



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN MAESTRÍA EN
CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

TESIS

Descomposición térmica y termocatalítica de biomasa residual

Que para obtener el grado de
Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta
Ing. Guillermo Arath Valdez Lucas
G16070480
1152899

Director de Tesis
Dr. Ricardo García Alamilla

Co-director de Tesis
Dra. María Guadalupe Cardenas Galindo

Ciudad Madero, Tamaulipas

Mayo 2024

Ciudad Madero, Tamaulipas, **02/mayo/2024**

OFICIO No.: U.052/2024

ASUNTO: Autorización de impresión de tesis

C. GUILLERMO ARATH VALDEZ LUCAS
No. DE CONTROL G16070480
P R E S E N T E

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

“DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA Y TERMOCATALÍTICA DE BIOMASA RESIDUAL”

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE:	DR. RICARDO GARCÍA ALAMILLA
SECRETARIA:	DRA. ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE
VOCAL:	DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA
SUPLENTE:	DRA. MARÍA GUADALUPE CÁRDENAS GALINDO
DIRECTOR DE TESIS:	DR. RICARDO GARCÍA ALAMILLA
CO-DIRECTORA:	DRA. MARÍA GUADALUPE CÁRDENAS GALINDO

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica®

“Por mi patria y por mi bien”®



MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN



c.c.p.- Archivo

MACG/NPDZ



Av. 1º de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz S/N Col. Los Mangos C.P. 89440 Cd. Madero, Tam.
Tel. 01 (833) 357 48 20, ext. 3110, e-mail: depi_cdmadero@tecnm.mx
tecnm.mx | cdmadero.tecnm.mx



Agradecimientos

Agradezco principalmente a Dios por todo lo que me ha dado en la vida sobre todo a mi familia; a mi padre Guillermo (QEPD) que siempre me apoyaste en todo, fuiste mi inspiración y siempre estaré orgulloso de haber sido tu hijo hasta el final de tus días, se que estarías orgulloso de este logro y te lo dedico con todo mi amor y cariño. A mi madre Judith por siempre apoyarme en la culminación de mi maestría, sin tu amor y sin tu guía no estaría donde yo estoy, gracias a ti he logrado muchas cosas, eres mi fuerza para seguir creciendo y también gracias por enseñarme a nunca rendirme. A mi hermana Judith Guadalupe gracias por ser mi compañera y cómplice de grandes momentos.

Agradezco mucho a mis compañeros y amistades que hicieron una etapa muy linda durante esta etapa de estudio. Agradezco a mi asesor Dr. Ricardo García Alamilla por haberme aceptado y guiado en este proyecto de investigación, al igual por todo su gran conocimiento para ayudarme a concluir con este trabajo. Al igual agradezco a mi comité tutorial integrado por Dra. María Guadalupe Cárdenas Galindo, Dra. Adriana Isabel Reyes de la Torre, Dr. Aaron Melo Banda gracias por haber sido parte de este proyecto y por sus grandes aportaciones.

Agradezco a los catedráticos que me impartieron clases, por sus grandes conocimientos que me ayudaron con mi maestría. Agradezco a la Dra. Nancy Patricia por su gran apoyo durante mi periodo de postgrado, por su gran labor como coordinadora y por los análisis GC-MS. Agradezco al Dr. José Luis Rivera Armenta por los análisis térmicos que fueron parte fundamental de mi proyecto.

Agradezco al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero y al Centro de Investigación en Petroquímica, gracias por ser mi casa de estudio desde mi periodo en licenciatura de ingeniería química y ahora como maestría en ciencias de la ingeniería química, agradezco por brindarme las instalaciones necesarias para el desarrollo de este trabajo de investigación.

Finalmente agradezco al programa del Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnologías (Conahcyt) por el apoyo económico de la Beca No. 804441, gracias por esta beca estoy por concluir la Maestría en Ciencias de la Ingeniería Química.

Indice General

Resumen.....	i
Abstract.....	ii
Introducción.....	1
Capitulo 1.....	2
1. Generalidades.....	2
1.1 Biomasa.....	2
1.2 Biocombustibles.....	2
1.3 Clasificación de la biomasa.....	4
1.4 Ventajas e inconvenientes de la utilización de la biomasa.....	8
1.5 Características energéticas de la biomasa.....	8
1.5.2 Análisis próximo.....	10
1.6 Aplicaciones de la biomasa.....	13
1.7 Café (<i>Coffea Arábica</i>).....	16
1.8 Principios de la pirólisis.....	17
1.8.1 Pirólisis lenta.....	20
1.8.2 Pirólisis catalítica.....	22
2. Metodología experimental.....	29
2.1 Técnicas de caracterización.....	29
2.1.1 Metodología del análisis proximal.....	29
2.1.2 Análisis térmicos (DTG-TGA).....	32
2.1.3 Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR).....	33
2.1.4 Titulación potenciométrica.....	33
2.1.5 Prueba de adsorción al biocarbón.....	36

2.1.6	Análisis textural del carbón de pirólisis (BET)	41
2.1.7	Cromatografía de gases/Espectrometría de masas (GC-MS)	41
2.2	Determinación de temperatura de la pirólisis del café.....	42
2.2.1.	Pirólisis térmica sin catalizador.....	43
2.2.2	Pirólisis termocatalítica.....	46
3.	Resultados y discusión.....	50
3.1	Resultados del análisis próximo	50
3.2	Resultados del análisis térmico (DTA-TGA) de residuos de café	52
3.2.1	Pirólisis simulada de residuos de café con zeolita H-Mordenita.	54
3.3	Pirólisis de los residuos de café.....	57
3.3.1	Efecto de la temperatura sobre la pirolisis de los residuos de café	57
3.3.2	Resultados de los rendimientos de los biocombustibles en la pirólisis lenta	60
3.3.3	Resultados de los rendimientos de los biocombustibles en la pirólisis catalítica	61
3.4	Resultados de Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR)	63
3.4.1	Espectro Infrarrojo de los residuos del café	63
3.4.2	Espectro Infrarrojo del biocarbón	65
3.5	Resultados de la titulación potenciométrica	68
3.6	Resultados de la prueba de adsorción del biocarbón activado	70
3.6.1	Medición del pH.....	70
3.6.2	Capacidad de remoción de naranja de metilo en el biocarbón de los residuos de café.....	70
3.6.3	Efecto del tiempo en la adsorción del naranja de metilo	71
3.7.	Resultados de cromatografía de gases y espectrometría de masas (GC-MS)	73
3.7.1	Descripción del líquido de la pirólisis (bioaceite).....	73
3.7.2	Composición en el líquido de la pirólisis (bioaceite).....	74

3.8 Resultados de Análisis textural del carbón de pirolisis (BET).....	79
4. Conclusiones y recomendaciones de tesis	80
4.1 Conclusiones	80
4.2 Recomendaciones.....	81
Bibliografía.....	82
Anexos	99

Índice de Figuras

Figura	Descripción	Página
1.1	Clasificación de la biomasa	4
1.2	Residuos de café utilizados en la pirólisis	17
1.3	Descomposición de los componentes de la biomasa a diferentes temperaturas	18
1.4	Principales productos y utilización del pirólisis	19
2.1	Ilustraciones de la determinación de humedad	30
2.2	Ilustraciones de la determinación de cenizas	31
2.3	Descripción del método de titulación potenciométrica	35
2.4	Ilustración de la titulación potenciométrica	36
2.5	Metodología de la activación del carbón	37
2.6	Filtración durante la activación de carbón	37
2.7	Diagrama para la gráfica de naranja de metilo	39
2.8	Curva de calibración de naranja de metilo	39
2.9	Alícuotas formadas para la gráfica de calibrado del naranja de metilo	40
2.10	Diagrama de flujo de la determinación de temperatura de pirólisis	43
2.11	Metodología empleada al proceso	44
2.12	Diagrama de flujo de la pirólisis lenta en 450°C	45
2.13	Pirólisis catalítica <i>in situ</i>	46
2.14	Pirólisis catalítica <i>ex situ</i>	47
2.15	Interacciones de la biomasa con el catalizador durante la pirólisis	48
2.16	Diagrama de la pirólisis catalítica	49
3.1	Perfil TGA-DTG de pirólisis de residuos del café	52
3.2	Análisis comparativo de pirólisis con y sin catalizador mediante análisis DTG	55
3.3	Análisis TGA de los residuos de café con catalizador (línea roja), comparada con los residuos de café (línea azul)	56
3.4	Efecto de la temperatura al rendimiento a biocarbón en los residuos de café (1 h de pirólisis, N ₂ = 20 ml/min).	58

3.5	Efecto de temperatura de pirólisis sobre la pérdida de peso de residuos de café efectuadas en horno de pirólisis.	59
3.6	Condensación del bioaceite a partir de los residuos del café	60
3.7	Rendimientos de los biocombustibles con la pirólisis lenta y pirólisis catalítica	62
3.8	Materia prima y bioproductos solidos: a) Residuos de café, b) BC pirólisis lenta, c) BC con H-Mor, d) BC con Hf/SBA-15	63
3.9	Espectro infrarrojo de residuos de café	65
3.10	Espectros infrarrojos de biocarbón obtenido mediante pirólisis a diversas temperaturas	67
3.11	Titulación potenciométrica de los catalizadores ácidos empleados a la pirólisis catalítica	69
3.12	Estructura del colorante del naranja de metilo	71
3.13	Perdida de absorbancia del colorante con respecto al tiempo (h)	72
3.14	Fases del bioaceite obtenido de la pirólisis de los residuos del café: a) Fase acuosa. b) Fase oleosa	73
3.15	Ácido butanoico, éster 2-propenílico	74
3.16	Ácido acético	75
3.17	2-Propanona, 1-(acetiloxi)-	76
3.18	Butirolactona	76
3.19	Ciclopropilcarbinol	77
3.20	Piridina	78
3.21	Cafeína	78

Índice de Tablas

Tabla	Descripción	Página
1.1	Tipos de biomasa	3
1.2	Tipos de biomasa agrícola según su composición	7
1.3	Rendimientos obtenidos de Milian Luperón (2020)	21
1.4	Rendimientos obtenidos en las pirólisis de Wen-Tien Tsai (2011)	21
1.5	Área específica de diferentes materiales y su biocarbón	28
1.6	Áreas específicas de biocarbón activadas con H ₃ PO ₄	28
2.1	Registro de los sitios ácidos reportado por Benhmid y cols.	34
2.2	Diseño experimental de la pirólisis del café	43
2.3	Condiciones de operación de pirólisis	45
2.4	Diseño experimental de la pirólisis catalítica	49
3.1	Resultados del análisis próximo de residuos de café	50
3.2	Porcentajes de pérdidas de peso obtenidas a partir del análisis TGA de los residuos del café	53
3.3	Análisis próximo de residuos de café a partir de análisis termo-gravimétrico	54
3.4	Comparativa de las pérdidas de peso en el análisis TGA contra los resultados la pirólisis lenta	58
3.5	Rendimientos obtenidos de la pirólisis lenta	61
3.6	Asignación de grupos funcionales detectados en el análisis FTIR al biocarbón	68
3.7	Resultados de titulación potenciométrica de los catalizadores evaluados para la pirólisis catalítica	69

Nomenclatura

BC: Biocarbón

BL: Biolíquido

BG: Biogas

FTIR: Infrarrojo por Transformada de Fourier

ppm: Partes por millón

m/z: Relación de masa a carga

MFA: Máxima Fuerza Acida

nBta/cat: Relación n-butilamina por catalizador

Mor: Mordenita comercial

SBA: Santa Barbara Amorfa

DTG: Termogravimetrico Diferencial

HR: Heat Rate (Rampa de calentamiento)

TGA: Análisis Termogravimétrico

BC-Z: Biocarbón con zeolita H-Mor

BL-Z: Biolíquido con zeolita H-Mor

BG-Z: Biogas con zeolita H-Mor

BC-SBA: Biocarbón con Hf/SBA-15

BL-SBA: Biolíquido con Hf/SBA-15

BG-SBA: Biogas con Hf/SBA-15

Resumen

El café es producto agrícola muy importante en el consumo diario en todo el mundo, sus residuos han sido utilizados en diferentes estudios que reportan en la formación de productos de valor agregado además biocombustibles que son parte de las nuevas fuentes de energía alternativas amigables con el medio ambiente.

En el presente trabajo se determinaron los rendimientos a biocarbón, bioaceite y biogas en los residuos del café a través de la pirólisis térmica lenta y termocatalítica. El principal objetivo de esta estudio fue investigar el potencial de producción de bioenergía en los residuos de café utilizando la pirólisis térmica y termocatalítica.

Durante este trabajo de investigación se llevó a cabo la determinación de la temperatura ideal para la pirólisis térmica lenta en un reactor tubular de acero inoxidable utilizando temperaturas desde 300 °C hasta 500 °C, el mejor rendimiento fue obtenido en 450 °C empleando una rampa de calentamiento de 5 °C/min con un flujo de nitrógeno de 20 mL/min.

Previamente, a los residuos de café se les realizó a un análisis proximal para la determinación de la humedad, cenizas, materias volátiles, también se analizaron por Análisis Termogravimétrico (TGA), Diferencial Termogravimétrico (DTG). Por Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier se analizó la evolución del biocarbón obtenido en la pirólisis. El biocarbón sintetizado fue activado con una solución de H_3PO_4 y HNO_3 con el fin de medir su capacidad de adsorción utilizando el colorante naranja de metilo.

Los catalizadores utilizados (H-Mor 40 y Hf/SBA-15) en la pirólisis catalítica fueron caracterizados inicialmente por titulación potenciométrica con n-Butilamina para la determinación de su Máxima Fuerza Acida (MFA). El bioaceite se analizó por medio de Cromatografía de Gases y Espectrometría de Masas (GC-MS).

Los rendimientos de cada bioproducto tuvieron modificaciones importantes con la adición de cada catalizador en la pirólisis, el rendimiento final del bioaceite en la pirólisis térmica lenta fue del 25 % mientras que en las pirólisis con Hf/SBA-15 fue del 32.21%. El biocarbón obtuvo mayor rendimiento en la pirólisis térmica con 30 % a su vez el menor rendimiento fue obtenido en la pirólisis con H-Mordenita fue del 20 %.

Abstract

Coffee is a very important agricultural product in daily consumption around the world; its residues have been used in different studies that report the formation of value-added products as well as biofuels that are part of the new environmentally friendly alternative energy sources.

In the present work, the yields to biochar, bio-oil and biogas in coffee residues through slow thermal and thermocatalytic pyrolysis were determined. The main objective of this study was to investigate the bioenergy production potential of coffee residues using thermal and thermocatalytic pyrolysis.

