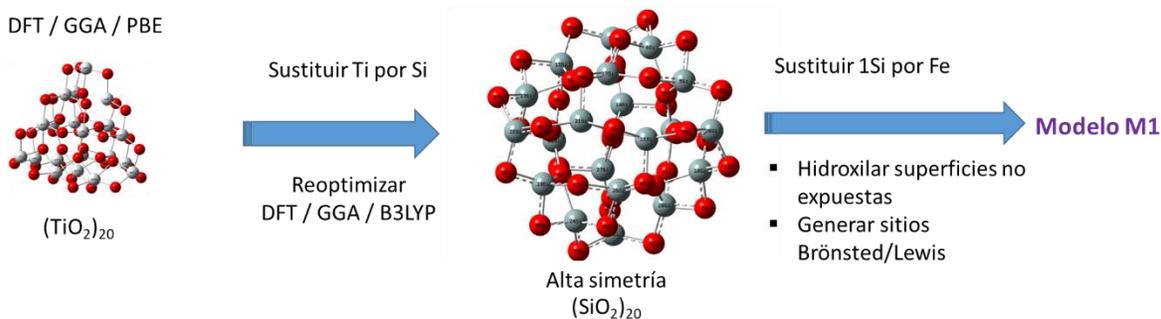


Figura 22. Esquema representativo de los pasos seguidos para obtener el modelo M1 de (SiO₂)₁₉·FeO₂ amorfo.

Modelo M2

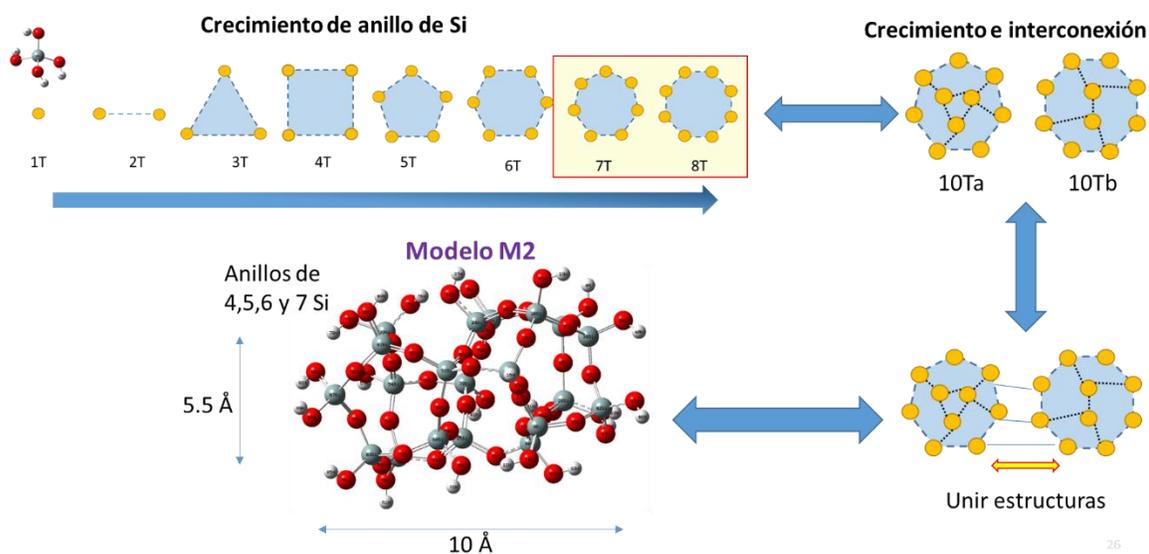


Figura 23. Esquema representativo de los pasos seguidos para obtener el modelo M2 de silicato amorfo.

Para el modelo M2, se procedió a generar una estructura con 20 átomos de silicio, partiendo de la optimización de un tetraedro sencillo (SiO₄), de la siguiente manera (Figura 23):

1. Se optimizaron estructuras en forma de anillos formadas por 3 hasta 8 tetraedros.
2. Se tomaron los anillos de 7 y 8 tetraedros, y se procedió a enlazar los silicios más próximos hasta completar dos estructuras con 10 silicios cada uno, etiquetados como 10Ta y 10Tb en la Figura 23.
3. Finalmente, estas dos estructuras de 10 silicios cada uno se enlazaron para formar una sola estructura de 20 silicios.
4. Posteriormente se siguieron los mismos pasos 2 a 5 descritos para el modelo M1.

Determinación de las energías de adsorción de amoníaco

De los dos modelos generados M1 y M2 se seleccionó el modelo M1 debido a que fue más sencillo por su estructura de mayor simetría, en ella se simuló la adsorción de amoníaco como molécula modelo y se determinaron las energías de adsorción, y se compararon con las energías de adsorción experimentales determinadas por microcalorimetría de adsorción de amoníaco. Las energías de adsorción se calcularon mediante la ecuación [102]:

$$\Delta E_{ads} = |E_{NH_3+cluster} - (E_{NH_3} + E_{cluster})|$$

Capítulo 7. Conclusiones

Se logró recolectar bagazo de *Agave Salmiana*, cáscara y semilla de tuna cardona, así como cáscara y semilla de tuna blanca. De estas biomásas, el bagazo de *Agave Salmiana* mostró la relación O/C más alta (1.16), mientras que la semilla de tuna cardona mostró el menor valor (0.21), debido aparentemente a su contenido de aceites que es de aproximadamente un 8.3 % en peso. Las cuantificaciones de los principales componentes de estas biomásas mostraron que el bagazo de *Agave Salmiana* contiene Hemicelulosa (33.6 %), celulosa (21.9%) y lignina (29.1%). La cáscara de tuna blanca contiene hasta un 62% de compuestos extraíbles, 21.3% de hemicelulosa, 11.3% de celulosa y solo un 2.5% de lignina.

Las biomásas recolectadas se sometieron a análisis termogravimétrico en el intervalo de temperaturas desde temperatura ambiente hasta 600 °C. Las cáscaras de tuna (blanca y cardona) mostraron temperaturas de descomposición más bajas (150 – 200 °C) comparados con el bagazo de *Agave Salmiana*, debido a un mayor contenido (61.9%) de componentes extraíbles, que se descomponen a baja temperatura.

Los tres tipos de biomasa analizados por TGA, cáscaras de tuna, semillas de tuna y bagazo de *Agave Salmiana* mostraron temperaturas de descomposición en el intervalo desde 150 °C hasta 500 °C. Los compuestos extraíbles son los que presentan las temperaturas más bajas de descomposición, entre 150 °C y 200 °C. Seguido de la hemicelulosa entre 220 °C y 300 °C, la celulosa con temperaturas de descomposición entre 300 °C y 370 °C. Los aceites en la semilla de tuna tienen temperaturas de descomposición entre 350 °C y 420 °C. La lignina es el componente que se descompone a mayor temperatura, con un pico máximo entre 450 °C y 480 °C.

A partir de la pirólisis del bagazo de *Agave Salmiana* se identificaron 29 compuestos diferentes, entre gases permanentes, agua, compuestos oxigenados, hidrocarburos ligeros (alcanos y alquenos), furanos y compuestos aromáticos.

El bagazo de Agave Salmiana tiene el potencial para ser utilizado como una fuente renovable para producir una amplia variedad de compuestos de interés industrial, tales como las olefinas, los furanos, compuestos aromáticos y algunos compuestos oxigenados mediante la pirólisis catalítica y el uso de catalizadores mesoporosos que contengan Fe, V y/o Mg, en el intervalo de temperaturas desde 200 °C hasta 500 °C.

Se sintetizaron los catalizadores MCM-41 y MCM-Fe mediante el método hidrotérmico, obteniéndose materiales mesoporosos con un diámetro de poro del orden de 3.4 nm, con poros unidimensionales de forma hexagonal. La inclusión de Fe en la estructura generó principalmente acidez tipo Lewis.

El método de impregnación húmeda incipiente sirvió para sintetizar los catalizadores V/MCM-Fe, Mg/MCM-Fe y V-Mg/MCM-Fe. Se logró obtener catalizadores con una distribución homogénea de los metales depositados en el soporte MCM-Fe, con cargas de 1 % en peso de cada metal.

Los estudios realizados con Aerosil 380 y MCM-41 para entender el efecto que tienen tanto la naturaleza del precursor de silicio, como el uso de un soporte con poros estructurados con forma hexagonal y unidimensional, mostraron que el uso de Aerosil-380 promueve una fuerte interacción con las moléculas oxigenadas debido a la presencia de los grupos hidroxilo en su superficie.

El uso de la MCM-41 como soporte permite mejorar los procesos de descarboxilación y los procesos de aromatización dentro de sus poros, debido en parte a que los fragmentos de mayor tamaño pueden entrar a sus poros y reaccionar en ellas dando por resultado una reducción en la producción de tar.

El uso de los catalizadores mesoporosos basados en MCM-Fe pueden cambiar la distribución de los productos de la descomposición primaria del bagazo de Agave Salmiana durante la pirólisis, promoviendo el craqueo tanto térmico como catalítico de los fragmentos grandes, así como las reacciones de desoxigenación y mejorando la

calidad del bioaceite mediante la reducción de compuestos que le confieren una elevada acidez, tales como el metanol, el ácido acético, la pentanona y la 2(5H)-furanona, e incrementando la proporción de compuestos deseados, tales como el eteno, 2-buteno, 1,3-butadieno, 2-metilbutanol, furano, 2-metilfurano, tolueno y benceno, entre otros.

Especialmente el uso de MCM-Fe y V-Mg/MCM-Fe promueven una mayor desoxigenación de los productos de la pirólisis, así como un mayor craqueo de los fragmentos de gran tamaño producidos en la pirólisis del bagazo, produciendo los mayores aumentos en la producción de compuestos deseables. Sin embargo, son los catalizadores V/MCM-Fe y Mg/MCM-Fe los que tienen mayores disminuciones de los productos no deseados, tales como el metanol, ácido acético y 2(5H)-furanona, así como el fenol o el alcohol bencílico entre otros; aun cuando no promueven el craqueo catalítico o la desoxigenación en la misma proporción que el MCM-Fe o el V-Mg/MCM-Fe, por lo que seguramente las reacciones involucradas son diferentes, por ello se requiere un estudio más amplio de estos catalizadores, quizá con moléculas modelo, para determinar las rutas de reacción de los compuestos oxigenados y las mejores condiciones para maximizar sus actividades catalíticas.

Se logró modelar la adsorción de amoníaco mediante cálculos DFT sobre una estructura modelo de silicato amorfo (M1) con alto grado de simetría, en el que se determinaron las energías de adsorción, cuyos valores son similares a los valores experimentales, tanto para sitios Lewis como en sitios ácidos Brönsted, con una adsorción preferencial sobre sitios Lewis donde el nitrógeno actúa como un donador de electrones y el Fe como un aceptor de electrones.

La adsorción sobre el sitio Brönsted da origen a una protonación del amoníaco, y está se estabiliza mediante puentes de hidrógeno con los oxígenos de la estructura O-Si-O adyacentes al Fe.

Ambos modelos generados (M1 y M2), son representativos de la MCM-Fe, de acuerdo con las comparaciones de los espectros FTIR y las energías de banda prohibida calculados respecto a los datos experimentales utilizados para su validación.

Trabajo futuro

Derivado del trabajo expuesto en esta tesis se pueden realizar diversos estudios complementarios, entre ellos:

- 1) Analizar el aprovechamiento de las diferentes biomásas de desecho, entre ellas las cáscaras y semillas de tuna, donde el aceite contenido en las semillas de tuna podría contribuir a generar un bioaceite más rico en hidrocarburos no oxigenados durante la pirólisis, entre ellos alcanos y olefinas, además de que su alto contenido de hidrógeno y baja relación de O/C puede ayudar a un proceso de transferencia de hidrógenos y promover la hidrogenación de moléculas oxigenadas in-situ.
- 2) Estudiar el efecto del contenido de hierro en el catalizador MCM-Fe, y determinar cuál es la mejor carga de hierro que contribuya a mejorar los procesos de desoxigenación y craqueo catalítico para obtener un bioaceite de mejor calidad.
- 3) Analizar con mayor detalle la contribución del V para reducir el contenido de compuestos oxigenados indeseables en el bioaceite, encontrando la mejor relación Fe/V en el catalizador.
- 4) Estudiar los diferentes mecanismos de reacción involucrados durante la pirólisis catalítica de las biomásas de desecho, mediante el uso de moléculas modelo, para entender la manera en que cada catalizador contribuye en los procesos de desoxigenación, craqueo térmico/catalítico, y/o de aromatización.
- 5) Determinar la energía de adsorción de amoníaco en el modelo M2 para los diferentes sitios ácidos (Brönsted, Lewis y grupos silanol) para determinar el efecto de la configuración del hierro en la estructura de la MCM-41.
- 6) Mejorar el modelo M1, mediante la inclusión de anillos de silicio de mayor tamaño, entre ellos anillos de seis y siete silicios. Así como, determinar el efecto de incluir un mayor número de grupos hidroxilo en la estructura.

- 7) Mejorar el modelo M2, mediante la inclusión de anillos más pequeños de silicio, como anillos de 3 silicios y reducir el número de anillos de seis silicios.
- 8) Analizar en el modelo M2 el efecto de que el Fe se encuentre sustituido en un sitio con una mayor presencia de grupos silanol adyacentes.
- 9) Analizar la energía de adsorción de moléculas oxigenadas de mayor tamaño en los modelos M1 y M2, o en el que resulte más adecuado, comparables con los que se tienen durante la pirólisis de bagazo de agave, por ejemplo, metanol, ácido acético, fenol, ácido benzoico o 2(5H)-furanona.

Referencias

- [1] Organization of the Petroleum Exporting Countries, "OPEC Annual Statistical Bulletin 57th edition," 2022, [Online]. Available: www.opec.org
- [2] BP, "Statistical Review of World Energy," 2021.
- [3] BP, "BP Energy Outlook 2022 edition," 2022.
- [4] International Energy Agency, "International Energy Agency (IEA) World Energy Outlook 2022," <https://www.iea.org/Reports/World-Energy-Outlook-2022/Executive-Summary>, p. 524, 2022, [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2022>
- [5] F. Cherubini, "The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals," *Energy Convers. Manag.*, vol. 51, no. 7, pp. 1412–1421, 2010, doi: 10.1016/j.enconman.2010.01.015.
- [6] H. Carolyn and J. J. Liccione, "Toxicological profile for gasoline," 1995.
- [7] J. Risher, O. Faroon, F. Lladós, L. Ingerman, and M. Citra, "Toxicological Profile for Jp-5, Jp-8, and Jet a Fuels," no. March, pp. 145–155, 2017.
- [8] J. F. Risher and S. W. Rhodes, "Toxicological Profile for Fuel Oils," in *ATSDR's Toxicological Profiles*, no. June, CRC Press, 1995, p. 107. doi: 10.1201/9781420061888_ch88.
- [9] A. Corma *et al.*, "Crude oil to chemicals: Light olefins from crude oil," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 7, no. 1, pp. 12–46, 2017, doi: 10.1039/c6cy01886f.
- [10] M. C. Edwards and J. Doran-Peterson, "Pectin-rich biomass as feedstock for fuel ethanol production," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 95, no. 3, pp. 565–575, 2012, doi: 10.1007/s00253-012-4173-2.
- [11] D. M. Alonso, J. Q. Bond, and J. A. Dumesic, "Catalytic conversion of biomass to biofuels," *Green Chem.*, vol. 12, no. October, pp. 1493–1513, 2010, doi: 10.1039/c004654j.
- [12] C. E. Wyman and B. Yang, "Cellulosic biomass could help meet California's transportation fuel needs," *Calif. Agric.*, vol. 63, no. 4, pp. 185–190, 2009, doi: 10.3733/ca.v063n04p185.
- [13] M. Chávez-Sifontes and M. E. Domine, "Lignin, Structure and Applications Depolymerization Methods for Obtaining Aromatic Derivatives of Industrial Interest," *Av. en Ciencias e Ing.*, vol. 4, no. 4, pp. 15–46, 2013.

-
-
- [14] M. B. Sticklen, "Erratum: Plant genetic engineering for biofuel production: Towards affordable cellulosic ethanol (Nature Reviews Genetics (2008) 9 (433-443))," *Nat. Rev. Genet.*, vol. 11, no. 4, p. 308, 2010, doi: 10.1038/nrg2777.
- [15] CONADESUCA, "Informe Estadístico del Sector Agroindustrial de la Caña de Azúcar en México, zafras 2012-2013/2021-2022," 2022.
- [16] J. C. Cushman, S. C. Davis, X. Yang, and A. M. Borland, "Development and use of bioenergy feedstocks for semi-arid and arid lands," *J. Exp. Bot.*, vol. 66, no. 14, pp. 4177–4193, 2015, doi: 10.1093/jxb/erv087.
- [17] N. Y. Nava-Cruza, M. A. Medina-Morales, J. L. Martinez, R. Rodriguez, and C. N. Aguilera, "Agave biotechnology: An overview," *Crit. Rev. Biotechnol.*, vol. 35, no. 4, pp. 546–559, 2015, doi: 10.3109/07388551.2014.923813.
- [18] M. E. E. Hoz-Zavala and P. Nava-Diguero, "Situación del Agave y sus residuos en Tamaulipas," *Rev. Energías Renov.*, vol. 1, no. 1, pp. 19–31, 2017.
- [19] L. Chávez-Guerrero and M. Hinojosa, "Bagasse from the mezcal industry as an alternative renewable energy produced in arid lands," *Fuel*, vol. 89, no. 12, pp. 4049–4052, 2010, doi: 10.1016/j.fuel.2010.07.026.
- [20] Consejo Regulador del Tequila, "Informe estadístico del Consejo Regulador del Tequila," 2021. <https://www.crt.org.mx/EstadisticasCRTweb/> (accessed Mar. 11, 2022).
- [21] Consejo Regulador del Mezcal, "Información estadístico 2020," 2020. <http://www.crm.org.mx/informes.php> (accessed Mar. 30, 2021).
- [22] S. C. Davis, F. G. Dohleman, and S. P. Long, "The global potential for Agave as a biofuel feedstock," *GCB Bioenergy*, vol. 3, no. 1, pp. 68–78, 2011, doi: 10.1111/j.1757-1707.2010.01077.x.
- [23] F. Guo, Z. Fang, C. C. Xu, and R. L. Smith, "Solid acid mediated hydrolysis of biomass for producing biofuels," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 38, no. 5, pp. 672–690, 2012, doi: 10.1016/j.pecs.2012.04.001.
- [24] E. J. Cho, Y. Song, Y. J. Lee, and H. J. Bae, "Preparation and characterization of novel green magnetic nanocatalyst for cellulosic biomass degradation under mild conditions," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 40, pp. 185–190, 2016, doi: 10.1016/j.jiec.2016.06.022.
- [25] A. V. Bridgwater, "Catalysis in thermal biomass conversion," *Appl. Catal. A, Gen.*, vol. 116, no. 1–2, pp. 5–47, 1994, doi: 10.1016/0926-860X(94)80278-5.
- [26] D. A. Bulushev and J. R. H. Ross, "Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: A review," *Catal. Today*, vol. 171, no. 1, pp. 1–13, 2011, doi: 10.1016/j.cattod.2011.02.005.

-
-
- [27] F. X. Collard and J. Blin, "A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 38, pp. 594–608, 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.06.013.
- [28] X. Zhou, W. Li, R. Mabon, and L. J. Broadbelt, "A critical review on hemicellulose pyrolysis," *Energy Technol.*, vol. 4, no. 1, pp. 1–29, 2017, doi: 10.1002/ente.201600327.
- [29] D. Shen, W. Jin, J. Hu, R. Xiao, and K. Luo, "An overview on fast pyrolysis of the main constituents in lignocellulosic biomass to valued-added chemicals: Structures, pathways and interactions," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 51, pp. 761–774, 2015, doi: 10.1016/j.rser.2015.06.054.
- [30] Y. M. Kim *et al.*, "Pyrolysis properties and kinetics of mandarin peel," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 28, no. 10, pp. 2012–2016, 2011, doi: 10.1007/s11814-011-0177-3.
- [31] J. Aburto, M. Moran, A. Galano, and E. Torres-García, "Non-isothermal pyrolysis of pectin: A thermochemical and kinetic approach," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 112, pp. 94–104, 2015, doi: 10.1016/j.jaap.2015.02.012.
- [32] U. Einhorn-Stoll, H. Kunzek, and G. Dongowski, "Thermal analysis of chemically and mechanically modified pectins," *Food Hydrocoll.*, vol. 21, no. 7, pp. 1101–1112, 2007, doi: 10.1016/j.foodhyd.2006.08.004.
- [33] S. Ge *et al.*, "Pyrolysis study of pectin by tunable synchrotron vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 120, no. 2, pp. 1399–1405, 2015, doi: 10.1007/s10973-015-4440-4.
- [34] M. S. Azmina *et al.*, "Variety of Bio-Hydrocarbon Precursors for the Synthesis of Carbon Nanotubes," *Nano Hybrids*, vol. 2, pp. 43–63, 2012, doi: 10.4028/www.scientific.net/nh.2.43.
- [35] J. A. Solís-Fuentes, C. Amador-Hernández, M. R. Hernández-Medel, and M. C. Durán-de-Bazúa, "Caracterización fisicoquímica y comportamiento térmico del aceite de 'almendra' de guanábana (*Annona muricata*, L)," *Grasas y Aceites*, vol. 61, no. 1, pp. 58–66, 2010, doi: 10.3989/gya.064309.
- [36] N. H. Jayadas and K. P. Nair, "Coconut oil as base oil for industrial lubricants-evaluation and modification of thermal, oxidative and low temperature properties," *Tribol. Int.*, vol. 39, no. 9, pp. 873–878, 2006, doi: 10.1016/j.triboint.2005.06.006.
- [37] J. W. Alencar, P. B. Alves, and A. A. Craveiro, "Pyrolysis of Tropical Vegetable Oils," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 31, no. 6, pp. 1268–1270, 1983, doi: 10.1021/jf00120a031.