During this research work, the determination of the ideal temperature for slow thermal pyrolysis was carried out in a stainless steel tubular reactor using temperatures from 300 °C to 500 °C, the best performance was obtained at 450 °C using a heating ramp of 5 °C/min with a nitrogen flow of 20 mL/min.

Previously, the coffee residues were subjected to a proximate analysis for the determination of moisture, ash, volatile matter, and were also analyzed by Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Thermogravimetric Analysis (DTG), and Differential Thermogravimetric Analysis (DTG). The evolution of the biochar obtained from pyrolysis was analyzed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. The synthesized biochar was activated with a solution of H₃PO₄ and HNO₃ in order to measure its adsorption capacity using methyl orange dye.

The catalysts used (H-Mor 40 and Hf/SBA-15) in the catalytic pyrolysis were initially characterized by potentiometric titration with n-Butilamine for the determination of their Maximum Acid Force (MFA). The bio-oil was analyzed by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS).

The yields of each bioproduct had important modifications with the addition of each catalyst in the pyrolysis, the final yield of bio-oil in the slow thermal pyrolysis was 25% while in the pyrolysis with Hf/SBA-15 was 32.21%. The biochar obtained the highest yield in the thermal pyrolysis with 30 % while the lowest yield was obtained in the pyrolysis with H-Mordenite was 20 %.

Introducción

El petróleo es el recurso más determinante en México para su producción energética y en beneficio económico, en sus finanzas públicas, en su desarrollo industrial, balance comercial y sus relaciones con el exterior^[1]. En el siglo XX y principios del presente siglo, la importancia de este hidrocarburo fósil ha sido cúspide en la producción de muchos derivados provenientes de los yacimientos petroleros que han permitido satisfacer las necesidades del movimiento vehicular con combustibles, en los procesos de refinación, elaboración de aceites, bases lubricantes, asfaltos, solventes, etc. Sin embargo, estos mismos procesos han llevado por buscar una alternativa necesaria que contribuya a la disminución del uso excesivo de esta materia prima de característica no renovable porque en la actualidad el mundo es muy dependiente de este recurso para satisfacer el gran crecimiento de la demanda de energía global^[2]. En la actualidad el uso de estas alternativas ha crecido de una forma positiva en los últimos años en especial los biocombustibles.

Los biocombustibles destacan principalmente porque provienen de fuentes naturales y orgánicas, residuos forestales, industriales y poliméricos que pueden englobarse al término de biomasa. La gran cantidad de las biomásas existentes ha cubierto parcialmente la necesidad global de combustibles fósiles, el desarrollo de estos mismos ha sido de gran relevancia por los bajos costos implementados en estos procesos a comparación con otras fuentes alternativas como la eólica, hidráulica, nuclear inclusive solar.

La pirólisis lenta es un proceso termoquímico en ausencia de oxígeno que descompone a la biomasa en biocarbón, bioaceite y biogas^[3]. En estos procesos se obtienen fuentes de hidrocarburos más limpios que ayudan a sobrellevar los gases del efecto invernadero al igual que ayudaría a obtener una independencia energética en la producción de combustibles que no benefician al medio ambiente.

En este trabajo se realizará la descomposición térmica mediante pirólisis lenta a residuos de café y de coco para la obtención de biocombustibles, los productos gaseosos de la reacción se pasarán a través de un lecho catalítico para cuyo objetivo es modificar el rendimiento del bioaceite. Los catalizadores por emplear son una zeolita comercial H-Mordenita de poro medio y SBA-15 modificada con hafnio al 6 %.

1. Generalidades

En este capítulo se tratará de manera general sobre la biomasa, su clasificación, características, sus aplicaciones y diferentes usos en la actualidad, principalmente sobre los diferentes procesos termo-físicos englobados en la pirólisis describiendo su importancia, los diferentes tipos, las variaciones de los parámetros utilizadas en estas reacciones, también exponiendo diferentes resultados que se han reportado en la literatura empleando la pirólisis, al igual se da una descripción de la activación de biocarbón, resumiendo sus aplicaciones, las fuentes activantes y antecedentes.

1.1 Biomasa

La biomasa es un conjunto de materia orgánica clasificada por su origen como por su naturaleza. En el contexto energético, la biomasa es una fuente de energía renovable que se basa en la utilización de materia orgánica constituida de diferentes fuentes; biológicas, residuales e industriales.

La biomasa es considerada energía renovable ya que su contenido energético proviene de la energía solar usada por los vegetales en los procesos fotosintéticos. Esta energía es liberada al romperse los enlaces de los compuestos orgánicos durante el proceso de combustión, dando como productos finales dióxido de carbono y agua. Por esta razón, los productos provenientes de la biomasa usados como fuentes de energía se denominan biocombustibles^[4]. En general las concentraciones relativas (% en peso) de hemicelulosa, celulosa y lignina está en el rango de 15-30 %, 40-60 % y 10-30 % respectivamente^[5].

1.2 Biocombustibles

Los biocombustibles son obtenidos a partir de la descomposición térmica de la biomasa. Cualquier materia orgánica que ha sido procesada biológicamente a partir de organismos vivos, como plantas, restos de madera, residuos de comida o desechos metabólicos (estiércol) queda englobado en el término de biomasa por lo tanto abarca una gran variedad de productos de origen vegetal como animal.

El uso energético de la biomasa puede verse aprovechado en la descomposición de los residuos biomásicos en hornos, calderas para así obtener productos de mayor densidad energética. Los combustibles fósiles quedan fuera de este concepto al igual que los compuestos orgánicos derivados de ellos, aunque hayan tenido su origen biológico en épocas remotas.

Existen diferentes tipos de biomasa y se describen en la Tabla 1.1 donde se menciona sus principales características.

Tabla 1.1 Tipos de biomasa y características^[6].

Biomasa	Características
Biomasa primaria	Es la materia orgánica cuyo origen son seres fotosintéticos, este grupo se encuentra la biomasa vegetal, los residuos agrícolas y forestales.
Biomasa secundaria	Es la materia producida por seres heterótrofos que utilizan en su nutrición la biomasa primaria. La constituyen la materia fecal o la carne de los animales.
Biomasa terciaria	Es la materia producida por seres que se alimentan de biomasa secundaria, por ejemplo, restos y deyecciones de animales carnívoros que se alimentan de herbívoros.
Biomasa natural	La producen los ecosistemas silvestres; por ejemplo, producidas en los océanos.
Biomasa residual	La que se extrae de los residuos agrícolas, forestales y de las actividades humanas.
Cultivos energéticos	Cultivos agrícolas que suministran la biomasa para producir biocombustibles.

Los biocombustibles son biocarburantes como alcoholes, éteres, ésteres y otros productos químicos que provienen de compuestos orgánicos de base celulósica extraída de plantas silvestres o cultivos. Los biocomponentes presentes proceden del azúcar, trigo, maíz o semillas oleaginosas.

El uso de estos biocombustibles tiene como objetivo principal disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero que sobrecalientan la superficie terrestre y aceleran el cambio climático.

Las emisiones de CO₂ a la atmosfera se reducen al utilizar la biomasa para consumo energético en comparación con el uso de hidrocarburos, estos disminuyen el impacto negativo que se tiene por parte de los combustibles fósiles sobre el cambio climático. Los biocombustibles de mayor uso en la actualidad son el bioetanol y el biodiesel; otras alternativas como el biopropanol y el biobutanol, aún no se usan en gran extensión^[7].

1.3 Clasificación de la biomasa

La clasificación de la biomasa se hace de acuerdo al método aplicado para obtener energía y con respecto al sector comercial en el que se concentra, principalmente se clasifica de acuerdo a su origen, a su composición y de su estado físico. En la Figura 1.1 se muestra más explícito la clasificación mencionada^[8].

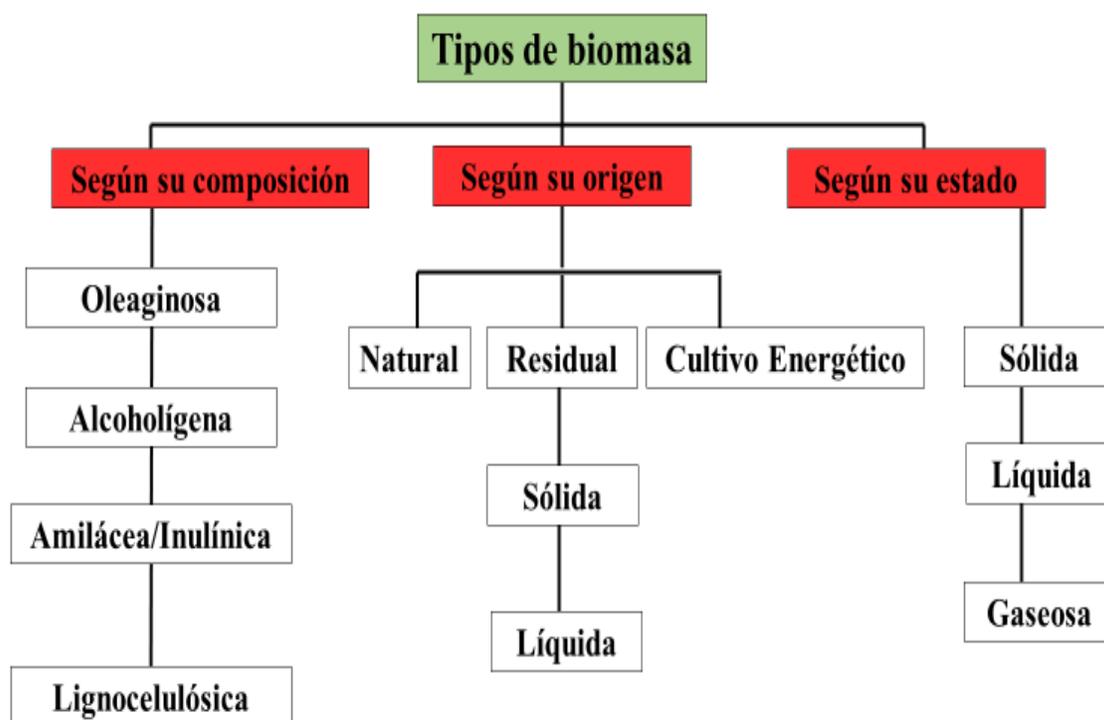


Figura 1.1 Clasificación de la biomasa^[8].

Según su origen

Natural

La biomasa se produce en forma espontánea en la naturaleza, en los ecosistemas que no hayan tenido alguna interferencia humana. La explotación de ese recurso no es económicamente rentable, su adquisición y transporte al lugar de utilización son costosos. A pesar de estos inconvenientes son fuentes energéticas de importancia en localidades pequeñas y en países en vías de desarrollo.

Residual

Procede de los residuos generados por las actividades humanas. Estos pueden ser secos, húmedos, sólidos y líquidos:

- Residuos de actividades agrícolas, forestales y de jardinería: Como pajas de cereales, zuros de maíz, excedentes agrícolas, los originados en los tratamientos silvícolas, etc.
- Residuos de industrias agrícolas y forestales: Las provenientes de la producción de aceite de oliva, aceite de orujo de oliva, industria vinícola y alcoholera, producción de frutos secos, recortes de madera, serrín, etc.
- Residuos sólidos urbanos (RSU) y aguas residuales urbanas (ARU).
- Residuos ganaderos: principalmente purines.
- Residuos agroindustriales: industrias lácteas, papeleras, destilerías, almazaras, etc.
- Aceites alimentarios usados.

Cultivos energéticos

Son cultivos con fines alimentarios destinados a la producción de energía. A diferencia de los cultivos agrícolas alimenticios, los agro-energéticos son seleccionados según la producción de la cantidad de biomasa, no de su calidad, son especies caracterizadas por su robustez con el fin de bajar los costos de cultivo y por lo tanto el precio final de la biomasa final.

Según su estado

Por otro lado, se puede clasificar la biomasa dependiendo de su estado físico.

Biomasa sólida

Es la biomasa más conocida, donde se puede englobar la madera obtenida de tratamientos silvícolas forestales, residuos de las industrias que trabajan con cualquier tipo de biomasa, residuos en la limpieza de los parques, jardines, productos, subproductos o residuos de naturaleza agrícola, turba, residuos del sector agroindustrial, (orujo, serrín, huesos de aceituna), fracción orgánica de residuos sólidos urbanos (FORSU), etc.

Biomasa líquida

En este grupo engloba los residuos ganaderos, los residuos biodegradables industriales y las aguas residuales urbanas (ARU).

Biomasa gaseosa

Metano o bio-gas que es obtenido a partir de los residuos de animales, residuos agroalimenticios, vertederos y escombreras a través de los procesos (termoquímicos, microbiológicos, etc.).

Según su composición

En la Tabla 1.2 se reporta la clasificación de la biomasa de acuerdo a su composición. La biomasa lignocelulósica está compuesta por celulosa, hemicelulosa, lignina y otras sustancias que no forman parte de la pared celular como son las cenizas y pequeñas cantidades de extractivos.

La pared celular tiene por objeto proteger el interior de la célula, dar rigidez a la estructura celular y ser mediadora en las relaciones de la célula con su medio. En los tallos, hojas y raíces se encuentran carbohidratos en las paredes celulares primarias y secundarias. El polisacárido más predominante en la pared celular primaria es la celulosa; la segunda en abundancia es la hemicelulosa y por último la lignina.

Tabla 1.2 Tipos de biomasa agrícola según su composición^[9].

Tipo	Sustancia biorgánica	Ejemplos	
Lípidos			
Oleaginosa		Semillas de girasol, soja, maíz, lino, almendro	
HIDRATOS DE CARBONO			
Alcoholígena	Monosacáridos	Glucosa	Pulpa de fruta
		Fructosa	Pulpa de fruta
	Disacáridos	Sacarosa	Caña de azúcar, sorgo dulce, remolacha
Amilácea/Inulínica	Polisacáridos	Insulina	Tubérculo de patata y rizomas de dalia, achicoria
		Almidón	Granos de cereal, tubérculo de patata
Lignocelulósica	Polisacáridos	Hemicelulosa	Maderas en general
		Celulosa	Residuos lignocelulósicos

Celulosa: Es un polímero constituido de glucosa que posee solamente de enlaces β -(1,4), su estructura lineal fomenta la formación de enlaces de hidrógeno entre las cadenas de la celulosa polimérica. El alto nivel de enlaces de hidrógeno en las cadenas no permite desintegrar o despolimerizar, ya sea química o biológicamente, en varios estudios se ha logrado determinar el contenido de celulosa a partir de la liberación de la glucosa mediante hidrólisis ácida en dos etapas.

Hemicelulosa: Son biopolímeros de azúcares de cinco y seis carbonos compuestos por una columna principal adornada con un amplio espectro de ramas laterales. En las maderas blandas, el principal componente del azúcar es la manosa con cadenas laterales de glucosa y galactosa. En la madera dura y los pastos, el azúcar principal es el xilano con cadenas laterales

de arabinosa y ácido glucurónico. Las secciones no ramificadas de la columna vertebral de xilano con poca frecuencia son sustituidas por ésteres de acetilo.

Lignina: Es el componente secundario formado después de que la celulosa ha completado su crecimiento, también contiene los polisacáridos (celulosa y hemicelulosa). La lignina es un biopolímero de alto contenido energético formado por la polimerización y reticulación de fenilpropanos. La mayor parte de la lignina se logra medirlo gravimétricamente como material orgánico insoluble después de la hidrólisis de los carbohidratos^[9].

1.4 Ventajas e inconvenientes de la utilización de la biomasa

La biomasa tiene muchas ventajas en su utilización con fines energéticos, estas son:

Ventajas ambientales

- 1.- Disminución de las emisiones de CO₂ respecto a otros combustibles fósiles
- 2.- Su combustión no emite compuestos sulfurados o nitrogenados ni partículas sólidas como sucede con los combustibles fósiles.
- 3.- Reducción de residuos: El reusó de biomasa cuyo origen son residuos de otras actividades relacionadas con biomasa
- 4.- Evita la erosión y la degradación del suelo.

1.5 Características energéticas de la biomasa

Para la producción de energía proveniente de la biomasa es necesario considerar que muchas fuentes naturales poseen diferentes cualidades energéticas, sobre todo para la estimación de la viabilidad industrial y económica de un proceso de transformación de la biomasa, lo cual demanda recurrir ciertas medidas y condiciones, agrupados en dos tipos de análisis (análisis final del carbón y el análisis proximal) que son estipuladas por diferentes normas que ayudan en la determinación de propiedades fisicoquímicas para evaluar el potencial energético de los residuos orgánicos de base lignocelulósica para los procesos termoquímicos como la pirólisis, gasificación, digestión anaerobia, torrefacción y carbonización hidrotermal, etc. (Kaihara y cols.)^[10].

1.5.1 Análisis final del carbón

Composición química

La biomasa está constituida por una parte orgánica, una inorgánica y agua. En la combustión, se degrada parcialmente la parte orgánica, la inorgánica influye en el proceso de combustión y forma la ceniza o residuo sólido. La composición química de la biomasa original se conoce efectuando un análisis elemental, como carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre, y en unos casos cloro (Cl). Además, contiene oxígeno (O), pero este elemento no se establece directamente, sino que se calcula a partir de la diferencia entre el peso total y la suma del resto de elementos más las cenizas^[11, 12].

Poder calorífico

El poder calorífico es la cantidad de energía que la unidad de masa de materia puede desprender al producirse una reacción química de oxidación. Poder calorífico superior es la cantidad total de calor desprendido en la combustión completa de una unidad de volumen de combustible cuando el vapor de agua originado en la combustión está condensado y se contabiliza, por consiguiente, el calor desprendido en este cambio de fase^[12].

El poder calorífico superior (PCS) es aquel calor que verdaderamente se produce en la reacción de combustión, y el inferior (PCI) el realmente aprovechable, producido sin utilizar la energía de la condensación del agua y de otros procesos. El PCI de un combustible se determina a partir del PCS, extrayendo el calor latente del agua formada:

$$PC = PCS - 2.5 (9H + H_2O)$$

Donde:

PCI = Poder calorífico inferior (MJ/Kg).

PCS = Poder calorífico superior (MJ/Kg).

2,5 = Calor de condensación del agua a 0°C (MJ/kg agua).

9 = Kilos de agua que se forman al oxidar un kilo de hidrógeno.

H = Tanto por uno de hidrógeno en el combustible.

H₂O = Tanto por uno de humedad del combustible.

Los equipos para la medición del poder calorífico son las bombas calorimétricas adiabáticas bajo atmosfera de oxígeno a 35 bares acorde a la estandarización EN1418^[13]. Este análisis se complementa con el análisis elemental ya que a partir de los resultados de ese análisis se pueden utilizar como parámetros participes de la ecuación de Dulong que incluyen los contenidos de carbono, hidrogeno, oxígeno y azufre, donde se pueden calcular los (HHV) altos y (LHV) bajos poderes caloríficos en Kcal/Kg (A. Demirbas y cols.)^[14].

1.5.2 Análisis próximo

El análisis próximo de carbón según norma ASTM D3172 se define como la determinación de humedad, cenizas, materia volátil y carbono fijo. En algunos casos se incluye la determinación de azufre ya que esto equivale a los análisis próximos completos.

Contenido de humedad

Un aspecto importante tiene que ver con el contenido de humedad también denominada humedad relativa, es la relación de la masa de agua adsorbida y contenida por kilogramo de materia seca. La humedad de la biomasa puede medirse en base seca (h) o en base húmeda (H), ya que se puede considerar el peso húmedo de la leña húmeda (pH) y el peso seco (P_o) obtenido al pesar la leña tras ser secada en una estufa, para evaporar el agua presente. Así la formula se describe de la siguiente manera:

$$h = \frac{pH - P_o}{P_o} \quad H = \frac{pH - P_o}{P_o}$$

Entre más bajo sea el contenido de agua retenida en el material, es mayor poder calorífico de la biomasa, que favorece su proceso de combustión, debido a que cuando se degrada térmicamente la biomasa, primero se debe eliminar el remanente de agua antes de que el calor esté disponible para cualquier proceso de pirólisis.

Clara Mendoza y cols. 2020 indica que el contenido de humedad en los residuos de café es alto debido al poco tiempo de contacto y la prueba de medición de humedad. Por otra parte,

se han reportado valores relativamente bajos (< 12 %) en las cascavas de café debido a que debe someterse a un tratamiento de secado en su recolección^[15].

Xiaofeng Li y cols. (2014) ha reportado que la humedad de residuos de café es de 8.1 %^[16]. Por otra parte, Sana Saeed y col.^[17], mediante análisis proximal ha determinado que el contenido de agua en tres muestras de residuos de café fue de 3.53 %, 9.8 % y 8.55 %. Polat y Sayan (2020) mediante análisis termogravimétrico a 105 °C determinó que la humedad en residuos de café fue de 6.64 %, mientras N. Tangmankongworakoon, y col.^[18], reportó un contenido de humedad de 11.52 %.

A. Melgar y cols. reportaron la influencia de la humedad en la conversión de la biomasa ^[19]:

- 1.- El contenido de humedad promueve la formación de puentes sólidos durante el proceso de conversión.
- 2.- El contenido de humedad reduce la temperatura de reacción y degrada el rendimiento de la conversión termoquímica
- 3.- En la gasificación, el contenido de humedad no es influyente en el proceso donde normalmente llegan del 20 % a 30 %.
- 4.- A altas relación combustible/aire y alto contenido de humedad en la gasificación, la reacción de desplazamiento del agua tiende a la formación de hidrógeno y dióxido de carbón.
- 5.- Las variaciones de humedad dificultan el control de la carbonización y la combustión.
- 6.- En la pirólisis, el contenido de humedad superior a 10 % causa que el bioaceite producido se separe en dos etapas.

Porcentaje en cenizas

Las cenizas se determinan pesando el residuo remanente después de quemado el carbón o coque bajo condiciones rigurosamente controladas de peso, temperatura, tiempo, atmosfera. Indica la cantidad de materia sólida no combustible por kilogramo de materia prima. Es deseable que su porcentaje en relación con la materia seca sea el menor posible para evitar incrustaciones, erosión, corrosión y aglomeración.

C. Setter y col.^[20], reportaron que el contenido de cenizas en cascarillas de café fue de 3.55 %, este valor es bajo a comparación con otro tipo biomásas y coincide en que es favorable para en la conversión termoquímica para evitar corrosión en los recipientes de reacción y formación de escoria.

Fernández y col. (2021)^[21] determinaron mediante análisis termogravimétrico que el contenido de cenizas fue de 6.4 % en granos de café, mientras que los residuos de café agotados las cenizas fueron del 2.4 %, mostrando gran similitud con los resultados del Pozo y cols. llevarón a cabo la determinación de cenizas por medio del análisis próximo.

Metales como Ca, Fe, K, Mg y P que se encuentran en las cenizas son causantes de serios problemas en el proceso de pirólisis. Cuiping y cols.^[22], indicaron que metales alcalinos son las principales causas de los problemas de operación porque poseen bajo punto de fusión y ensuciamiento.

Materias Volátiles

La materia volátil se determina estableciendo la pérdida en peso al calentar el carbón o coque, bajo condiciones controladas. La pérdida en peso que se obtiene corregida para la humedad residual representa el contenido de materia volátil. La materia volátil es la relación de combustible liberado en forma gaseosa; una alta cantidad de contenido de volátil se asocia con alto desempeño de combustión reactiva y rápida^[23]. Los residuos de café tienen una alta susceptibilidad en conversión termoquímica, debido al alto contenido de volátiles y bajo contenido de carbono fijo, lo cual se ve favorecido a la degradación térmica.

Enma M. Manals Cuñito y col. (2018). reportaron que en las cascarillas de café se tiene n 82 % de compuestos volátiles mientras que, para las almendras, afrecho de trigo y bagazo de caña este parámetro alcanza 93, 81 y 87 % respectivamente, el alto contenido de volátiles es una característica propia de los materiales lignocelulósicos^[24].

Desire Sinla y col. (2021), realizó un análisis próximo a cáscara de arroz, paja de arroz, cáscara de café, cascarilla de cacao y por ultimo a carbón, el mayor contenido de componente volátil se obtuvo de la cáscara de café con un valor 72.94 %, el cacao con un 66.32 %, para la cascarilla de arroz y paja de arroz resultaron valores del 64.02 y 64.86 % respectivamente,

el autor concluyó que las cascavas de café, arroz y cacao tienen un gran potencial para la producción de biocombustibles a partir de procesos de degradación térmica^[25].

Carbono fijo

El carbono fijo es la parte que no es volátil y se quema en estado sólido. Se encuentra en el residuo de coque que queda en el crisol luego de determinadas las materias volátiles. Si a este residuo se le restan las cenizas se obtiene el carbono fijo, por lo que generalmente el porcentaje de carbono fijo no se obtiene pesando el residuo, sino por diferencia una vez conocidas la humedad, las cenizas y las materias volátiles.

Clara Mendoza y col. (2021), reportó diferentes datos de contenido de carbón fijo en derivados del café natural, entre ellos; la pulpa de café, pergamino de café, cáscara de café, piel plateada de café, granos defectuosos y residuos de café agotados. El derivado de café con más alto contenido de carbón fijo se obtuvo de los granos defectuosos de café con un 21.2 %, y la cascarilla de café con el menor contenido de carbón fijo de 8.84 %, estos resultados según el autor resultan que la cascava de café es la opción más favorable para la producción de energía en plantas térmicas (Braham J. y col.)

1.6 Aplicaciones de la biomasa

La energía producida de la biomasa tiene aplicación en diversas áreas, como la calefacción, refrigeración y producción de agua caliente en el sector doméstico, calor para procesos industriales y la generación de electricidad, en pocas palabras, sus aplicaciones entrarían en lo térmico y eléctrico^[26].

Producción de biocombustibles

En este punto se distingue entre la producción de biocarburantes destinados a su aplicación en motores aptados al consumo energético derivados del petróleo como el diésel, queroseno, aceites, lubricantes y gasolina. Los primeros se obtienen de cultivos oleaginosos como los residuos de girasol, colza, cacahuete, café y cártamo donde sustituyen al diésel tradicional, y los segundos se obtienen de fuentes ricas en azúcares (remolacha, patata, caña de azúcar, maíz, trigo, etc.

Producción de gases combustibles

Es una aplicación poco utilizada actualmente que consiste en la descomposición de biomasa en un digestor para obtener un gas, básicamente metano, y cierto contenido de nitrógeno, vapor de agua y compuestos orgánicos. El proceso es adecuado para tratar biomasa de elevado contenido en humedad.

Aplicaciones térmicas

De acuerdo con IDEAENERGIA en 2007, la producción térmica se basa en una escala de usos que comienza con las calderas, estufas individuales utilizadas comúnmente en el hogar. En el segundo nivel se ubican las calderas que son diseñadas para bloques de piso o edificios de viviendas, comparable en base con el funcionamiento de los caloríferos habituales de gasóleo C o gas natural, que proveen a las viviendas de calefacción y agua caliente.

En el tercer escalón surgen las redes de calefacción concentradas, muy extendidas hacia el norte y centro de Europa. Estas redes de calefacción distribuidoras no solo proveen a viviendas sino a edificios públicos, centros de entrenamiento deportivo, centros comerciales e incluso a las zonas industriales. Muchas de estas centrales térmicas requieren instalaciones sumamente exclusivas, debido al mayor tamaño tanto como las calderas como de los silos de almacenamiento.

En algunos casos pueden cubrirse las necesidades térmicas de ciertas industrias con calderas de biomasa. Las industrias agroforestales normalmente aprovechan sus residuos para la producción de calor que en ocasiones se acompaña de energía eléctrica (cogeneración de biomasa). De acuerdo con la información más reciente sobre biomasa sólida del EurObserver la producción de energía primaria procedente de biomasa sólida de la UE en el año 2010 fue de 80.1, Mtep (un 9.1 % más que en el 2009), de los cuales un 75 % correspondieron a aplicaciones térmicas.

Tecnologías de conversión de biomasa en calor o electricidad

Como se mencionó al principio de la biomasa existen procesos termoquímicos con la finalidad de producir biocombustibles tales la combustión, pirólisis, gasificación, torrefacción y carbonización hidrotermal, además de algunos procesos bioquímicos (digestión anaerobia).

1. *Combustión de la biomasa.* Un proceso en el que el carbono y el hidrógeno contenidos en el combustible reaccionan con el exceso de oxígeno para formar CO_2 y agua para liberar calor. Actualmente el proceso de la combustión directa de la biomasa es la ruta de conversión termoquímica de biomasa más utilizada. La combustión comienza con el secado, seguido de la desvolatilización, la combustión de gases y la quema de carbón.

2. *Pirólisis.* Un proceso de descomposición de biomasa a través de una oxidación incompleta en ausencia de oxígeno que genera compuestos sólidos (carbón vegetal), líquidos y gaseosos de valor agregado que son aptos como materias para distintas industrias y/o utilizados como combustibles.