-
-
- [38] T. Kraiem, A. Ben Hassen, H. Belayouni, and M. Jeguirim, "Production and characterization of bio-oil from the pyrolysis of waste frying oil," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 24, no. 11, pp. 9951–9961, 2017, doi: 10.1007/s11356-016-7704-z.
- [39] J. Akhtar and N. Saidina Amin, "A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 7, pp. 5101–5109, 2012, doi: 10.1016/j.rser.2012.05.033.
- [40] F. X. Collard, J. Blin, A. Bensakhria, and J. Valette, "Influence of impregnated metal on the pyrolysis conversion of biomass constituents," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 95, pp. 213–226, 2012, doi: 10.1016/j.jaap.2012.02.009.
- [41] F. A. Agblevor and S. Besler, "Inorganic compounds in biomass feedstocks. 1. Effect on the quality of fast pyrolysis oils," *Energy and Fuels*, vol. 10, no. 2, pp. 293–298, 1996, doi: 10.1021/ef950202u.
- [42] R. Ryczkowski, M. Niewiadomski, and B. Michalkiewicz, "Effect of alkali and alkaline earth metals addition on Ni / ZrO₂ catalyst activity in cellulose conversion," pp. 103–110, 2016, doi: 10.1007/s10973-016-5465-z.
- [43] K. Wang, J. Zhang, B. H. Shanks, and R. C. Brown, "The deleterious effect of inorganic salts on hydrocarbon yields from catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass and its mitigation," *Appl. Energy*, vol. 148, pp. 115–120, 2015, doi: 10.1016/j.apenergy.2015.03.034.
- [44] W. L. Wang, X. Y. Ren, L. F. Li, J. M. Chang, L. P. Cai, and J. Geng, "Catalytic effect of metal chlorides on analytical pyrolysis of alkali lignin," *Fuel Process. Technol.*, vol. 134, pp. 345–351, 2015, doi: 10.1016/j.fuproc.2015.02.015.
- [45] S. Xiu and A. Shahbazi, "Bio-oil production and upgrading research: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 7, pp. 4406–4414, 2012, doi: 10.1016/j.rser.2012.04.028.
- [46] S. Kumagai, R. Matsuno, G. Grause, T. Kameda, and T. Yoshioka, "Enhancement of bio-oil production via pyrolysis of wood biomass by pretreatment with H₂SO₄," *Bioresour. Technol.*, vol. 178, pp. 76–82, 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2014.09.146.
- [47] R. Aguado, M. Olazar, M. J. San José, G. Aguirre, and J. Bilbao, "Pyrolysis of sawdust in a conical spouted bed reactor. Yields and product composition," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, no. 6, pp. 1925–1933, 2000, doi: 10.1021/ie990309v.
- [48] A. V. Bridgwater, "Catalysis in thermal biomass conversion," *Appl. Catal. A, Gen.*, vol. 116, no. 1–2, pp. 5–47, 1994, doi: 10.1016/0926-860X(94)80278-5.
- [49] S. D. Stefanidis *et al.*, "Natural magnesium oxide (MgO) catalysts: A cost-effective sustainable alternative to acid zeolites for the in situ upgrading of

- biomass fast pyrolysis oil," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 196, pp. 155–173, 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.05.031.
- [50] R. Mahadevan *et al.*, "Effect of Alkali and Alkaline Earth Metals on in-Situ Catalytic Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass: A Microreactor Study," *Energy and Fuels*, vol. 30, no. 4, pp. 3045–3056, 2016, doi: 10.1021/acs.energyfuels.5b02984.
- [51] X.-J. Jin and D. P. Kamdem, "Chemical Composition, Crystallinity and Crystallite Cellulose Size in Populus Hybrids and Aspen," *Cellul. Chem. Technol. Cellul. Chem. Technol.*, vol. 43, no. February, pp. 7–8, 2009.
- [52] S. Kelkar *et al.*, "A survey of catalysts for aromatics from fast pyrolysis of biomass," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 174–175, pp. 85–95, 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.02.020.
- [53] P. Li, D. Li, H. Yang, X. Wang, and H. Chen, "Effects of Fe-, Zr-, and Co-Modified Zeolites and Pretreatments on Catalytic Upgrading of Biomass Fast Pyrolysis Vapors," *Energy and Fuels*, vol. 30, no. 4, pp. 3004–3013, 2016, doi: 10.1021/acs.energyfuels.5b02894.
- [54] C. A. Mullen and A. A. Boateng, "Catalytic pyrolysis-GC/MS of lignin from several sources," *Fuel Process. Technol.*, vol. 91, no. 11, pp. 1446–1458, 2010, doi: 10.1016/j.fuproc.2010.05.022.
- [55] K. Wang, K. H. Kim, and R. C. Brown, "Catalytic pyrolysis of individual components of lignocellulosic biomass," *Green Chem.*, vol. 16, no. 2, pp. 727–735, 2014, doi: 10.1039/c3gc41288a.
- [56] S. Karnjanakom *et al.*, "High selectivity and stability of Mg-doped Al-MCM-41 for in-situ catalytic upgrading fast pyrolysis bio-oil," *Energy Convers. Manag.*, vol. 142, pp. 272–285, 2017, doi: 10.1016/j.enconman.2017.03.049.
- [57] S. Vichaphund, V. Sricharoenchaikul, and D. Atong, "Industrial waste derived CaO-based catalysts for upgrading volatiles during pyrolysis of Jatropha residues," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 124, pp. 568–575, 2017, doi: 10.1016/j.jaap.2017.01.017.
- [58] O. D. Mante and F. A. Agblevor, "Catalytic pyrolysis for the production of refinery-ready biocrude oils from six different biomass sources," *Green Chem.*, vol. 16, no. 6, pp. 3364–3377, 2014, doi: 10.1039/c4gc00555d.
- [59] H. Hernando, S. Jiménez-Sánchez, J. Feroso, P. Pizarro, J. M. Coronado, and D. P. Serrano, "Assessing biomass catalytic pyrolysis in terms of deoxygenation pathways and energy yields for the efficient production of advanced biofuels," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 8, pp. 2829–2843, 2016, doi: 10.1039/c6cy00522e.

-
-
- [60] S. Karnjanakom *et al.*, "Selective production of aromatic hydrocarbons from catalytic pyrolysis of biomass over Cu or Fe loaded mesoporous rod-like alumina," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 56, pp. 50618–50629, 2016, doi: 10.1039/c6ra09431g.
- [61] K. Wang, D. C. Dayton, J. E. Peters, and O. D. Mante, "Reactive catalytic fast pyrolysis of biomass to produce high-quality bio-crude," *Green Chem.*, vol. 19, no. 14, pp. 3243–3251, 2017, doi: 10.1039/c7gc01088e.
- [62] H. Zhang, Y. T. Cheng, T. P. Vispute, R. Xiao, and G. W. Huber, "Catalytic conversion of biomass-derived feedstocks into olefins and aromatics with ZSM-5: The hydrogen to carbon effective ratio," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 6, pp. 2297–2307, 2011, doi: 10.1039/c1ee01230d.
- [63] H. Zhang *et al.*, "Co-catalytic pyrolysis of biomass and waste triglyceride seed oil in a novel fluidized bed reactor to produce olefins and aromatics integrated with self-heating and catalyst regeneration processes," *RSC Adv.*, vol. 3, no. 17, pp. 5769–5774, 2013, doi: 10.1039/c3ra40694f.
- [64] H. Zhang, R. Xiao, B. Jin, G. Xiao, and R. Chen, "Biomass catalytic pyrolysis to produce olefins and aromatics with a physically mixed catalyst," *Bioresour. Technol.*, vol. 140, pp. 256–262, 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2013.04.094.
- [65] H. Zhang, R. Xiao, B. Jin, D. Shen, R. Chen, and G. Xiao, "Catalytic fast pyrolysis of straw biomass in an internally interconnected fluidized bed to produce aromatics and olefins: Effect of different catalysts," *Bioresour. Technol.*, vol. 137, pp. 82–87, 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2013.03.031.
- [66] J. Wang *et al.*, "Catalytic fast co-pyrolysis of bamboo residual and waste lubricating oil over an ex-situ dual catalytic beds of MgO and HZSM-5: Analytical PY-GC/MS study," *Energy Convers. Manag.*, vol. 139, pp. 222–231, 2017, doi: 10.1016/j.enconman.2017.02.047.
- [67] E. Antonakou, A. Lappas, M. H. Nilsen, A. Bouzga, and M. Stöcker, "Evaluation of various types of Al-MCM-41 materials as catalysts in biomass pyrolysis for the production of bio-fuels and chemicals," *Fuel*, vol. 85, no. 14–15, pp. 2202–2212, 2006, doi: 10.1016/j.fuel.2006.03.021.
- [68] A. I. Casoni *et al.*, "Catalytic pyrolysis of cellulose using MCM-41 type catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 514, no. January, pp. 235–240, 2016, doi: 10.1016/j.apcata.2016.01.017.
- [69] S. Lim and G. L. Haller, "Preparation of highly ordered vanadium-substituted MCM-41: Stability and acidic properties," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 33, pp. 8437–8448, 2002, doi: 10.1021/jp0209796.
- [70] B. S. Kim *et al.*, "Ex situ catalytic upgrading of lignocellulosic biomass

- components over vanadium contained H-MCM-41 catalysts," *Catal. Today*, vol. 265, pp. 184–191, 2016, doi: 10.1016/j.cattod.2015.08.031.
- [71] M. E. E. Hoz Zavala and P. Nava Diguero, "Los residuos de agave como factor de corrosión del suelo donde se vierte," *Rev. del Desarro. Tecnológico*, vol. 1, no. January 2017, pp. 11–24, 2018.
- [72] E. Jiménez Muñoz, F. Prieto García, J. Prieto Méndez, O. A. Acevedo Sandoval, R. Rodríguez Laguna, and E. M. Otazo Sánchez, "Utilization of Waste Agaves: Potential for Obtaining Cellulose Pulp," *Cienc. e Tec. Vitivinic.*, vol. 29, no. 11, pp. 254–223, 2014.
- [73] J. M. Pinos-Rodríguez *et al.*, "Use of 'maguey' (Agave salmiana otto ex. salmdick) as forage for ewes," *J. Appl. Anim. Res.*, vol. 30, no. 2, pp. 101–107, 2006, doi: 10.1080/09712119.2006.9706596.
- [74] A. Liñán-Montes, S. M. De La Parra-Arciniega, M. T. Garza-González, R. B. García-Reyes, E. Soto-Regalado, and F. J. Cerino-Córdova, "Characterization and thermal analysis of agave bagasse and malt spent grain," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 115, no. 1, pp. 751–758, 2014, doi: 10.1007/s10973-013-3321-y.
- [75] G. R. R. Bernardo and R. M. J. Rene, "Contribution of agro-waste material main components (hemicelluloses, cellulose, and lignin) to the removal of chromium (III) from aqueous solution," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 84, no. 10, pp. 1533–1538, 2009, doi: 10.1002/jctb.2215.
- [76] J. A. Pérez-Pimienta, R. M. Mojica-Álvarez, L. M. Sánchez-Herrera, A. Mittal, and R. W. Sykes, "Recalcitrance Assessment of the Agro-industrial Residues from Five Agave Species: Ionic Liquid Pretreatment, Saccharification and Structural Characterization," *Bioenergy Res.*, vol. 11, no. 3, pp. 551–561, 2018, doi: 10.1007/s12155-018-9920-5.
- [77] C. A. Flores-Gómez, E. M. Escamilla Silva, C. Zhong, B. E. Dale, L. Da Costa Sousa, and V. Balan, "Conversion of lignocellulosic agave residues into liquid biofuels using an AFEX™-based biorefinery," *Biotechnol. Biofuels*, vol. 11, no. 1, pp. 1–18, 2018, doi: 10.1186/s13068-017-0995-6.
- [78] L. Chávez-Guerrero, J. Silva-Mendoza, M. E. Cantú-Cárdenas, and S. Sepúlveda-Guzmán, "Enzymatic Hydrolysis of Agave Salmiana Cellulose," *Int. Proc. Chem. Biol. Environ. Eng.*, vol. 99, 2016, doi: 10.7763/IPCBEE.
- [79] L. Chávez Guerrero *et al.*, "Transformación termoquímica de biomasa residual y su actividad bactericida," *Ingenierías*, vol. 18, no. 67, pp. 12–18, 2015.
- [80] L. Chávez-Guerrero, J. Flores, and B. I. Kharissov, "Recycling of ash from mezcal industry: A renewable source of lime," *Chemosphere*, vol. 81, no. 5, pp. 633–638, 2010, doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.08.042.

-
-
- [81] L. C. Guerrero, "Uso del Bagazo de la Industria Mezcalera Como Materia Prima Para Generar Energía," *Ingenierias*, vol. XIII, no. 47, pp. 8–16, 2010.
- [82] D. Sangare, A. Missaoui, S. Bostyn, V. Belandria, M. Moscota-Santillan, and I. Gokalp, "Modeling Of Agave Salmiana Bagasse Conversion By Hydrothermal Carbonization (Htc) For Solid Fuel Combustion Using Surface Response Methodology," *AIMS Energy*, vol. 8, no. 4, pp. 538–562, 2020, doi: 10.3934/energy.2020.4.538.
- [83] M. M. Parascanu, F. Sandoval-Salas, G. Soreanu, J. L. Valverde, and L. Sanchez-Silva, "Valorization of Mexican biomasses through pyrolysis, combustion and gasification processes," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 71, no. April 2016, pp. 509–522, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.12.079.
- [84] D. Sangaré, S. Bostyn, M. Moscota Santillán, P. García-Alamilla, V. Belandria, and I. Gököl, "Comparative pyrolysis studies of lignocellulosic biomasses: Online gas quantification, kinetics triplets, and thermodynamic parameters of the process," *Bioresour. Technol.*, vol. 346, no. December 2021, 2022, doi: 10.1016/j.biortech.2021.126598.
- [85] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 3B, p. B 864-B 871, 964.
- [86] P. Ugliengo, M. Sodupe, F. Musso, I. J. Bush, R. Orlando, and R. Dovesi, "Realistic models of hydroxylated amorphous silica surfaces and MCM- 41 mesoporous material simulated by large-scale periodic B3LYP calculations," *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 23, pp. 4579–4583, 2008, doi: 10.1002/adma.200801489.
- [87] M. Delle Piane, M. Corno, A. Pedone, R. Dovesi, and P. Ugliengo, "Large-scale B3LYP simulations of ibuprofen adsorbed in MCM-41 mesoporous silica as drug delivery system," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 46, pp. 26737–26749, 2014, doi: 10.1021/jp507364h.
- [88] M. Gierada, I. Petit, J. Handzlik, and F. Tielens, "Hydration in silica based mesoporous materials: A DFT model," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 48, pp. 32962–32972, 2016, doi: 10.1039/c6cp05460a.
- [89] Y. Gao and L. D. Kispert, "A DFT study of the interaction between olefins and Cu²⁺ on silica and MCM-41 model surfaces," *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, vol. 43, no. 16, pp. 6221–6228, 2014, doi: 10.1039/c3dt53285b.
- [90] M. Balar, Z. Azizi, and M. Ghashghaee, "Theoretical identification of structural heterogeneities of divalent nickel active sites in NiMCM-41 nanoporous catalysts," *J. Nanostructure Chem.*, vol. 6, no. 4, pp. 365–372, 2016, doi: 10.1007/s40097-016-0208-z.

-
-
- [91] J. M. Arce-ramos, L. C. Grabow, B. E. Handy, and M.-G. Cárdenas-Galindo, "Nature of Acid Sites in Silica-Supported Zirconium Oxide : A Combined Experimental and Periodic DFT Study," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. August, pp. 15150–15159, 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b02394.
- [92] R. J. Gorte and S. P. Crossley, "A Perspective on Catalysis in Solid Acids," *J. Catal.*, vol. 375, pp. 524–530, 2019.
- [93] E. Fois, A. Gamba, and G. Tabacchi, "Structure and Dynamics of a Brønsted Acid Site in a Zeolite : An ab Initio Study of Hydrogen Sodalite," *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, no. 20, pp. 3974–3979, 1998, doi: 10.1021/jp9808274.
- [94] D. Zhou, Y. Bao, M. Yang, N. He, and G. Yang, "DFT studies on the location and acid strength of Brønsted acid sites in MCM-22 zeolite," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 244, pp. 11–19, 2006, doi: 10.1016/j.molcata.2005.08.034.
- [95] E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda, "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 73, no. 1, pp. 373–380, 1951, doi: 10.1021/ja01145a126.
- [96] M. Kruk, M. Jaroniec, and A. Sayari, "Application of Large Pore MCM-41 Molecular Sieves To Improve Pore Size Analysis Using Nitrogen Adsorption Measurements," *Langmuir*, vol. 13, no. 23, pp. 6267–6273, 2002, doi: 10.1021/la970776m.
- [97] C. De Blasio, *Fundamentals of Biofuels Engineering and Technology*. Finland: Springer, 2019.
- [98] G. González Mancera and E. Noguez Amaya, *Principios de Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X Característicos*, Primera ed. México, D.F., 2006.
- [99] J. Otero Márquez, "Espectroscopía Raman : Fundamento y aplicaciones," no. Diciembre. 2014. doi: 10.13140/RG.2.1.5015.5362.
- [100] C. I. González Falcon, "Síntesis y caracterización de óxido de silicio mesoporoso (MCM-41) modificado con aluminio, hierro y cerio para el uso en reacciones de oxidación selectiva," Universidad Autónoma de San Luis Potosí, 2012.
- [101] R. H. Aguilera-del-Toro, F. Aguilera-Granja, and E. E. Vogel, "Structural and electronic properties of (TiO₂)₁₀ clusters with impurities: A density functional theory investigation," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 135, no. March, p. 109107, 2019, doi: 10.1016/j.jpcs.2019.109107.
- [102] J. M. Arce-Ramos, L. C. Grabow, B. E. Handy, and M.-G. Cárdenas-Galindo, "Supporting information : Nature of Acid Sites in Silica Supported Zirconium

- Oxide : A Combined Experimental and Periodic DFT Study,” vol. 119, pp. 15150–15159, 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b02394.
- [103] S. Hu, D. Liu, L. Li, A. Borgna, and Y. Yang, “A non-sodium synthesis of highly ordered V-MCM-41 and its catalytic application in isomerization,” *Catal. Letters*, vol. 129, no. 3–4, pp. 478–485, 2009, doi: 10.1007/s10562-008-9826-5.
- [104] J. S. Beck *et al.*, “A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, no. 27, pp. 10834–10843, 1992, doi: 10.1021/ja00053a020.
- [105] X. Wang, G. Zhou, Z. Chen, W. Jiang, and H. Zhou, “In-situ synthesis and characterization of V-MCM-41 for oxidative dehydrogenation of n-butane,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 223, pp. 261–267, 2016, doi: 10.1016/j.micromeso.2015.06.029.
- [106] B. Chakraborty and B. Viswanathan, “Surface acidity of MCM-41 by in situ IR studies of pyridine adsorption,” *Catal. Today*, vol. 49, pp. 253–260, 1999, doi: 10.1016/S0920-5861(98)00431-3.
- [107] A. Jentys, N. H. Pham, and H. Vinek, “Nature of Hydroxy Groups in MCM-41.,” *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, vol. 92, no. 17, pp. 3287–3291, 1996, doi: 10.1002/chin.199649003.
- [108] Á. Szegedi *et al.*, “Spherical mesoporous MCM-41 materials containing transition metals: Synthesis and characterization,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 272, no. 1–2, pp. 257–266, 2004, doi: 10.1016/j.apcata.2004.05.057.
- [109] M. Thommes *et al.*, “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [110] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, “Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism,” *Nature*, vol. 359, pp. 710–712, 1992.
- [111] M. Froba, M. Thommes, and R. Ko, “Sorption and pore condensation behavior of pure fluids in mesoporous MCM-48 silica , MCM-41 silica , SBA-15 silica and controlled-pore glass at temperatures above and below the bulk triple point,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 196, pp. 239–249, 2002.
- [112] Y. Li *et al.*, “Direct synthesis of highly ordered Fe-SBA-15 mesoporous materials under weak acidic conditions,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 84, no. 1–3, pp. 41–49, 2005, doi: 10.1016/j.micromeso.2005.05.021.
- [113] Q. Zhang, Y. Wang, Y. Ohishi, T. Shishido, and K. Takehira, “Vanadium-containing MCM-41 for partial oxidation of lower alkanes,” *J. Catal.*, vol. 202,

- no. 2, pp. 308–318, 2001, doi: 10.1006/jcat.2001.3276.
- [114] Y. M. Liu *et al.*, “Vanadium oxide supported on mesoporous SBA-15 as highly selective catalysts in the oxidative dehydrogenation of propane,” *J. Catal.*, vol. 224, no. 2, pp. 417–428, 2004, doi: 10.1016/j.jcat.2004.03.010.
- [115] X. Gao, I. E. Wachs, M. S. Wong, and J. Y. Ying, “Structural and reactivity properties of Nb–MCM-41: Comparison with that of highly dispersed Nb₂O₅/SiO₂ catalysts,” *J. Catal.*, vol. 203, no. 1, pp. 18–24, 2001, doi: 10.1006/jcat.2001.3313.
- [116] E. F. Iliopoulou, E. V. Antonakou, S. A. Karakoulia, I. A. Vasalos, A. A. Lappas, and K. S. Triantafyllidis, “Catalytic conversion of biomass pyrolysis products by mesoporous materials: Effect of steam stability and acidity of Al-MCM-41 catalysts,” *Chem. Eng. J.*, vol. 134, no. 1–3, pp. 51–57, 2007, doi: 10.1016/j.cej.2007.03.066.
- [117] J. Adam *et al.*, “In situ catalytic upgrading of biomass derived fast pyrolysis vapours in a fixed bed reactor using mesoporous materials,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 96, no. 1–3, pp. 93–101, 2006, doi: 10.1016/j.micromeso.2006.06.021.
- [118] L. T. Zhuravlev, “The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 173, no. 1–3, pp. 1–38, 2000, doi: 10.1016/S0927-7757(00)00556-2.
- [119] R. J. Evans and T. A. Milne, “Molecular Characterization of the Pyrolysis of Biomass. 1. Fundamentals,” *Energy & Fuels*, vol. 1, no. 2, pp. 123–137, 1987, doi: 10.1021/ef00002a001.
- [120] B. P. Feuston and J. B. Higgins, “Model structures for MCM-41 materials: A molecular dynamics simulation,” *J. Phys. Chem.*, vol. 98, no. 16, pp. 4459–4462, 1994, doi: 10.1021/j100067a037.
- [121] T. Koslowski and W. Kob, “Numerical study of the electronic structure of amorphous silica,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 56, no. 15, pp. 9469–9476, 1997, doi: 10.1103/PhysRevB.56.9469.
- [122] I. P. Kaminow, B. G. Bagley, and C. G. Olson, “Measurements of the absorption edge in fused silica,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 32, no. 2, pp. 98–99, 1978, doi: 10.1063/1.89950.
- [123] D. Waroquiers, “Electronic and optical properties of crystalline and amorphous silica from first-principles,” Université Catholique de Louvain, 2013. [Online]. Available: http://dial.academielouvain.be/vital/access/services/Download/boreal:125512/PDF_01

- [124] R. K. Khaled, M. A. Wahba, M. D. Badry, M. F. Zawrah, and E. A. Heikal, "Highly ordered pure and indium-incorporated MCM-41 mesoporous adsorbents: synthesis, characterization and evaluation for dye removal," *J. Mater. Sci.*, vol. 57, no. 7, pp. 4504–4527, 2022, doi: 10.1007/s10853-022-06877-7.
- [125] F. Tielens, C. Gervais, J. F. Lambert, F. Mauri, and D. Costa, "Ab initio study of the hydroxylated surface of amorphous silica: A representative model," *Chem. Mater.*, vol. 20, no. 10, pp. 3336–3344, 2008, doi: 10.1021/cm8001173.