El proceso es endotérmico, pero si no se excluye el oxígeno a 200-300 °C, puede tener lugar a una combustión exotérmica de residuos carbonosos, las fracciones de los compuestos gaseosos, líquidos y sólidos pueden variar significativamente dependiendo de la implementación de los parámetros del proceso.

Se ha descubierto que si se utilizan velocidades de calentamiento altas en temperaturas moderadas seguido de un enfriamiento rápido promueve la producción de altos rendimientos a biolíquidos, velocidades de calentamiento altas a altas temperaturas aumentan las fracciones gaseosas, mientras que velocidades lentas a temperaturas bajas dan el resultado de productos sólidos carbonosos^[27].

3. *Gasificación de la biomasa.* Ocurre cuando se produce oxidación parcial de la biomasa a través del calor. Produce un combustible con mayor proporción de CO y de hidrógeno con gran contenido energético del 10 al 45 % del valor calorífico del gas natural dependiendo de la biomasa y si la gasificación ocurre con aire, oxígeno o a calor indirecto, el proceso puede ocurrir en temperaturas desde los 700 hasta los 1450 °C y es comúnmente exotérmicamente neto debido a la oxidación parcial teniendo lugar en el gasificador.

Esta ruta de conversión está destinada a producir altos rendimientos de productos gaseosos por medio de la oxidación de la materia prima.

4. *Torrefacción y carbonización hidrotermal*: La torrefacción y la carbonización hidrotermal son procesos termoquímicos moderados que tienen lugar a temperaturas relativamente bajas, inferiores a 300 °C, en ausencia de oxígeno. Los procesos no son significativamente endo o exotérmicos. Se pueden considerar formas suaves de pirólisis, destinadas a mejorar la biomasa cruda sólida, con pequeños rendimientos de productos líquidos y gaseosos^[28].
5. *Digestión anaerobia*. Proceso biológico en el que materia orgánica mediante la acción de microorganismos específicos en ausencia de oxígeno, se descompone en biogás y el digestato, que es una mezcla de productos minerales y compuestos de difícil degradación.

1.7 Café (*Coffea Arábica*)

El café es una bebida muy popular catalogada como la segunda mercancía de exportación en el mundo. Por lo tanto, la industria del café genera una gran cantidad de residuos, principalmente cascarilla de café y granos de café gastados^[29]. La cascarilla (coffe husks) es una cascarilla generada a partir del tueste del café, la composición esencial del café es de 17.8 % en peso de celulosa, y 13.1 % en peso de hemicelulosa.

Los SCG (Spent Coffee Grounds) son residuos sólidos en partículas finas producidas durante la preparación del café instantáneo y que quedan suspendidas después de la extracción del café en polvo con agua a alta temperatura. Los granos de café residuales poseen humedades altas que oscilan por el 80 % y el 85 % lo cual están compuestos por carbohidratos como manosa (21.2 % en peso), galactosa (13.8 % en peso) y arabinosa (1.7 % en peso) de hemicelulosa y glucosa (8.6 % en peso). %) a partir de celulosa^[30].

El consumo de granos de café en 2018 se estimó en alrededor de 10,5 millones de toneladas en todo el mundo. El procesamiento de granos de café da una producción del 91% de los desechos en forma de posos de café gastados (SCG), mientras que la producción mundial de SCG en 2014 se preveía en 8 millones de toneladas por año. Los posos de café gastados son los desechos residuales que quedan después de usar los granos de café a través de la deshidratación, la molienda y la preparación^[31].



Figura 1.2 Residuos de café utilizados en la pirólisis (fuente propia).

1.8 Principios de la pirólisis

La pirólisis es una tecnología promisoría para el aprovechamiento energético de la biomasa, al grado de contender con las fuentes de combustibles no renovables como el petróleo y sus derivados^[32]. El proceso de la pirólisis se obtiene compuestos como el metano, hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono.

Los compuestos de los que está constituido la biomasa empiezan a degradarse térmicamente en rangos de temperatura de 350-550 °C, algunos continúan su descomposición hasta 700-800 °C en atmosfera inerte. Las moléculas de mayor complejidad comienzan a descomponerse en moléculas de menor tamaño dando origen a gases, vapores condensables (alquitranes y aceites) y carbón^[33].

Los componentes de los cuales se generan líquidos, sólidos y gases son polímeros naturales presentes en la biomasa (hemicelulosa, celulosa y lignina)^[34]. Los productos gaseosos y líquidos tienen uso como químicos, mientras que el sólido denominado biocarbón es un producto de alto valor agregado debido a su alta funcionalidad. En la pirólisis de biomasa se usan los gases de arrastre: nitrógeno, helio y argón en condiciones específicas de velocidad de calentamiento, flujo volumétrico, temperatura, presión, el gas proporciona una atmosfera

inerte para la degradación térmica de la biomasa y elimina las materias volátiles que se van formando en el proceso.

En la conversión termoquímica de la biomasa, se producen combustibles líquidos, sólidos y gaseosos, por otra parte, las condiciones de operación en la pirólisis definen en gran medida las características, así como las fracciones de los productos generados^[35]. La composición de cada bio-producto dependerá de la temperatura, el tiempo, velocidad de calentamiento, la presión y el diseño al igual que la configuración del reactor.

En la Figura 1.3, se muestra las etapas de descomposición de residuos lignocelulósicos a las temperaturas típicas de estos proceden, el contenido de humedad de la biomasa juega un papel importante en los procesos de la pirólisis, siendo necesario que el contenido de humedad esté alrededor del 10%. Si la biomasa contiene alto contenido de humedad, los productos pueden convertirse en líquidos y si hay un nivel bajo de agua, existiría un nivel alto de riesgo de que se produzca una gran cantidad de polvo en lugar de aceite^[35].

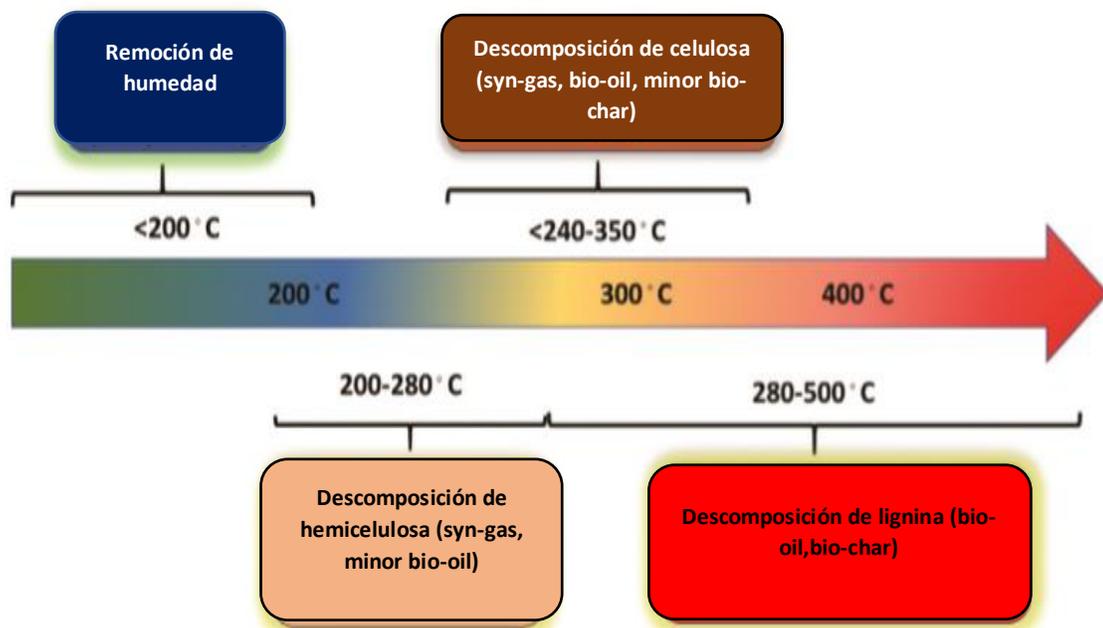


Figura 1.3 Descomposición de los componentes de la biomasa a diferentes temperaturas^[35].

Los productos líquidos de la pirólisis dependen de las aplicaciones de estos. Los productos obtenidos en la pirólisis flash son usados como bio-combustibles^[36].

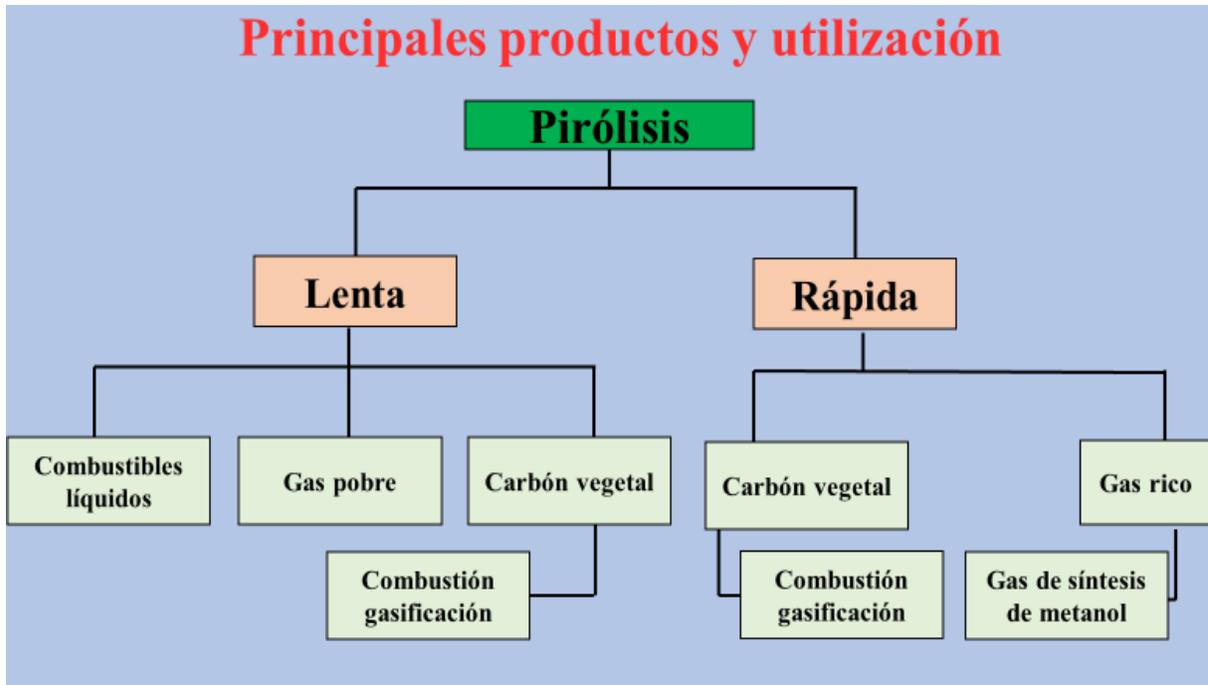


Figura 1.4 Principales productos y utilización del pirólisis^[37].

Existen diferentes tipos de pirólisis, donde las condiciones de proceso difieren, lo cual favorecen la generación de productos que se muestra en la Figura 1.4^[37].

En el proceso de la pirólisis ocurren los siguientes procesos^[38]:

1. Transferencia de calor para incrementar la temperatura de la biomasa.
2. Inicio de las reacciones para obtener todos los productos volátiles y formación de sólidos.
3. Flujos de volátiles calientes hacia los sólidos con temperatura más baja y transferencia de calor entre los volátiles calientes y las partículas de biomasa sin pirolizar.
4. Condensación de algunos volátiles en las partículas más frías de la biomasa, seguidas por reacciones secundarias. En algunos casos se pueden producir sólidos.

5. Desarrollo simultáneo y competición de reacciones de pirólisis secundarias auto catalíticas y reacciones de pirólisis primarias.

6. Descomposición térmica y reformado, reacciones de desplazamiento con vapor de agua, recombinación de radicales y deshidratación del producto líquido. Podemos encontrar que los productos más abundantes en la pirólisis son: sólido carbonoso, producto líquido y gas no condensable. En algunos estudios de pirólisis solo se miden dos de estos productos, mientras que el tercero se obtiene por diferencia en el balance de masa total sobre la muestra de biomasa utilizada.

1.8.1 Pirólisis lenta

La pirólisis lenta o pirólisis convencional, esta guiada por un trayecto de descomposición que genera el máximo rendimiento de biocarbón con una cantidad moderada de alquitrán (subproducto) a bajas velocidades de calentamiento y temperaturas moderadas, los tiempos de residencia son más largos. La pirólisis lenta ocurre en temperaturas desde los 400 hasta los 600°C, con rangos de velocidades de calentamiento entre 0.1 a 1°C/s. La pirólisis lenta tiende a realizar un craqueo secundario los productos primarios y así los productos bioliquidos obtienen rendimientos muy bajos^[39].

La temperatura y la velocidad de calentamiento tienen un papel importante en la calidad del biocarbón. Durante el proceso de pirólisis lenta la baja velocidad de calentamiento minimiza la reacción secundaria y el craqueo térmico tanto en la biomasa lignocelulósica como en la lignina da resultado como producto final el biocarbón. A velocidades inferiores de 10°C min⁻¹ los enlaces químicos se rompen y la estructura de la biomasa se ve afectada, restructurándose en una matriz más estable que inhibe la formación de materia volátiles^[40].

De acuerdo con D. R. Vardon y col. (2013), en la pirólisis convencional con residuos de café en 450°C en un horno tubular usando una rampa de calentamiento de 50°C min⁻¹ y tiempo de retención de 2 h se obtuvieron rendimientos de biocarbón, bioaceite y biogas del 28, 27.2 y 24 % respectivamente^[41].

Lorelis Milian-Luperón y cols. en 2020 reportaron los rendimientos a biocarbón, bioaceite y biogas obtenidos a partir de cascarillas de café y de cacao utilizando pirólisis lenta. Las

condiciones de operación utilizadas fueron de 10 °C/min, temperatura ambiente hasta 450 °C durante una hora y N₂. Los rendimientos obtenidos se muestran en la Tabla 1.3 donde se observa que con las cascaras de cacao se logra obtener más bioaceite que con las cascarillas de café^[42].

Tabla 1.3 Rendimientos obtenidos por Milian Luperón (2020)^[42].

Producto	Rendimiento en Biocarbón	Rendimiento en Bioaceite	Rendimiento en Biogas
Cascarillas de café	30.8	28.9	40.3
Cacao	31.1	37.4	31.5

Wen-Tien Tsai y col. en (2011), evaluaron el rendimiento térmico del biocarbón a partir de residuos de café por medio de un reactor tubular con un flujo de nitrógeno de 500 cm³/min, donde se realizó en un rango de temperatura a partir de 400 a 700°C, los resultados se muestran en la Tabla 1.4 resumiendo los rendimientos obtenidos, en este estudio se concluye que el biocarbón puede ser aprovechado en el sector industrial^[43].