Apéndice A. Descomposición térmica de la biomasa por pirólisis

Procedimiento general

1. Para realizar la pirólisis se utilizará un reactor tubular de acero inoxidable en forma de U, donde se cargarán 200 mg de biomasa y se hará circular nitrógeno gaseoso como gas de arrastre y proveer un ambiente anaerobio a un flujo de 100mL/min.

2. En los casos en que se realice la pirólisis catalítica de las biomásas, se colocará una cama de 80 mg de catalizador al final de la cama de biomasa, a través del cual pasarán los vapores producidos durante la pirólisis de la biomasa.

3. Los productos de la pirólisis tanto catalítica como no catalítica, serán monitoreados continuamente con ayuda de un espectrómetro de masas conectado a la salida del reactor y/o con un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas.

4. Con la finalidad de cuantificar los rendimientos hacia biocarbón, bioaceite y bio-gas se colocará una trampa enfriada con hielos a la salida del reactor, con la finalidad de condensar todos aquellos vapores que forman el bioaceite y por diferencias determinar la masa de biocarbón y bio-gas.

Procedimiento detallado

Secado y pesaje de material, instalación del sistema de pirólisis

Primero se deben secar los tubos a una temperatura de 140-150°C por 30 min y después introducir el matraz y las uniones a una temperatura de 100°C.

1. Pesarse en un papel filtro fibra de vidrio 30 mg por cada tapón (dos tapones para usar sin catalizador)

2. Pesarse en otro papel filtro 200 mg de biomasa (208-210 mg)

3. Pesarse el material: matraz, uniones, tubo en U, tubo en L y el reactor.

4. Después de haber pesado el reactor vacío, colocar el tapón de fibra de vidrio, agregar la biomasa y el segundo tapón de fibra de vidrio en ese orden, en la posición adecuada para dejar el lecho de biomasa al centro del reactor y tomando los pesos al colocar/agregar cada uno para tener el peso exacto de biomasa agregada al reactor y poder cuantificar el biocarbón al terminar la reacción de pirólisis.

5. Sin que esté conectada la línea de N₂ al sistema abrir el tanque de nitrógeno con una presión entre 12 y 16 psi.

6. Fijar el flujo de nitrógeno en 100 ml/min \pm 2 mL/min, o el flujo requerido para cada experimento, y posteriormente conectar la línea al reactor.

Acciones para iniciar y durante la pirólisis.

1. Verificar y registrar la velocidad de flujo de nitrógeno antes de iniciar

2. Después de 3 horas de haber iniciado el escaneo con el espectrómetro de masas, encender el horno de pirólisis, cuidando que empiece el calentamiento de manera sincronizada con un ciclo de escaneo (en $m/z = 1$).

3. Es recomendable monitorear el flujo de nitrógeno y la presión interna del MS, al menos cada 20 minutos, para asegurarse que no haya algún taponamiento en el sistema y en el capilar del espectrómetro.

4. Al terminar la pirolisis, abrir ligeramente el horno para que se enfríe hasta unos 50°C antes de cerrar el flujo de nitrógeno y desmontar el sistema.

5. Pesar el reactor y los accesorios nuevamente antes de lavar el material.

6. Cerrar el tanque de gas y despresurizar la línea.

7. Bajar la temperatura del capilar hasta 200°C y dejar el reóstato en 60% ($\approx 200^\circ\text{C}$).

8. Dejar el espectrómetro ventilando y apagar el filamento.

9. Dejar ventilar el espectrómetro hasta el día siguiente.

Horneado/limpieza y desgasificación

1. Después de dejar venteando el MS, realizar el horneado y desgasificar el filamento antes de iniciar otro experimento.

Apéndice B. Síntesis de catalizadores a base de MCM-41

Preparar MCM-41 modificado con Fe (MCM-Fe) para conferirle acidez a la estructura.

Para preparar 2 g de catalizador MCM-Fe, con una relación molar de 1 SiO₂ / 0.65 CTAB / 0.5 NaOH / 62 H₂O / 0.01 Fe(NO₃)₃·9H₂O (Si/Fe = 20%).

Sustancias

- ✓ 2 g de Aerosil 380
- ✓ 37 mL Agua desionizada
- ✓ 0.6707 g de NaOH
- ✓ 7.8836 g de CTAB (Bromuro de cetiltrimetilamonio al 99%)
- ✓ 0.1331 g de Fe(NO₃)₃·9H₂O

Materiales y equipos

- ✓ Placa de calentamiento con agitación
- ✓ 1 Vaso de precipitado de 150 mL
- ✓ 2 Vasos de precipitado de 10 mL (*para pesar NaOH y Fe(NO₃)₃·9H₂O*)
- ✓ 2 Vasos de precipitados de 100 mL (*para pesar Aerosil 380 y CTAB*)
- ✓ 1 Autoclave
- ✓ Estufa
- ✓ 1 Cápsula de porcelana grande (*para secar Aerosil 380*)
- ✓ Balanza
- ✓ Agitador magnético de 38 x 8 mm (*no utilizar otro de menor tamaño*)
- ✓ 1 Termómetro de 100°C
- ✓ 1 Probeta de 100 mL
- ✓ 1 Pipeta Pasteur de plástico
- ✓ Soporte universal y pinza para termómetro
- ✓ 4 Espátulas

Síntesis:

1. Secar 2.3 - 2.5 g de Aerosil 380 en la estufa por alrededor de 4 horas a 100°C para eliminar la humedad, posteriormente pesar los 2 g de SiO₂ necesarios.
2. Medir los 37 mL de agua y reservar por separado unos 5 mL.
3. Colocar la placa de calentamiento bajo la campana, colocar el vaso de precipitado con el agua y el agitador magnético, enseguida iniciar la agitación y agregar cuidadosamente el Aerosil 380, mantener la agitación durante 40 minutos, a temperatura ambiente.
4. Disolver el NaOH en el agua que se reservó y agregarlo a la mezcla reactiva y continuar agitando durante 30 minutos a temperatura ambiente.
5. Agregar el Fe(NO₃)₃·9H₂O a la mezcla, continuar agitando a temperatura ambiente durante 30 minutos (se observará un cambio de color blanco a naranja).
6. Agregar el CTAB y aumentar la temperatura a 40°C y mantener la agitación continua durante 60 minutos más. **Nota:** *al terminar estos pasos se obtendrá una mezcla gelatinosa de color amarillo claro, de consistencia muy espesa.*
7. **Añejamiento:** vaciar la mezcla reactiva obtenida a una autoclave y añejar durante 24 horas a 115°C.
8. **Secado:** Después del añejamiento el contenido se deberá vaciar a una cápsula de porcelana y secar a 100°C durante 5 horas. Continuar con tratamiento hidrotérmico.

Tratamiento hidrotérmico:

Materiales y equipos:

- ✓ Estufa
 - ✓ Balanza
 - ✓ Autoclave
 - ✓ 1 Vaso de precipitados
 - ✓ 1 Probeta
 - ✓ 1 Pipeta Pasteur
1. Encender la estufa y fijar la temperatura en 110 ± 5 °C.

2. Pesar en la balanza 1g de muestra y agregarlo al autoclave.
3. Determinar la cantidad de agua a utilizar de acuerdo con el peso de la muestra. La relación es de 50 mL de agua desionizada por cada gramo de catalizador.
4. Vaciar suficiente agua desionizada a un vaso de precipitados, para luego pasarlo a una probeta hasta tener el volumen deseado (utilizar la pipeta pasteur para agregar cantidades pequeñas, si es necesario) y agregarlo lentamente a la autoclave.
5. Enseguida se debe tapar el autoclave hasta el tope marcado, para asegurar un buen sellado, evitar derrames y contaminación del contenido.
6. Habiendo fijado la temperatura constante de la estufa, introducir el autoclave bien cerrado en posición vertical y dejarlo por 16 horas continuas.
7. Después de apagar la estufa, dejar enfriar el autoclave entre 6 y 8 horas antes de destaparlo.

Lavado y secado:

Materiales y equipos: bomba de vacío

- ✓ 1 vaso de precipitados de 100 o 250 mL
- ✓ 1 probeta
- ✓ Matraz quitazato de 1 L
- ✓ Papel filtro
- ✓ 1 Pipeta Pasteur (de plástico)
- ✓ 1 Espátula
- ✓ 1 Cápsula de porcelana

1. Conectar la salida lateral del matraz quitazato a la bomba de vacío, de preferencia que sea un matraz de 1 L de volumen, debido a que se genera mucha espuma durante la filtración y ésta se puede ir hacia la manguera de la bomba de vacío.

2. Colocar el embudo de cerámica y colocar el papel filtro humedeciéndolo con agua desionizada para poderlo acomodar fácilmente en el matraz quitazato, verificar que todo el fondo del embudo esté en contacto con el papel filtro,

humedeciendo con un poco de agua si es necesario. Tener cuidado para no romper el papel filtro.

3. Preparar 100 mL de solución al 50% en volumen de etanol-agua.

4. Vaciar lentamente el contenido del autoclave hacia el embudo, procurando que no se disperse tanto en el papel filtro, es decir que el sólido quede concentrado en la parte central para evitar pérdidas del catalizador.

5. Una vez vaciado todo el contenido del autoclave, enjuagarla con solución de etanol, haciendo lavados en las paredes por escurrimiento hasta limpiarlo completamente (si es necesario, raspar las paredes y el fondo con una espátula para despegar el sólido que se quede pegado), y después hacer los lavados sobre el papel filtro utilizando la pipeta Pasteur para agregar la solución alcohólica desde las orillas hacia el centro.

6. Al terminar de hacer los lavados, dejar secar la muestra sobre el papel filtro en una cápsula de porcelana, a temperatura ambiente durante 1 día.

7. En una cápsula de porcelana, secar la muestra dentro de la estufa durante 8 horas a 100°C. Una vez seca y fría, triturar la muestra y estará lista para su calcinación.

8. Los desechos de los lavados se deberán depositar en el recipiente correspondiente para su posterior tratamiento.

Calcinado:

La muestra lavada y seca, se calcinará de acuerdo con el siguiente procedimiento:

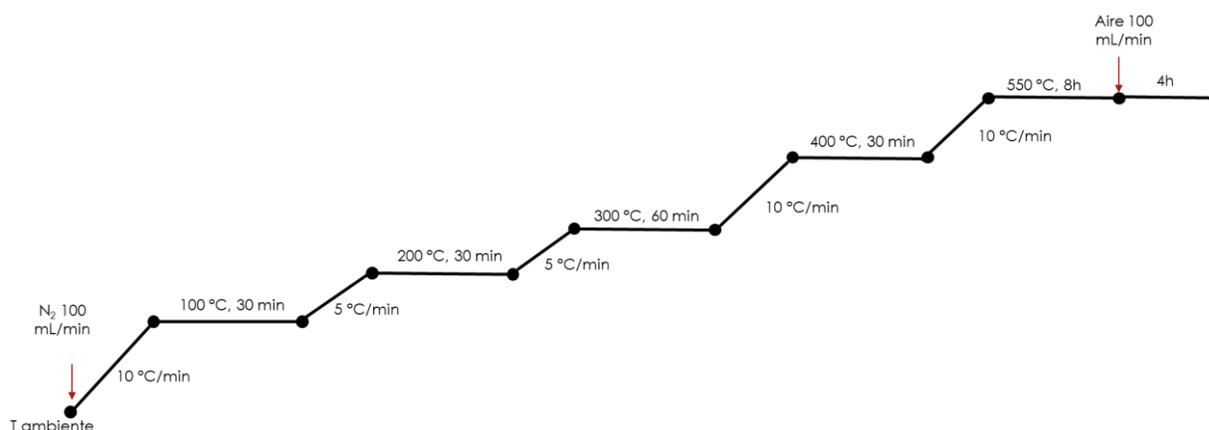


Figura B1. Rampa de calentamiento para la calcinación de catalizadores a base de MCM-41.

Impregnación de V y Mg por impregnación húmeda incipiente

1. Hacer pruebas de impregnación húmeda incipiente en la muestra seca, utilizando agua destilada, para conocer la cantidad de agua necesaria y poder realizar los cálculos necesarios.

2. Hacer los cálculos de la cantidad de NH_4VO_3 que se necesitarán para impregnar un gramo o la cantidad necesaria, al 1%. Para ello hay que considerar que se usará ácido oxálico como coadyuvante para la disolución de la sal de vanadio. La relación por utilizar será de 1:2 de vanadato a ácido oxálico.

3. Pesar el ácido oxálico. **Nota:** manejarlo con cuidado ya que puede causar serias quemaduras.

4. Agregar el ácido oxálico en un matraz de aforo de 5 mL y disolverlo en unos 2 mL de agua desionizada y agitar hasta que se disuelva completamente (calentar suavemente a baño maría entre 60 y 65 °C en caso de que no se disuelva por completo, agitando continuamente y sin tapar).

5. Agregar el NH_4VO_3 en cantidades pequeñas poco a poco hasta disolver toda la sal. Tener cuidado porque puede causar efervescencia si se agregan grandes cantidades.

6. Finalmente aforar con agua desionizada.

Nota: el procedimiento es similar para el Mg, pero los cálculos se realizan solamente con el $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

7. Antes de realizar la impregnación, la muestra a impregnar se colocará a secar en la estufa a temperatura de 100°C durante 5 horas.

8. Una vez que la muestra esté seca y fría, se procederá a medir el volumen necesario determinado en el punto 1, de la disolución preparada ya sea de vanadio o de magnesio y se procederá a agregarla a la muestra colocada en un mortero, gota a gota con una jeringa de aguja, y posteriormente mezclarlo perfectamente con el pistilo del mortero, repitiendo estos pasos hasta incorporar todo el volumen medido.

9. Al terminar la impregnación, la muestra se secará en la estufa a una temperatura de 100°C durante 7 horas, para después proceder a su calcinación.

10. La calcinación de estas muestras impregnadas se calcinará siguiendo un procedimiento similar al descrito en la página anterior, pero en este caso utilizando solamente aire desde el principio y una velocidad de calentamiento de 10°C/min y se dejará solamente 6 horas a temperatura de 550°C.

Apéndice C. Cuantificación de componentes en cáscara de tuna cardona y bagazo de *Agave Salmiana* por extracciones consecutivas

Se realizó la cuantificación de los componentes presentes en la cáscara de tuna cardona a partir de la biomasa secada en estufa a 60 °C por al menos dos horas, siguiendo la metodología reportada en la literatura, que en esencia consta de las siguientes etapas:

1. **Cuantificación de extraíbles en agua caliente.** Se pesan 5 g de biomasa y se somete a extracción en 150 mL de agua a 60 °C por 2 h. La cantidad de extraíbles se cuantifica por diferencia de pesos entre la biomasa inicial y el residuo seco posterior a la extracción.
2. **Cuantificación de ceras y aceites.** En caso necesario, se toma una parte de la biomasa seca resultante del paso 1 y se realiza la extracción con hexano o etanol por dos horas utilizando un extractor soxhlet o en su defecto en un matraz Erlenmeyer en un baño a temperatura constante.
3. **Cuantificación de pectina.** Si se omite el paso 2, se toma una parte de la biomasa seca resultante del paso 1 y se agrega a 150 mL de agua desionizada y se realiza la extracción con HCl a un pH de 2.5 por 1.5 horas a temperatura de 90 °C +/- 5 °C y agitación constante.
4. **Cuantificación de hemicelulosa.** Se toma una parte del residuo sólido seco del paso 3 y se realiza la extracción 150 mL de NaOH 0.5 molar por 3.5 h horas a 90 °C.
5. **Cuantificación de celulosa.** La extracción se realiza en medio ácido utilizando ácido sulfúrico al 72 % a 121 °C por una hora en autoclave dentro de la estufa.
6. **Cuantificación de lignina insoluble en ácido.** Se determina por diferencia de peso entre la biomasa inicial utilizada para la extracción de celulosa y la biomasa residual después de secarse por al menos cuatro horas a 110 °C.

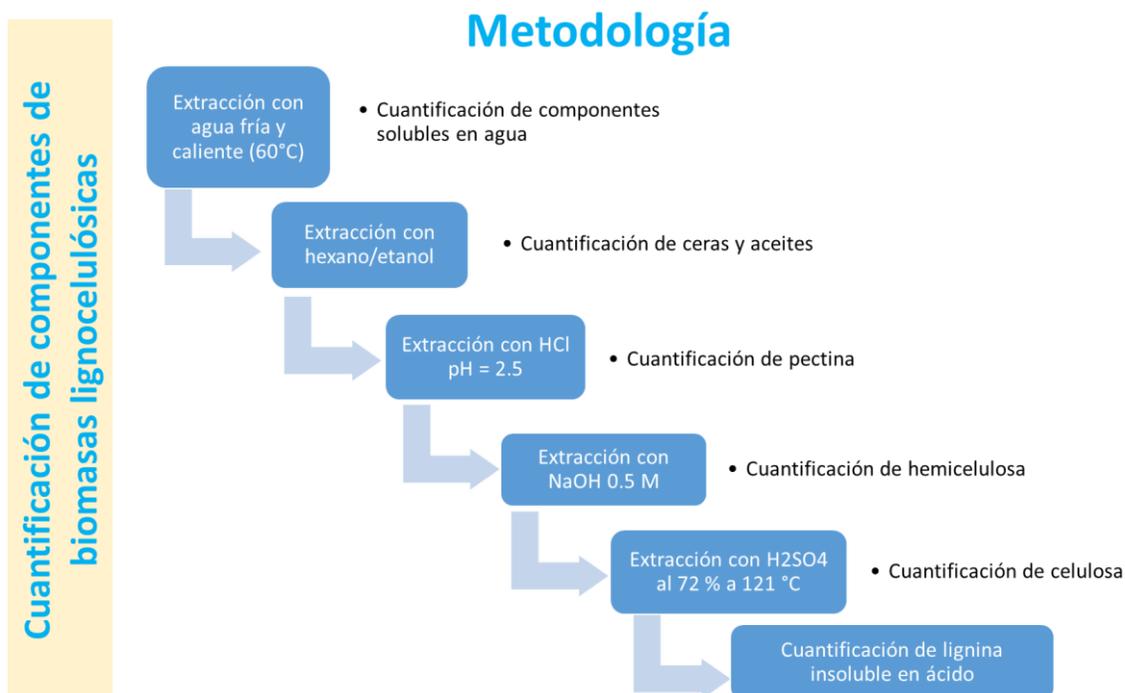


Figura C1. Metodología general para la cuantificación de los componentes de la biomasa lignocelulósica.

Componente	Porcentaje en masa (%)	
	Bagazo de Agave <i>Salmiana</i>	Cáscara de tuna blanca
Extraíbles en agua caliente (mucílago y azúcares)	15.5	61.85
Pectina	-	3.03
Hemicelulosa	33.6	21.27
Celulosa	21.9	11.33
Lignina	29.1	2.49

Tabla C1. Composición del bagazo de Agave *Salmiana* y de la cáscara de tuna blanca.

Apéndice D. Análisis proximal y cuantificación de azúcares en bagazo de *Agave Salmiana*

Se siguió la metodología descrita por el laboratorio nacional de energías renovables de Estados Unidos (NREL).

Análisis proximal:

1. Humedad y sólidos totales. Secar 5 g de biomasa a 110 °C por 2 h, se determinó el porcentaje de humedad por diferencia de pesos, la masa perdida corresponde a la humedad y el sólido remanente corresponde a los sólidos totales en la biomasa.
2. Cenizas. Se toman dos gramos de la biomasa previamente secada a 110 °C por al menos dos horas, y se calcina en la mufla o en horno tubular con flujo de aire (75 mL/min) por dos horas, el peso del sólido residual corresponde a las cenizas contenidas en la biomasa.

Parámetro	%	STD
Humedad	5.67	0.09
Sólidos totales	94.33	0.09
Cenizas	2.19	0.16

Tabla D1. Análisis proximal del bagazo de Agave Salmiana

Cuantificación de extraíbles y azúcares. Para la determinación de extraíbles se procedió tomando 5 g de biomasa previamente secada a 110 °C, se agregó a un matraz Erlenmeyer junto con 150 mL de agua y se calentó a 60 °C por dos horas en agitación constante. La cantidad de extraíbles se determinó por diferencia de pesos entre la biomasa inicial seca y la biomasa residual después de secarse por dos horas a 60 °C.

Cuantificación de azúcares. Se tomaron 300 mg de biomasa residual seca de la extracción con agua caliente y se colocaron en un tubo de vidrio de alta presión, se agregaron 3 mL de ácido sulfúrico al 72 % y se dejó reaccionar por una hora con agitación en intervalos de 5-10 minutos. Posteriormente se agregaron 84 mL de agua desionizada para diluir la solución de ácido sulfúrico a un 4 %, y se realizó la hidrólisis por tres horas a 115 °C, después de ello, se dejó enfriar la mezcla de reacción y se separaron los sólidos remanentes por filtración. Al mismo tiempo se realizaron hidrólisis de muestras de concentración conocida (2 mg/mL) de glucosa, xilosa, manosa, arabinosa y galactosa con la finalidad de cuantificar las pérdidas de azúcares y realizar la corrección correspondiente. Se tomó una muestra del filtrado y se analizó por HPLC, junto con los hidrolizados de los azúcares de concentración conocida. El porcentaje de lignina insoluble en ácido corresponde al peso seco del residuo sólido remanente después de la hidrólisis.

Componente	% masa
Extraíbles	3.6
Lignina insoluble en ácido	9.9
Glucosa	66.5
Xilosa	20.0
Total	100

Tabla D2. Composición del bagazo de Agave Salmiana en base seca.

Apéndice E. Identificación de compuestos por espectrometría de masas durante la pirólisis del bagazo de *Agave Salmiana*

Como se puede observar en las Figuras E1 y E2, correspondientes al escaneo de 200 m/z durante la pirólisis del bagazo de *Agave Salmiana* realizados con el espectrómetro de masas en el intervalo desde temperatura ambiente hasta 800 °C, se tienen curvas diferenciables entre sí de acuerdo a las evoluciones de cada compuesto resultante durante la descomposición de la biomasa, que sin embargo requieren de un análisis detallado con la finalidad de establecer una relación clara entre alguna de estas curvas y un compuesto en particular, ya que se tiene el inconveniente de que varios compuestos generan los mismos fragmentos y estos son aditivos en el comportamiento observado en las Figuras E1 y E2.