Tabla 1.4 Rendimientos obtenidos en las pirólisis de Wen-Tien Tsai (2011)^[43].

Muestra de biocarbón	Velocidad de calentamiento (°C/min)	Rendimiento (%)
C-Biochar 400°C	7.3	38.6
C-Biochar 500 °C	9.6	29.8
C-Biochar 600 °C	10	28
C-Biochar 700 °C	10.1	26.6

Castro Brian y col. (2021), mediante pirólisis residuos de coco y maíz empleando atmosfera de CO₂, los resultados obtenidos del proceso se compararon con la biomasa de partida, las velocidades de calentamiento utilizadas fueron de 5, 10 y 20 °C min⁻¹. Los resultados muestran mayor composición de carbón en los residuos de coco (49.89 %) y para los residuos

de maíz un porcentaje del 49.54 %. El poder calorífico de los residuos de Maíz fue 15.75 % mayor que el valor de la cáscara de coco. En cuanto al proceso de pirólisis se puede concluir con base en los resultados del análisis termogravimétrico que la pirólisis se ve favorecida a temperaturas superiores a los 300 °C^[44].

Abrar Inayat y col. (2022), mediante la pirólisis lenta a los residuos de café evaluaron el rendimiento a biocarbón, bioaceite y biogas durante 30 minutos en diferentes temperaturas de 200, 250 y 300 °C para ver su efecto hacia los bioproductos, el mayor rendimiento (aproximadamente 52 %) a biocarbón fue obtenido en 200 °C, el mayor rendimiento a bioaceite fue logrado en 250 °C con un valor aproximado del 25 % y el mayor contenido de gas de síntesis fue logrado en 300 °C con un contenido del 28 %. La mayor cantidad de biocarbón y bioaceite se ve favorecida en los 200 °C.

De acuerdo al estudio, a partir de la temperatura con mayor rendimiento a biocarbón y bioaceite (200 °C), llevo a cabo el proceso de la pirólisis en diferentes tiempos 20, 30 y 40 min. El mayor rendimiento a biocarbón fue logrado en la pirólisis de 40 min con un valor aproximado del 50 %, mientras que el valor de bioaceite disminuye significativamente a un 15 %, mientras que el mejor rendimiento a biogas fue determinado en la pirólisis de 20 min con un valor del 35 %. En esta parte se entiende que la pirólisis a los residuos de café llega a obtener rendimientos favorables en temperaturas no tan altas (200 °C) y en un tiempo intermedio con respecto al rango que se utilizó en este trabajo^[45].

C. Setter y cols. (2020), realizaron la evaluación del efecto de la temperatura hacia los bioproductos en la pirólisis de pellets de café, donde observo un decrecimiento del rendimiento a biocarbón desde 30.17 % (400 °C) a 29.11 % (500 °C), el rendimiento a bioaceite aumentó considerablemente desde 22.93 % a 27.54 % en 400 °C y 450 °C respectivamente, se corroboró que cada bioproducto posee una óptima temperatura en producción, para este estudio la temperatura óptima de producción máxima de bioaceite fue vista en 450 °C (27.4 %), en 500 °C reduce a 25.82 %^[46].

1.8.2 Pirólisis catalítica

La pirólisis catalítica se lleva a cabo con la utilización de un catalizador. El proceso catalítico muestra un alto potencial para la conversión de residuos plásticos en aceite líquido, con una

mejor calidad del producto a temperaturas y tiempos de reacción más bajos en comparación con la pirólisis térmica^[46]. Estos factores podrían disminuir la demanda de energía del proceso y por lo tanto se optimizaría el proceso general de la pirólisis. Diferentes catalizadores como FCC, FCC gastado, HZSM-5, ZSM-5, zeolita natural, Al(OH)₃ Ca(OH)₂ y Fe₂O₃ han sido utilizados para mejorar el rendimiento de los productos obtenidos y el mecanismo de la pirólisis catalítica^[47].

Durante más de tres décadas, la pirólisis catalítica se ha visto como una de las alternativas más prometedoras para la obtención de líquidos con mejor calidad que los líquidos de pirólisis, donde la calidad suele estar relacionada con un contenido de oxígeno (sustancialmente) más bajo.

Se informa que el uso de catalizadores en la pirólisis rápida tiene un alto potencial, ya que permite la producción de hidrocarburos directamente a partir de biomasa o líquidos con una calidad superior a la convencional en relación a su utilización en procesos posteriores^[48]. Los mecanismos de pirólisis en cada constituyente de biomasa o compuestos modelo son importantes para comprender los procesos de pirólisis de biomasa y pirólisis catalítica de la biomasa, que están disponibles en estudios previos sobre celulosa, hemicelulosa y lignina.

Los catalizadores intervienen significativamente en la pirólisis catalítica para la obtención de mejores rendimientos en la biomasa. Un catalizador ideal generalmente presenta una fuerte actividad catalítica, alta selectividad de productos deseables, estabilidad robusta, costo económico aceptable y desempeño ambiental positivo. La mejora catalítica de vapores de pirólisis de biomasa o bioaceite puede implicar una serie de reacciones principales simultáneas (p.ej., desoxigenación, craqueo, aromatización, cetonización y reformado con vapor) según las condiciones prácticas^[49].

Lu Wang y cols. (2014), realizaron la pirólisis catalítica de aserrín de abeto de Douglas en pellets con la utilización de Zn/ZSM-5 donde reportaron que en 375 °C el rendimiento del bioaceite sin uso de catalizador decrece de un 34.85 % a 30.96 %, cuando se carga un 5 % de Zn el rendimiento incrementa en 33.33 %^[50]. Realizaron una comparación de la distribución de los rendimientos de los productos en la pirólisis catalítica con ZSM-5 y con Zn/ZSM-5 en diferentes reacciones donde los rendimientos del bioaceite fueron desde 22.3 % a 44.8 % en el biogás desde 33.3 % hasta 55.5 % en comparación de la pirólisis catalítica sin

catalizador (Wang L. y col.)^[51] los porcentajes de rendimiento que obtuvieron fueron de 53.3 % y 15 % respectivamente, si se comparan el rendimiento del bioaceite disminuye mientras que la producción de biogas aumenta por el craqueo, descarboxilación, descarbonilación, deshidratación y la aromatización son catalizadas por los sitios ácidos Brönsted de la zeolita^[52-54].

Ningbo Gao y col. (2020), realizaron la descomposición de residuos poliméricos (poliolefina, polietileno y tereftalato) a través del método de análisis termogravimétrico (TGA) utilizando diferentes catalizadores del tipo Me/Ni/ZSM-5 (Me = Ca, Ce, La, Mg y Mn). En el caso del polietileno residual se comprobó que las temperaturas de descomposición están entre 400 y 500 °C, sin embargo, las reacciones de crackeo de este material se incrementan significativamente a temperaturas más suaves cuando se emplean catalizadores. El 5 % de la muestra puede llegar a su descomposición alrededor de 413 °C mientras en toda la muestra se logra descomponer a 456 °C, pero con el uso del catalizador se reduce la temperatura a 425 °C-436 °C ^[55].

Bruna Rijo y col. (2021), en un reactor continuo, pirolizaron residuos de café y de té a 400 °C donde utilizaron carbonatos alcalinos (Na_2CO_3 & CaCO_3) como catalizadores de pirólisis que dieron lugar a un aumento de la producción de un producto gaseoso, el biogás, con una reducción de la producción de bioaceite, pero acompañada de un aumento significativo de la fracción volátil de los bioaceites producidos^[56].

En la pirólisis sin catalizador para los residuos de té se obtuvo un alto rendimiento de biocarbón (43 %) y bajo rendimiento en bioaceite (18 %), mientras que en los residuos de café el rendimiento de biocarbón es del 25 % mientras el rendimiento de bioaceite resulto de un 42 %.

La implementación de los catalizadores mejoró la distribución de los bioproductos, pero se realizaron las pirólisis catalíticas mezclando las biomásas con proporciones de 20 % en peso de café y té para cada catalizador NaCO_3 y del CaCO_3 , obteniendo rendimientos altos en biogas 55 % en la reacción con el NaCO_3 seguido de un rendimiento moderado en bioaceite del 27 % aproximadamente y el menor rendimiento correspondiente al biocarbón del 18 %, para la reacción utilizando CaCO_3 de igual manera el mayor rendimiento fue del biogas del

38 % aproximadamente seguido del 29 % apropiadamente, mientras que el biocarbón resulto con un rendimiento mayor del 33 %.

En la pirólisis de mezclas de residuos de café y de té, Jalalabadi T. y col^[57] usando carbonatos alcalinos como catalizadores observaron que estos promovieron reacciones de gasificación obteniendo un incremento significativo de gas de síntesis. El Na_2CO_3 promocionó mayores rendimientos de gas húmedo y menores rendimientos de biocarbón.

Dong-Wan Cho y col. (2017), realizaron la co-pirólisis catalítica de residuos de café y lodos de de papel utilizando como medio de reacción CO_2 , evaluando el impacto sobre la actividad de este último como co-alimentador de la reacción de pirólisis, así como estudiaron el efectos sinérgicos entre el CO_2 y el Fe/Ca contenidos en los lodos de papel. Las condiciones de reacción fueron velocidad de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, temperaturas de la co-pirólisis 500 y $700\text{ }^\circ\text{C}$, los rendimientos obtenidos a biocarbón, biogas y bioaceite fueron $43.2\text{--}41.8$, $0.5\text{--}22$ y $56.5\text{--}36.2\%$ respectivamente todos provenientes de los residuos de café agotados^[58].

Don-Wan Cho y col. (2020), realizaron la pirólisis de los residuos de café usando zirconia (ZrO_2) en un ambiente de CO_2 . Reportaron que el uso de nanopartículas de ZrO_2 como aditivo en la pirólisis utilizando CO_2 como medio de reacción es una forma prometedora de aumentar el valor de los productos sólidos y gaseosos obtenidos de la conversión termoquímica de biorresiduos^[59].

1.9 Adsorción del café y activación del carbón

La adsorción tiene gran importancia en el crecimiento y el desarrollo de operaciones en procesos químicos. Es evidente que, para sus aplicaciones en la catálisis heterogénea, procesos de separación, y en los procesos de purificación de líquidos y gases se recurre al carbón por sus propiedades como el área superficial, la microporosidad y el bajo costo del proceso^[60].

La fabricación del carbón activado implica dos etapas: la primera es la carbonización del precursor carbonoso y la activación del carbón resultante^[61]. Comúnmente la activación del

carbón se lleva a cabo en condiciones de temperatura menores a 900 °C y en atmosfera inerte (Tzvetkov y col.)^[62].

Existen dos métodos efectivos para la activación del carbón: la activación física que se lleva a cabo por la carbonización del material a alta temperatura bajo condiciones inertes, en dióxido de carbono y/o vapor de agua, la activación química que implica hacer reaccionar la materia carbonosa con productos químicos como ZnCl₂, KOH, HNO₃, H₃PO₄ y H₂SO₄.

La activación química posee mayores ventajas que la física, es por eso por lo que ha sido objeto de estudio en muchos trabajos^[63]. El tratamiento más utilizado para la preparación del carbón activado y el material activador afectan las propiedades y características del producto final como la área superficial, porosidad y tipos de grupos funcionales superficiales (Primera y col.)^[64].

C. del Pozo y col. (2021), realizaron la adsorción de azul de metileno y de naranja de metilo en un biocarbón preparado por pirólisis lenta a 280, 400 y 500 °C sin activación, observando que el azul de metileno se adsorbió en mayor proporción que el naranja de metilo, obteniendo 95.5 % de remoción en el biocarbón preparado a 280°C, 98.2 % en el biocarbón preparado a 400 °C y 98.5 % en el biocarbón preparado a 500°C. La adsorción de naranja de metilo con los mismos biocarbones fue 12, 40 y 25 % respectivamente^[65].

Dorian M. Godínez y col. (2019), realizaron la activación de carbón preparado a partir de residuos de café y de residuos de naranja utilizando como agente activador ácido fosfórico al 50 % diluido en agua. El biocarbón se obtuvo mediante pirólisis a 500°C. Para la activación se disolvió el carbón en la solución activadora y posteriormente realizó una segunda pirólisis y de esa forma finalizar el proceso de activación. La prueba de la capacidad de adsorción utilizó el azul de metileno.

Los resultados de esta prueba dan por hecho una mejor capacidad de adsorción llevada por el carbón activado obtenido por pirólisis de los residuos de naranja con un valor del 95.25%, seguido del carbón activado proveniente de los residuos de café con un porcentaje de 90 % aproximadamente^[66].

1.9.1 Propiedades texturales en bio-carbón.

Superficie específica y porosidad de las partículas del carbón activado

La fisisorción de nitrógeno es el método más conocido, validado y aceptado para determinar el valor de la superficie específica de partículas de carbón. Asimismo, esta técnica permite la detección de poros y distribución de tamaños de estos materiales^[67,68].

Superficie específica, superficie externa e interna

Área específica (m^2/g), constituye la suma del área de la superficie de todas las partículas que forman un gramo de material^[69]. En los carbones activados, las superficies presentan una alta reactividad fisicoquímica con el medio, donde interactúan la existencia de fenómenos como la adsorción de cationes y moléculas del agua o variaciones de cargas eléctricas y de fuerzas de atracción-repulsión, así como de partículas en función del pH, salinidad y temperatura en el medio.

Cuando se analiza un carbón activado por medio de adsorción de nitrógeno, las partículas se ponen en contacto con el gas de medio, la presión incrementa poco a poco por dosis programadas y las moléculas del nitrógeno responden al incremento de presión estableciéndose en la superficie de las partículas y de las paredes de los poros más accesibles.

Cuando la superficie está totalmente cubierta con moléculas de nitrógeno, se comienzan a llenarse los poros de menor tamaño y finalmente puede llegar a dar lugar el fenómeno de la condensación capilar transformando el gas en líquido en el interior de los poros en condiciones muy cercanas a la presión de saturación (Castrillón y col.)^[70].

En la Tabla 1.5 se muestran los resultados de diferentes áreas específicas de diversos materiales biomásicos con sus respectivos bioproductos correspondientes a las caracterizaciones previas para las pruebas de pirólisis térmica reportado por M. Stylianou y cols. en 2020^[71].

Tabla 1.5 Área específica de diferentes materiales y su biocarbón.

Material biomásico	Área específica (m ² /g)
Estiércol crudo	< 0.1
Lodo	< 0.1
Residuos de café	< 0.1
Biocarbón del estiércol	14.033
Biocarbón del lodo	3.98
Biocarbón de los residuos de café	1.53

A. Reffas y col. (2010), reportaron la activación de carbón utilizando como agente de activación el ácido fosfórico (H₃PO₄), utilizando diferentes relaciones de impregnación 30, 60, 120 y 180 % en peso, nombradas CGA30, CGA60, CGA120 y CGA180 respectivamente., sus áreas específicas totales determinadas mediante el método BET se muestran en la Tabla 1.6.

Tabla 1.6 Áreas específicas de biocarbón activadas con H₃PO₄^[72].

Muestra	Área específica total (BET) [m ² /g]
CGA30	514
CGA60	618
CGA120	745
CGA180	925
CAC	1440

2. Metodología experimental

En este capítulo se reporta la metodología usada en el estudio, inicialmente se determinó el análisis proximal de la materia prima y posteriormente se describen las condiciones de operación para realizar la pirólisis, así como las técnicas analíticas empleadas para conocer las propiedades fisicoquímicas de los residuos de café, biocarbón, adsorción de naranja de metilo y los rendimientos a biocarbón, bioaceite y bio gas.

2.1 Técnicas de caracterización

En este estudio se utilizaron el análisis proximal, el análisis termogravimétrico (TGA) con diferencial termogravimétrico (DTG), espectroscopia infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR), titulación potenciométrica con n-butilamina, prueba de adsorción al biocarbón con naranja de metilo, cromatografía de gases y espectrometría de masas (GC-MS) y un análisis textural al biocarbón.

2.1.1 Metodología del análisis proximal

Esta parte del trabajo fue fundamental para el estudio de la biomasa establecida que en este caso fueron los residuos de café, se realizaron estudios de caracterización fisicoquímica para conocer sus propiedades previas y posteriores al estudio de la pirólisis térmica y termocatalítica de biomasa residual.

Las muestra de los residuos de café agotado se secaron al aire libre bajo directa exposición a la luz solar, posterior a eso, en una charola de aluminio se llevó a peso constante y se pesó 1 gramo de muestra para realizar los análisis de humedad, cenizas, materia volátil y carbono fijo. Los análisis se realizaron de acuerdo con la Norma ASTM D3172, en las siguientes secciones se describe paso a paso el análisis proximal efectuado a los residuos de café.

Los residuos de café fueron sometidos a un análisis proximal de acuerdo a la Norma ASTM D3172 que lo define como la determinación de humedad, cenizas, materia volátil y carbono fijo en muestras de carbón y coques preparados mediante métodos prescritos y analizados de acuerdo a los procedimientos establecidos por la American Standardization Tests Methods (ASTM).

2.1.1.1 Determinación de Humedad de acuerdo a la norma ASTM D3173

Los residuos de café fueron recolectados y expuestos a luz solar hasta que esté totalmente seca, así mismo se utilizó 1 gramo de muestra donde fue introducido en una mufla Thermo SCIENTIFIC Model FB1415M a 105 °C durante 24 h (Figura 2.1), terminando el tiempo de medición, se dejó enfriar en un desecador y se pesó la muestra final.

El porcentaje de humedad fue calculado a través de la ecuación 1 de acuerdo a la Norma ASTM D3173^[73].



Figura 2.1 Ilustraciones de la determinación de humedad.

$$\text{Porcentaje de humedad} = \frac{(M_i - M_f)}{M_i} \times 100 \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde:

M_i = Masa inicial de la muestra.

M_f = Masa final de la muestra

2.1.1.2 Determinación de Cenizas de acuerdo a la Norma ASTM D3174

En este análisis, se utilizó 1 gramo de residuos de café seco, donde se sometió a calentamiento a 550 °C durante 1 h, posteriormente, la muestra se almacenó en un desecador hasta su enfriamiento, el porcentaje de cenizas fue determinado de acuerdo con la expresión siguiente: ecuación 2^[74].



Figura 2.2. Ilustraciones de la determinación de cenizas.

$$\text{Porcentaje de cenizas} = \frac{C_f - C_i}{C_{fi}} \times 100 \quad (\text{Ecuación 2})$$

Donde:

C_f = Peso de la capsula con residuos de cenizas

C_{fi} = Peso de la muestra analizada

C_i = Peso de la capsula vacía

2.1.1.3 Determinación de compuestos volátiles de acuerdo a la Norma ASTM D3175

Para la determinación del contenido de materias volátiles, se utilizó la misma muestra que se empleó para la determinación del contenido humedad, incinerando esta misma muestra

a 950 °C durante 7 min, posteriormente la muestra recuperada se almacena en un desecador hasta que la muestra este a temperatura ambiente.

La pérdida de peso se determina mediante la ecuación 3, el contenido de volátiles fue determinado con la diferencia entre el peso final resultante de la incineración y la humedad (ecuación 4)^[75].

$$\text{Pérdida de peso} = \frac{M_i - M_f}{M_i} \quad (\text{Ecuación 3})$$

$$\text{Contenido de volátiles} = P - H \quad (\text{Ecuación 4})$$

Donde:

M_i = Peso de la muestra analizada

M_f = Peso de la muestra después del calentamiento

P = Pérdida de peso,

H = Humedad

2.1.1.4 Determinación de Carbono fijo de acuerdo a la Norma ASTM D3172

La determinación del contenido de carbón fijo se realizó a partir de la diferencia entre 100 y el contenido de humedad, cenizas y materia volátiles^[76].

$$\text{Carbono fijo \%} = 100 - (\% \text{ humedad} - \% \text{ cenizas} - \% \text{ materia volátiles}) \quad (\text{Ecuación 5})$$

2.1.2 Análisis térmicos (DTG-TGA)

Los análisis termogravimétricos (TGA) y diferencial termogravimétricos (DTG) son técnicas que evalúan el cambio de masa de una sustancia o de sus propios productos de descomposición o reacción con respecto a la temperatura^[77]. Estos análisis proporcionan información del comportamiento térmico de los materiales bajo estudio, en este caso en particular, se utilizó para observar la degradación térmica de residuos del café como un previo análisis a la pirólisis efectuada con un volumen mayor de la biomasa y corroborar los porcentajes de rendimientos a biocarbón, bioaceite y biogás a las temperaturas de reacción.

Asimismo, se realizó la pirólisis a residuos de café en presencia de catalizador para observar si existe un beneficio en su uso.

Para este trabajo los análisis TGA/DTG se realizaron en un equipo analizador térmico TGA-DSC de TA Instruments modelo Q-600. Las muestras de los residuos de café y residuos de café mezclado con los catalizadores se llevaron a cabo en atmósfera inerte de nitrógeno a un flujo de 100 ml/min, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 700 °C.

2.1.3 Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR)

En esta parte del trabajo se identificaron los grupos funcionales existentes en la materia prima, así como en el producto de la pirólisis, midiendo la fracción absorbida de radiación infrarroja, esto se debe a las frecuencias específicas que poseen las moléculas donde están asociadas a sus movimientos rotacionales y vibraciones. La absorción infrarroja es resultante de los cambios rotacionales y vibraciones presentes en un enlace molecular.

Los espectros infrarrojo (FTIR) de los residuos del café y sus bioproductos fueron registrados en un espectrómetro de Transformada de Fourier marca Perkin Elmer modelo Spectrum 100. Las mediciones se efectuaron en el infrarrojo medio en el rango entre 450-4000 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} y 16 escaneos. Las pastillas de bromuro de potasio (KBr) fueron elaboradas en una proporción con respecto a la muestra de 1:100. Al empezar los análisis, se llevó a cabo primero un espectro de fondo de KBr, después se corrieron todas las muestras para así evaluar los grupos funcionales que vayan apareciendo en cada uno de los espectros.

2.1.4 Titulación potenciométrica

La técnica de la titulación potenciométrica determina la fuerza de los sitios ácidos en los catalizadores, donde el sistema sólido (catalizador) está disuelto en un solvente no acuoso que se titula con una solución de tipo amina en el mismo solvente. La diferencia potencial provocada por el entorno ácido que rodea la membrana del electrodo es proporcional a la fuerza de los sitios ácidos del catalizador^[78,79].

El criterio para la interpretación de los resultados obtenidos del electrodo potenciómetro, se necesita de la primera lectura potencial que inicia la titulación (E_i) con n-butilamina llamada máxima fuerza ácida (MFA) de los sitios ácidos, el valor de meq amina/g de sólido, donde alcanza el valor total de la curva, indica el número total de sitios ácidos. Por otra parte, la fuerza ácida de estos sitios ácidos se clasifican mediante la siguiente escala: $E_i > 100$ mV (sitios muy fuertes), $0 < E_i < 100$ mV (sitios fuertes), $-100 < E_i < 0$ (sitios débiles) y $E_i < -100$ mV (sitios muy débiles).¹.

Un ejemplo más claro acerca de la fuerza de los sitios ácidos se describe en lo reportado por Benhmid y col. (2018)^[80], donde registraron las máximas fuerzas ácidas mediante la técnica de titulación potenciométrica en catalizadores de molibdeno soportados a diferentes cargas de alúmina [XMoAl], los resultados se muestran en la Tabla 2.1, la alúmina libre presenta sitios ácidos débiles, mientras que el empleo de diferentes cargas de alúmina en el molibdeno aumentan progresivamente los sitios ácidos, asimismo cuando se añade cargas sulfatadas se obtienen altos valores de acidez.

Tabla 2.1. Registro de los sitios ácidos reportado por Benhmid y col (2018)^[80].

Muestras	E_i (mV)
Al	12
5MoAl	180
10MoAl	260
20MoAl	295
5MoAlS	320
10MoAlS	390
20MoAlS	440

La metodología empleada para la medición de la naturaleza de los sitios ácidos de los catalizadores que se emplearon para la pirólisis termocatalítica se basó en la titulación potenciométrica realizada por Gina Pechi y Ruby Cid. (1985) y Benhmid y cols. (2018), descrito en el diagrama de flujo (Figura 2.4).

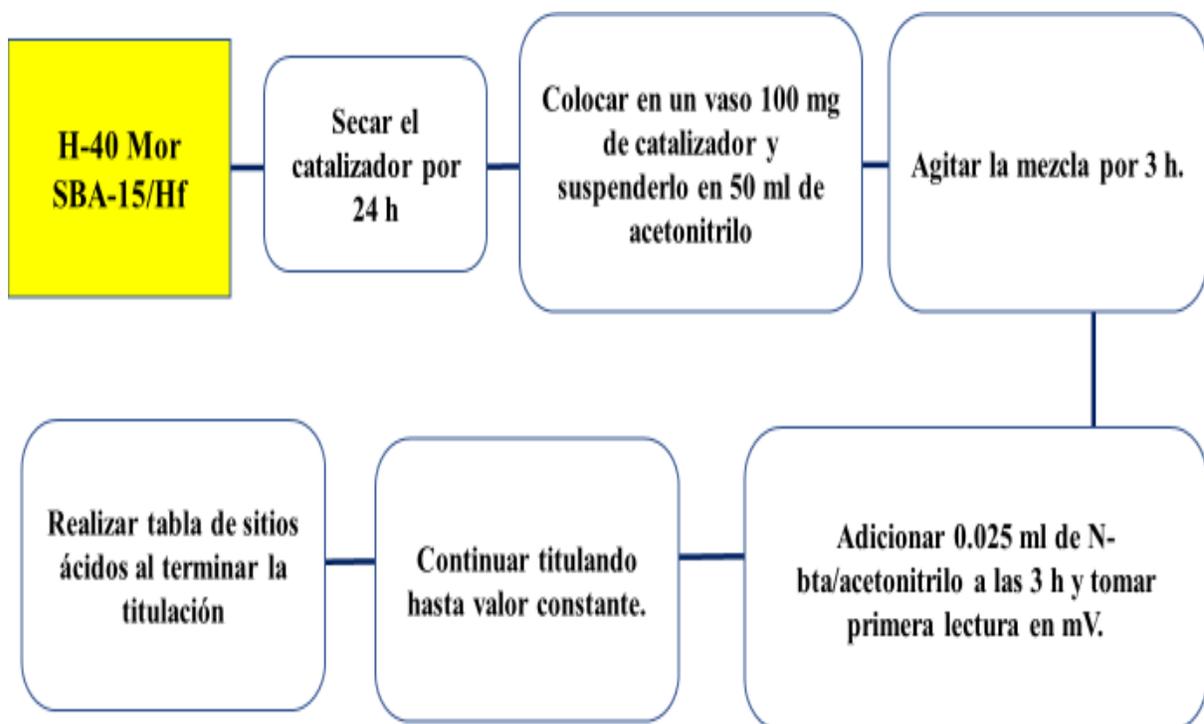


Figura 2.3. Descripción del método de titulación potenciométrica.

En la caracterización de los catalizadores propuestos zeolita H-mordenita y Hf/SBA-15 con una concentración en peso del 6 %, fueron realizadas pesando 100 miligramos para cada catalizador, cada muestra fue previamente secada a 100 °C durante 24 h. Cada muestra fue colocada en un vaso de precipitados con 50 ml de acetonitrilo en agitación usando una barra magnética por 3 h, al instante fue añadida 0.05 ml de solución de *n*-Bta 0.025 N.

Al finalizar las 3 h de agitación se añade el equivalente a 0.025 ml o una gota de solución *n*-butilamina y se midió el primer valor dado por el electrodo, este valor es conocido como la máxima fuerza acida (MFA), en intervalos de 1 min, se siguió añadiendo gota por gota de solución *n*-Butilamina hasta obtener un valor estable, al haber recolectado todos los valores de acidez, se realizó una gráfica representativa de los sitios ácidos de cada catalizador en la Figura 2.5 se muestra un diagrama ilustrativo del proceso.