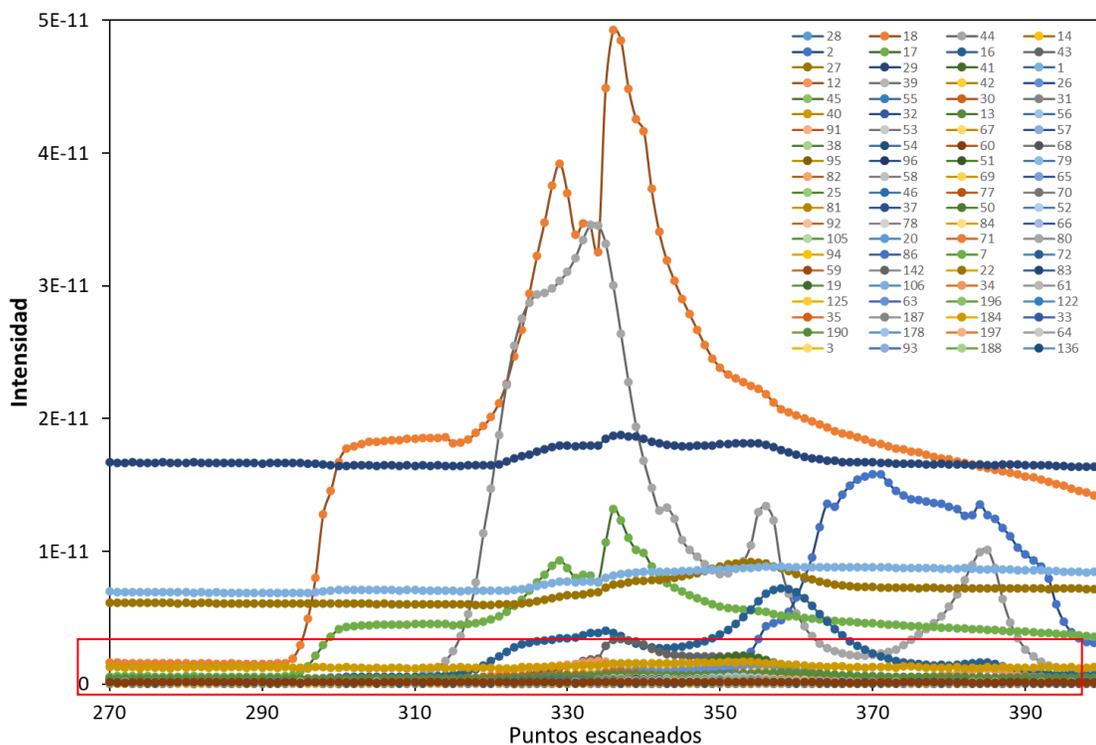


Figura E1. Ejemplo de las curvas resultantes de los escaneos de 200 m/z realizados en el espectrómetro de masas durante la pirólisis de bagazo de *Agave Salmiana*, en el intervalo de temperatura ambiente hasta 800 °C.

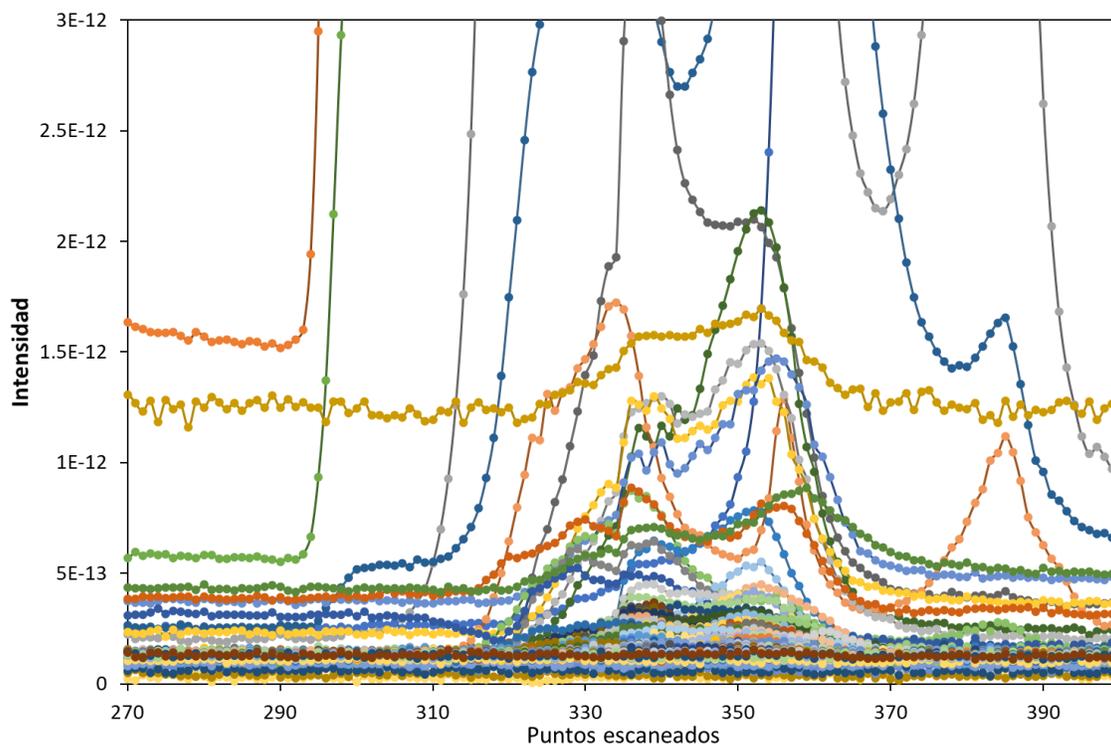


Figura E2. Ejemplo de las curvas resultantes de los escaneos de 200 m/z realizados en el espectrómetro de masas durante la pirólisis de bagazo de *Agave Salmiana*, en el intervalo de temperatura ambiente hasta 800 °C. Ampliación de la región de baja intensidad en la gráfica de la Figura E1.

Para analizar estas curvas, se tomaron como referencia los espectros de masas de al menos 79 compuestos diferentes reportados en la base de datos del NIST, que a modo de ejemplo se muestran en las Figuras E3 a E4 para el agua, dióxido de carbono y furfural. De estos espectros podemos observar como el fragmento (m/z) 18 corresponde al agua junto con el fragmento 17 como los fragmentos de mayor intensidad. Sin embargo, el fragmento 18 se puede generar también a partir de la molécula de furfural, aunque en menor intensidad.

Analizando el espectro de masas del dióxido de carbono, observamos que el fragmento 44 es el de mayor intensidad, seguidos de los fragmentos 28, 16 y 12; de estos fragmentos vemos que los fragmentos 44, 29, 28 y 12 también se originan del furfural. Sin embargo, el furfural al ionizarse se fragmenta generando a los fragmentos

95 y 96 como los de mayor intensidad, seguidos del 39 y 29, así como muchos otros fragmentos de menor intensidad. Con solo estos tres compuestos como ejemplos es posible darse cuenta de la complejidad del análisis requerido.

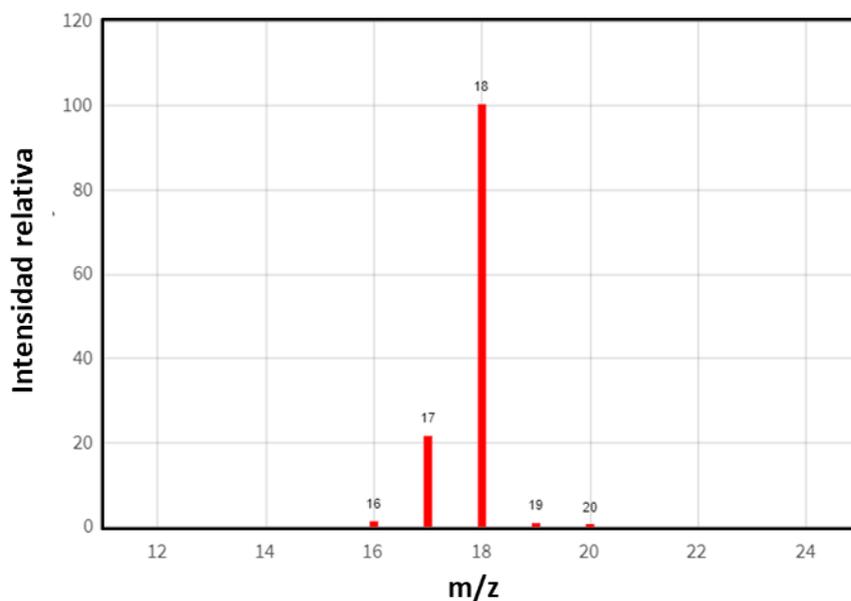


Figura E3. Espectro de masas de la molécula de agua obtenido de la base de datos del NIST.

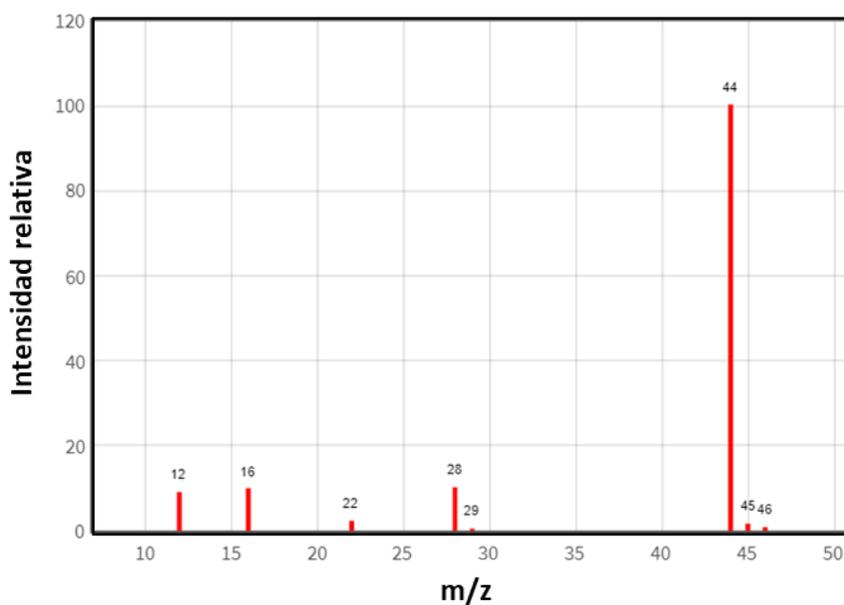


Figura E4. Espectro de masas de la molécula de dióxido de carbono obtenido de la base de datos del NIST.

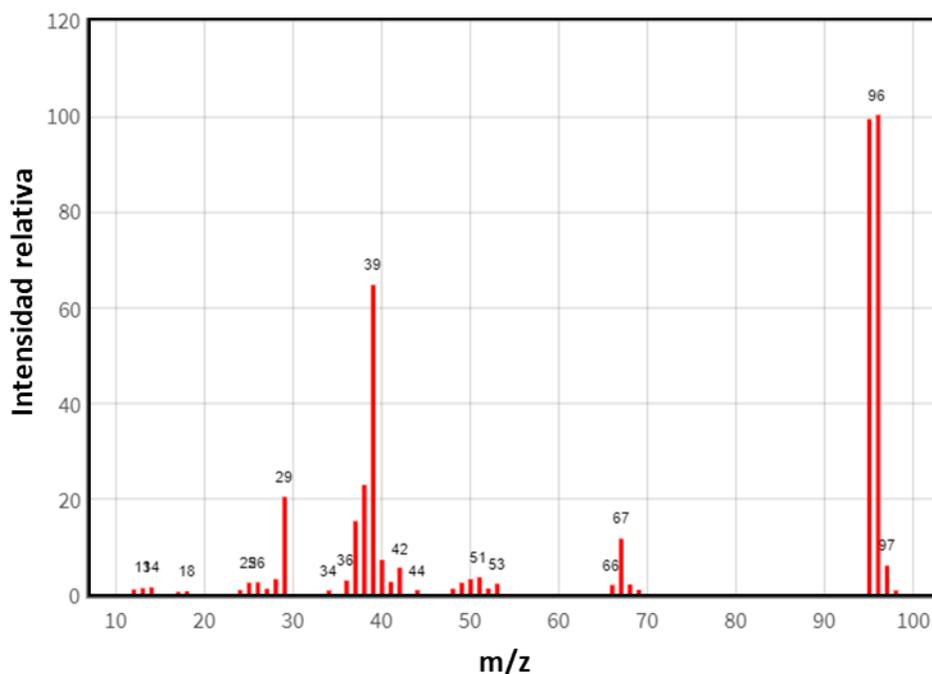


Figura E5. Espectro de masas de la molécula de furfural obtenido de la base de datos del NIST.

Tomando las curvas obtenidas durante la pirólisis y mostradas en las Figuras E1 y E2, se compararon con los espectros de masas mostrados en las Figuras E3 a E5, buscando comportamientos similares para establecer la presencia o no de estos compuestos entre los productos de pirólisis.

De estas comparaciones, se obtuvieron gráficas como las mostradas en las Figuras E6 a E8 correspondientes a agua, dióxido de carbono y furfural. En el caso del agua, la Figura E6 (superior) muestra como las curvas correspondientes a los fragmentos 17 y 18 se traslapan perfectamente a pesar de las diferencias en intensidad relativa, y lo mismo sucede cuando se traslapan las curvas de los fragmentos 18 y 19 (Figura E6 – inferior), aunque los puntos del fragmento 19 están más dispersos debido a su baja intensidad, sirve como referencia para establecer evoluciones similares y saber si un compuesto está presente entre los productos de pirólisis.

De manera similar para el dióxido de carbono en la Figura E7 – superior se tienen evoluciones similares entre los fragmentos 44 y 12, aunque el fragmento 12 tiende a incrementarse en intensidad a temperaturas superiores a los 400 °C debido a

la contribución del monóxido de carbono a este fragmento, por lo que indirectamente sirve como un indicador de la evolución de este compuesto. El fragmento 22 (Figura E7 – inferior) tiene una evolución similar, aunque más dispersa, así como ocurre con el fragmento 19 del agua.

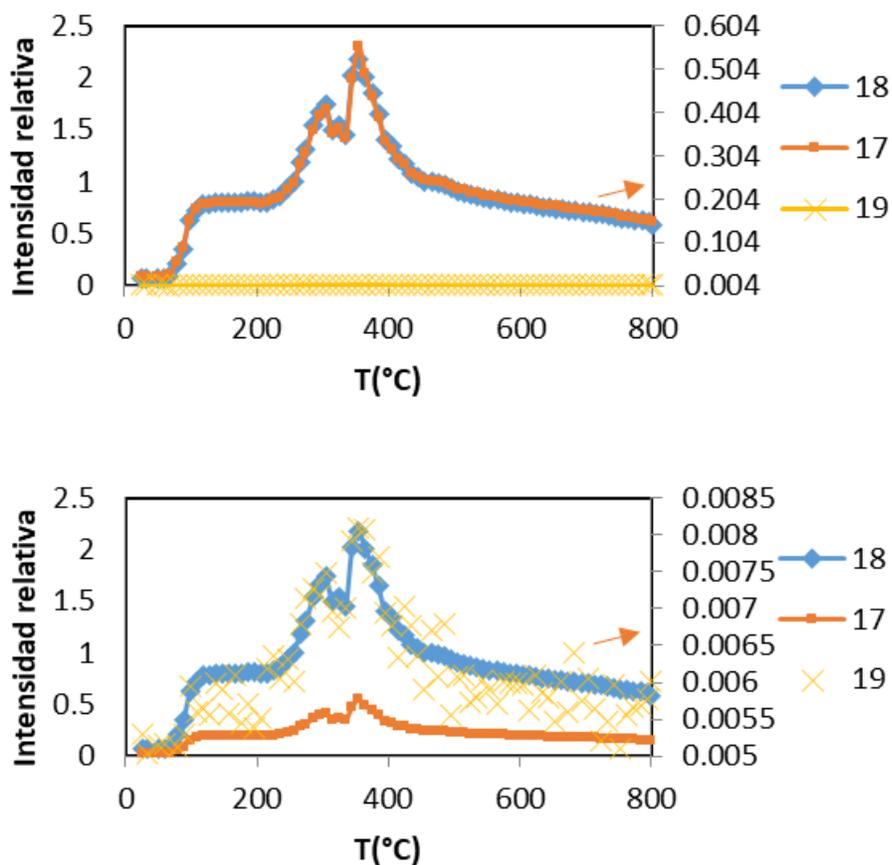


Figura E6. Curvas de la evolución de los fragmentos 17, 18 y 19 del agua, durante la pirólisis de bagazo de *Agave Salmiana* desde temperatura ambiente hasta 800 °C.

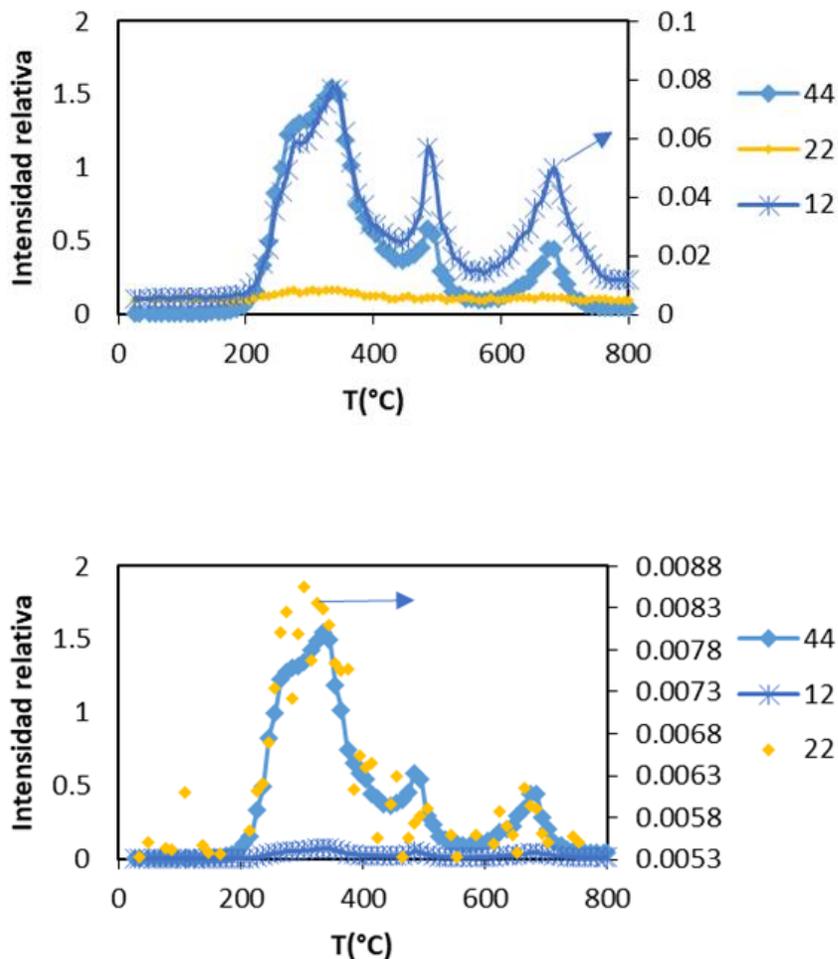


Figura E7. Curvas de la evolución de los fragmentos 12, 22 y 44 del dióxido de carbono, durante la pirólisis de bagazo de *Agave Salmiana* desde temperatura ambiente hasta 800 °C.

Cuando se analiza el furfural, se puede notar en la Figura E8 que los fragmentos 38 y 39 no tienen la misma evolución que los fragmentos 95 y 96 que son los de mayor intensidad para este compuesto, sin embargo, debido a que los fragmentos 95 y 96 tienen la misma evolución e intensidades similares como se espera de acuerdo con el espectro de masas mostrado en la Figura E5, se puede establecer la presencia de este compuesto entre los productos de pirólisis del bagazo de *Agave Salmiana*.

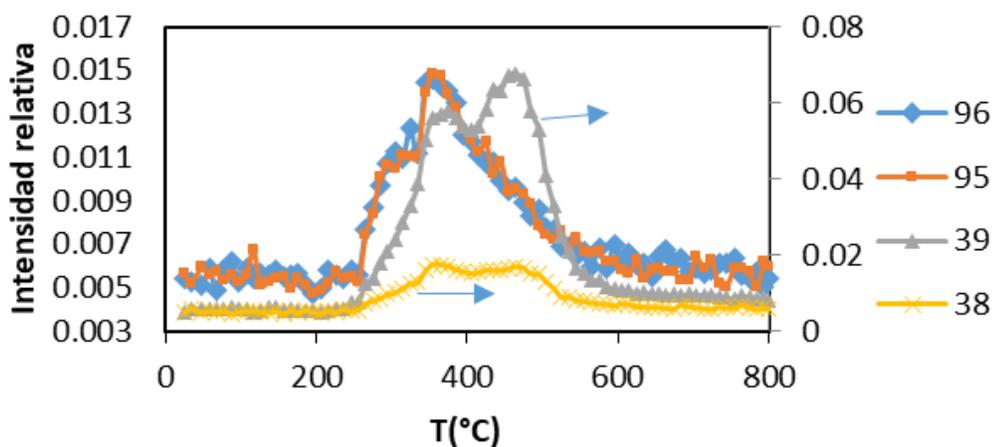


Figura E8. Curvas de la evolución de los fragmentos 38, 39, 95 y 96 del furfural, durante la pirólisis de bagazo de *Agave Salmiana* desde temperatura ambiente hasta 800 °C.

Siguiendo esta metodología, ejemplificada para el agua, dióxido de carbono y furfural, se utilizaron fragmentos m/z representativos a cada compuesto identificado, para monitorear sus evoluciones durante las pirólisis tanto catalítica como no catalítica del bagazo de *Agave Salmiana*, aunque en algunos casos, el fragmento no necesariamente corresponde al fragmento de mayor intensidad, pero permite establecer diferencias entre los diferentes catalizadores y determinar el efecto que estos tienen en estos compuestos.

Anexo I. Artículo publicado



Article

Improved Light Hydrocarbon, Furans, and BTEX Production from the Catalytic Assisted Pyrolysis of *Agave salmiana* Bagasse over Silica Mesoporous Catalysts

Leoncio Santiago-Martínez, César Irán González-Falcón, Jaime Reyes-Hernández, Brent E. Handy and María-Guadalupe Cárdenas-Galindo

Special Issue

Catalytic Conversion of Biomass to Added Value Chemicals

Edited by

Prof. Dr. Karine De Oliveira Vigier and Dr. Mickael Capron



<https://doi.org/10.3390/catal13030548>

<https://doi.org/10.3390/catal13030548>

Glosario

BTEX	Benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos
MCM-Fe	Fe-MCM-41
DRX	Difracción de rayos X
SAXS	Small Angle X-Ray Scattering
SEM	Scanning Electron Microscope
TEM	Transmission Electron Microscope
FTIR	Fourier-Transform Infrared Spectroscopy
OPEC	Organization of the Petroleum Exporting Countries
H/C _{eff}	Relación efectiva hidrógeno/carbono
BTX	Benceno, toluene y xilenos