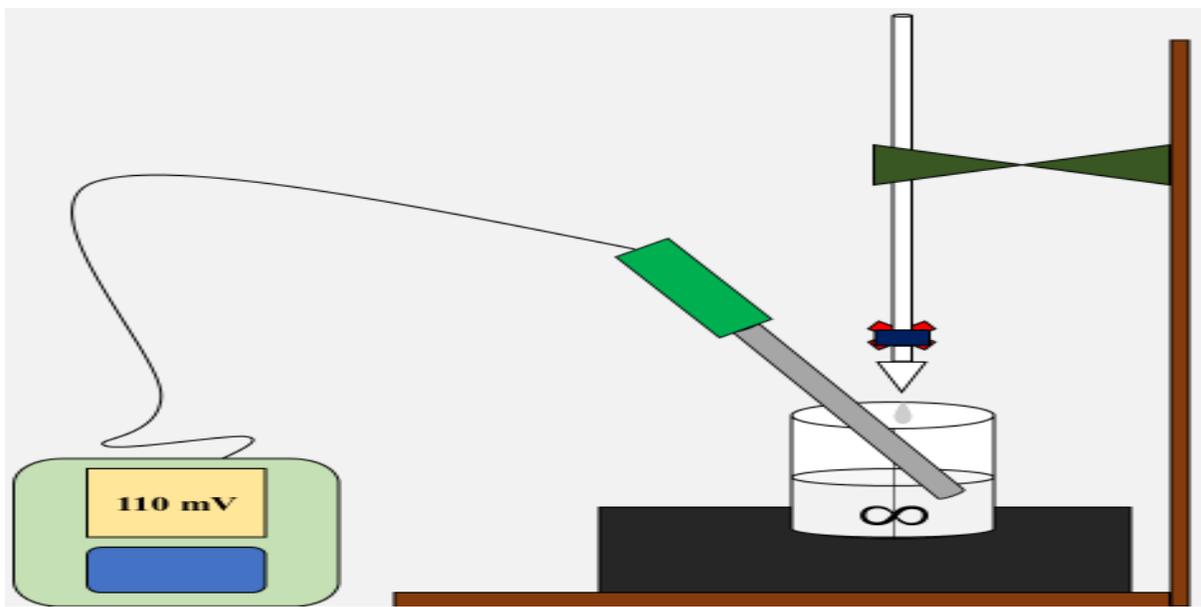


Figura 2.4. Ilustración de la titulación potenciométrica.

2.1.5 Prueba de adsorción al biocarbón

La adsorción es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapadas o retenidas en la superficie de un material, en contraposición a la absorción, que es un fenómeno de volumen^[81-82].

Activación del carbón

Una propiedad importante de un carbón o biocarbón es su capacidad de adsorción, inicialmente se realiza la activación del material, en este trabajo, la activación de carbón se llevó poniendolo en contacto con una mezcla de ácido fosfórico y ácido nítrico tal y como lo ha descrito en lo reportado con Chahrazed Djilani y col. (2012)^[83].

1 g de biocarbón fue lavado con ácido clorhídrico al 10 % en volumen, con el fin de eliminar todo residuo orgánico alojado en la estructura del material pirolizado, finalmente se lava con agua destilada hasta llevarlo a un pH neutro. Paralelamente se prepararon soluciones; una de ácido fosfórico y otra de ácido nítrico al 50 y 20 % volumen respectivamente, posteriormente a partir de ésta se preparó 100 mL de una solución 1:1 en volumen de ambos ácidos y se le adicionó el carbón. La mezcla carbón-ácidos fue mantenida en agitación durante 10 min a temperatura ambiente, posteriormente se inició el calentamiento de la mezcla a 40 °C

manteniendo a esta temperatura durante 3h. Al terminar el proceso de activación química el carbón se secó en un horno a 120 °C durante 24 h. En la Figura 2.6 describe la metodología del proceso.

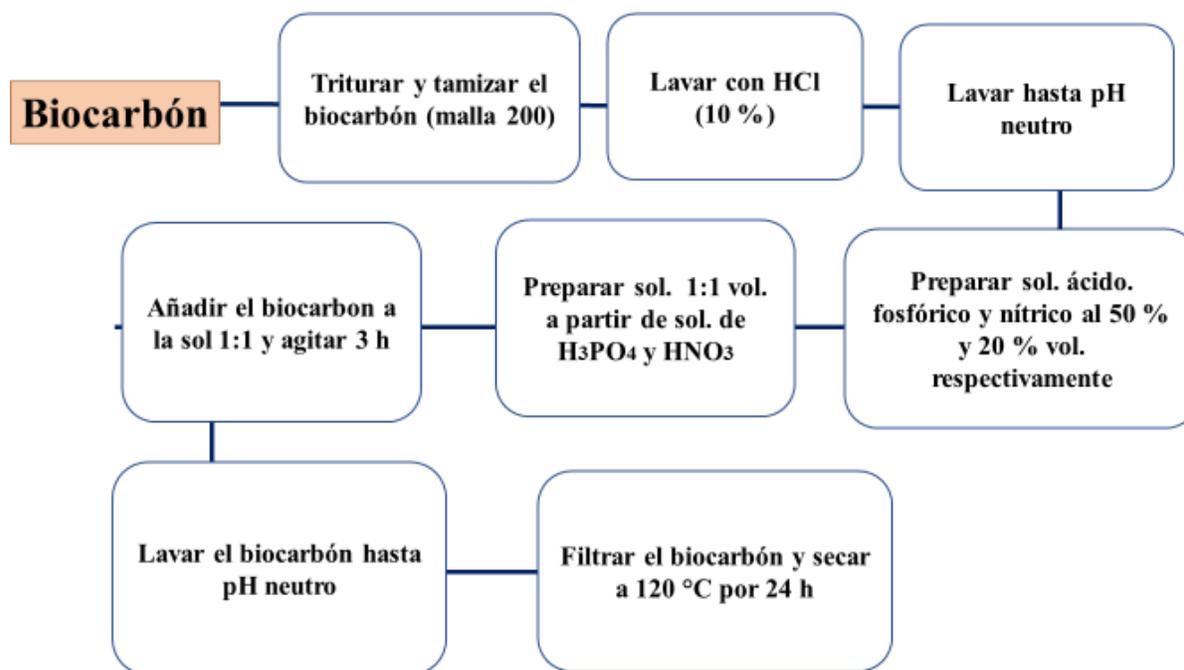


Figura 2.5. Metodología de la activación del carbón.

La mezcla en solución ácida-carbón se lavó y filtro con agua destilada caliente para eliminar los residuos de fosfato, posteriormente se lavó con agua destilada fría hasta obtener un valor de pH neutro, una vez terminado el proceso, el biocarbón se secó en un horno durante 24 h. En la Figura 2.7 se observa el matraz donde se llevó a cabo la filtración.



Figura 2.6. Filtración durante la activación del carbón.

Caracterización fisicoquímica

Medición del pH al biocarbón

Para medir el pH se pesaron 0.3 g de carbón y se mezclaron en 50 ml de agua destilada y se agitaron durante 24 h midiendo el pH constantemente hasta anotar el último valor terminando el tiempo de residencia asignado. Finalmente, el carbón se secó por 16 h.

La medición del pH se realizó utilizando un potenciómetro Thermo Scientific Modelo: Orion 2 Star pH Benchtop, una vez terminado el proceso de agitación. La finalidad de la medición del pH de acuerdo con la misma metodología es evitar que la solución no esté muy acida y degrade el colorante.

Medición de adsorción de naranja de metilo

Para evaluar la capacidad de adsorción del carbón activado se eligió la molécula de naranja de metilo ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$). Para la cuantificación del colorante y capacidad de adsorción del biocarbón fue necesario construir una curva de calibración del colorante, en un matraz volumétrico se preparó una solución madre de 20 ppm.

Para la curva de calibración del naranja de metilo se prepararon siete alícuotas a las concentraciones siguientes: 4, 8, 10, 12, 18, y 20 ppm. Cada alícuota fue medida en el equipo UV-Vis Agilent Modelo Cary 60 observándose un pico intenso a 450 nm que es característico del naranja de metilo, se anotó la absorbancia resultante para cada alícuota y se graficaron para obtener la curva de calibración.

La gráfica resultante obtenida a partir de los datos concentración del naranja de metilo contra absorbancia se muestra en la Figura 2.9, la linealidad de la curva confirma que las concentraciones elegidas están dentro de los límites de detección del instrumento además de tener una respuesta correcta, esta gráfica se usó para los cálculos que se realizaron para determinar la concentración adsorbida por el biocarbón.

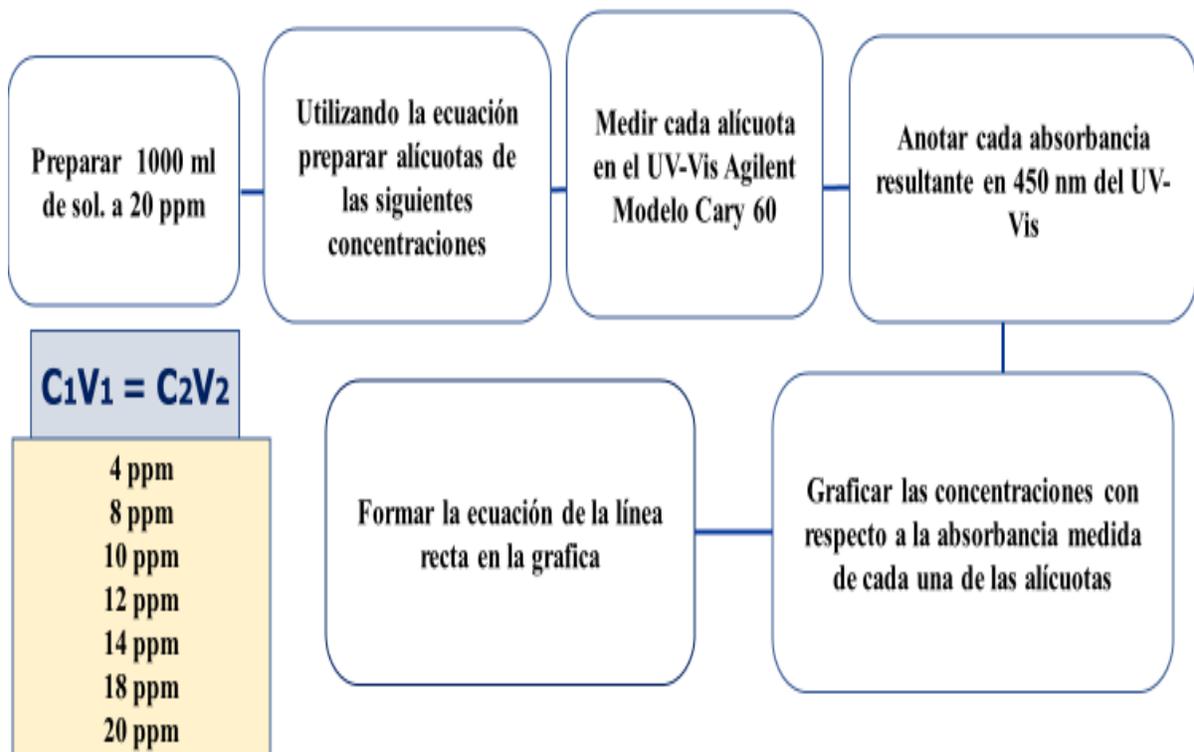


Figura 2.7. Diagrama para la gráfica de naranja de metilo.

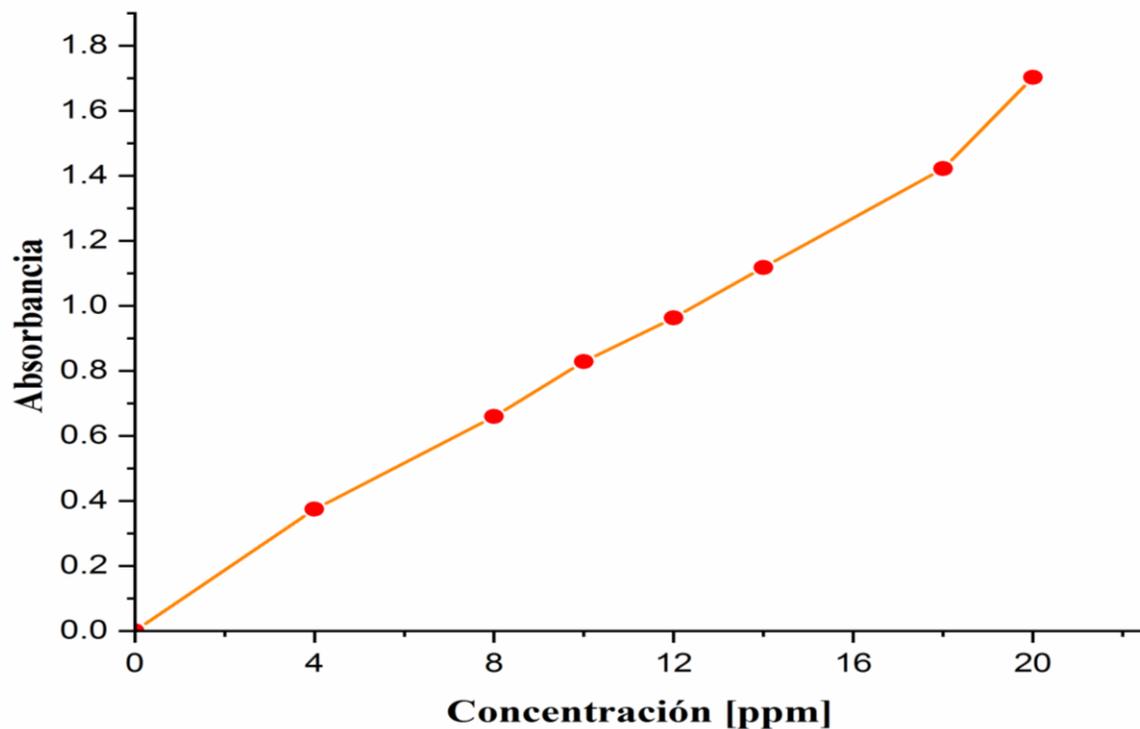


Figura 2.8. Curva de calibración de naranja de metilo.

$$y = 0.0745x + 0.0731$$

$$R^2 = 0.992$$

Donde:

y = Absorbancia

x = Concentración

La medición de la capacidad de adsorción del biocarbón se realizó usando 0.11 g del biocarbón que se suspendieron en 100 ml de la solución a 20 ppm de naranja de metilo. La suspensión se agitó vigorosamente durante 24 h, posteriormente la solución fue filtrada para retirar el carbón de la solución líquida y el biocarbón fue guardado para posterior análisis.

De la solución recuperada se tomó una alícuota fue analizada en un espectrómetro UV-Vis y se determinó la cantidad adsorbida. La Figura 2.10 muestra las alícuotas de colorante a diversas concentración usadas para realizar la curva de calibración.

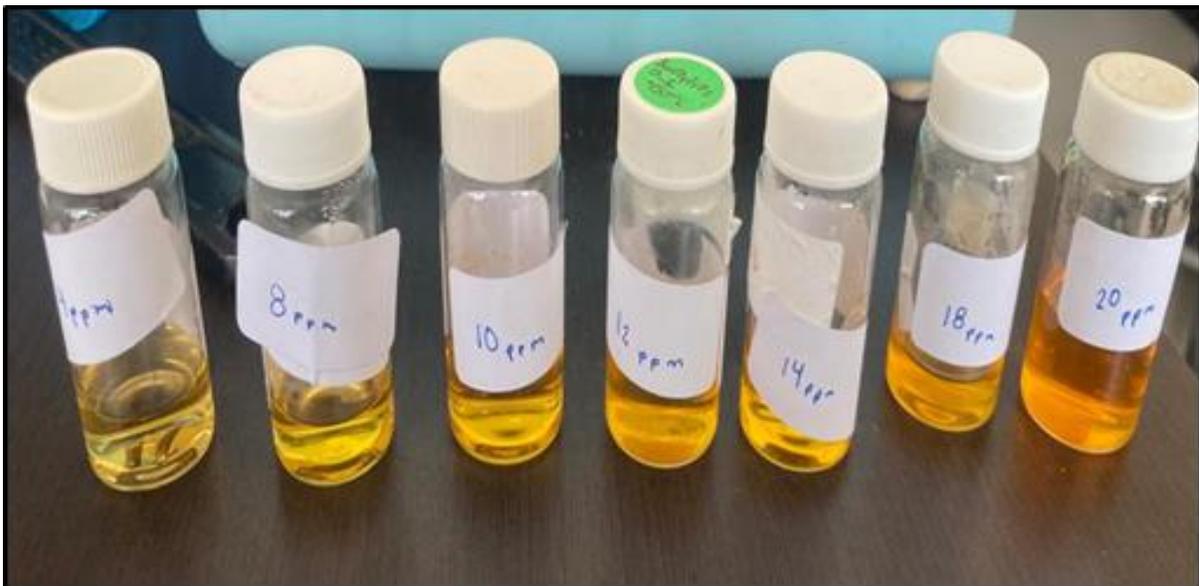


Figura 2.9. Alícuotas formadas para la gráfica de calibrado del naranja de metilo.

2.1.6 Análisis textural del carbón de pirólisis (BET)

La adsorción física de nitrógeno es la técnica usada para la medición de las propiedades texturales de sólidos, los datos se tratan mediante la isoterma tipo BET para la determinación del área específica^[84] adicionalmente mediante el método BJH se determinan el volumen, y distribución de poros^[85].

2.1.7 Cromatografía de gases/Espectrometría de masas (GC-MS)

El acoplamiento de un cromatógrafo de gas con un espectrómetro de masa (GC-MS, por sus siglas en inglés) es utilizado para diversos análisis cuantitativos. La técnica GC-MS permite realizar en una única operación con una muestra del orden de 1 μl , un análisis cualitativo junto con una indicación de las proporciones en la que se encuentran los componentes.

Cuando existe una sustancia patrón, la calibración del equipo permite un resultado más exacto. La composición del bioaceite se evaluó mediante análisis semicuantitativo de acuerdo a las Normas EPA con los métodos BTEX y HAPs, basándose en las áreas porcentuales relativas bajo los principales picos cromatográficos.

Los análisis se realizaron en modo Splitless en 280 °C, en el puerto de inyección de un cromatógrafo de gases modelo 5970 Agilent Technologies conectado a un espectrómetro de masas 5975C, los analitos se separaron mediante una columna capilar de sílice fundida HP-5MS (fase estacionaria poli[5 % difenilo/95 % difenilo] siloxano, 30 m, 0.25 mm de diámetro interior, 0.5 μm de espesor de película) utilizando helio como gas portador.

Las condiciones utilizadas en el cromatógrafo de gases fueron de 20 °C/min de 50 a 100 °C, 5 °C de 100 a 300 °C y por último se mantuvo en 300 °C durante 7.5 min. Los espectros de masas se registraron bajo ionización electrónica (70 eV) dentro de tres rangos m/z:

- (1) m/z 127–241 de 0 a 35 min (10 scan/s).
- (2) m/z 251-253 de 35 ta 40 min (10 scan/s).
- (3) m/z 276-278 de 40 a 50 min (15 scan/s)

Se adoptó un rango de masas más amplio en el paso (1) para identificar HAP alquilados. En el caso de Py-SPME, los espectros de masas se registraron en el intervalo m/z 35–450. Después de llevar a cabo las inyecciones de las fracciones del bioaceite al GC, se eliminaron algunos picos de baja intensidad del área total del cromatograma debido a que algunos compuestos no se encuentran en sus respectivos índices de retención se considera tentativamente identificados, solamente si la correlación entre los espectros de masas y los espectros de la biblioteca del equipo presenta similitudes del 60 % (C. S. Faccini y col. 2013).

El análisis de las áreas relativas de los picos proporcionó una estimación semicuantitativa de la concentración de los picos detectados. Cada componente del bioaceite fue evaluado según su grupo funcional y clasificado como una familia, posibilitando la identificación tentativa de todas las clases químicas y su porcentaje presente en el bioaceite.

2.2 Determinación de temperatura de la pirólisis del café

En esta etapa del trabajo de investigación se realizó un estudio preliminar de la pirólisis térmica de residuos de café, a diferentes rangos de temperatura, desde 300 hasta 500 °C utilizando una rampa de calentamiento de 5 °C/min. La degradación pirolítica fue llevada a cabo en un reactor tubular de acero inoxidable instalado en el interior de un horno tubular Thermo Scientific Lindberg Blue M, en el cual se cargó 1 g de residuos de café y un flujo volumétrico de 20 mL/min de nitrógeno que actúa como atmósfera inerte durante la reacción.

La Figura 2.11 se muestra el diagrama de flujo empleado a la metodología que se llevó a cabo en la determinación de la temperatura de la pirólisis. La tabla 2.2 muestra el diseño experimental realizado en la determinación de la temperatura ideal, en el caso de la reacción de 450 °C se efectuaron dos pruebas en diferentes tiempos (1 y 2 h).

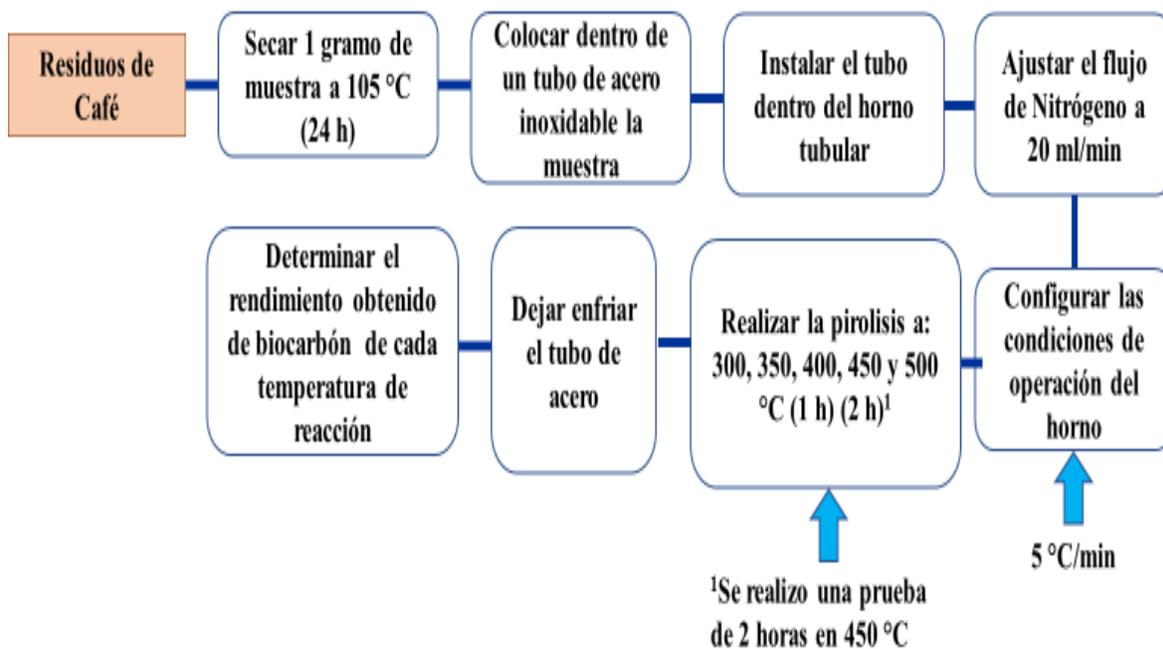


Figura 2.10. Diagrama de flujo de la determinación de temperatura de pirólisis.

Tabla 2.2 Diseño experimental para la determinación de la temperatura de pirólisis.

Pirólisis térmica lenta				
Flujo de N ₂ (ml/min)		20		
Tiempo (h)		1 y 2		
Biomasa	Rampa de calentamiento (°C/min)	Temperaturas (°C)		
Residuos de café	5	300	350	400
		450	450 (2h)	500

2.2.1. Pirólisis térmica sin catalizador

En esta etapa se incrementó la carga a pirolizar, se determinó el rendimiento obtenido de biocarbón y será comparado con los resultados obtenidos del análisis TGA, de acuerdo a esa información se determinó temperatura ideal para llevarlo a cabo empleando un reactor tubular, en la Figura 2.12 muestra un diagrama esquemático del sistema de pirólisis usado durante este estudio.

$$\% RC = 1 - \frac{M_i - M_f}{M_f} \quad (\text{Ecuación 6})$$

$$\% R = 1 - \frac{M_{\text{liquido}}}{M_i} \quad (\text{Ecuación 7})$$

$$\%RG = 1 - \%RC - \%RL \quad (\text{Ecuación 8})$$

Donde:

$\%RC$ = Rendimiento de biocarbón

$\%RL$ = Rendimiento de bioaceite

$\%RG$ = Rendimiento en biogas

El rendimiento de biogas ósea el gas no condensable, se determina una vez conocido los porcentajes obtenidos en bioaceite y biocarbón en un balance de masas descrito en la Ecuación 8. En la Tabla 2.3 se muestran las condiciones de operación utilizadas en la pirólisis térmica sin catalizador.

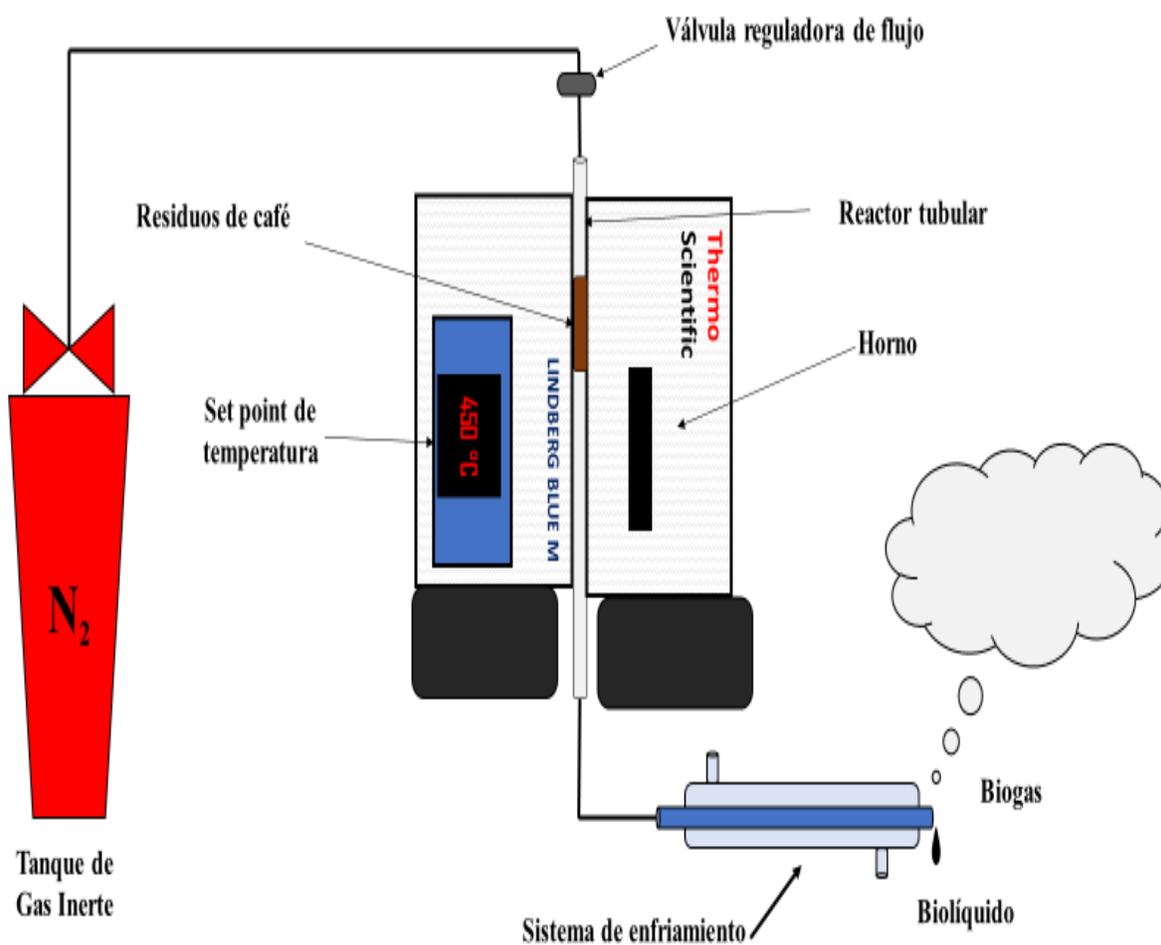


Figura 2.11 Diagrama esquemático de la pirólisis térmica.

Tabla 2.3 Condiciones de operación de pirólisis térmica (sin catalizador).

Condiciones de operación de pirólisis térmica	
Velocidad. de calentamiento	5 °C/min
Flujo de nitrógeno	120 mL/min
Temperatura	450 °C
Carga de residuos de café	5 g

La pirólisis se realizó a 450 °C, se prepararon 5 g de residuos de café, durante 24 h se secaron a 105 °C, la muestra fue colocada dentro del reactor tubular de acero inoxidable, fue instalado en un horno tubular Thermo Scientific Lindberg Blue M, al igual que el sistema de enfriamiento que fue conectada en la salida del reactor, el flujo del nitrógeno se ajustó a 120 mL/min, las condiciones de operación de la reacción fueron configuradas en el horno a 450 °C/min con una rampa de calentamiento de 5 °C/min durante 2 h.

Al terminar la reacción el reactor se dejó enfriar para retirar el condensador, el biocarbón y el biolíquido se recolectaron y los rendimientos fueron calculados a partir de las ecuaciones 6 y 7, la fracción del biogás por la ecuación 8 (Figura 2.13).

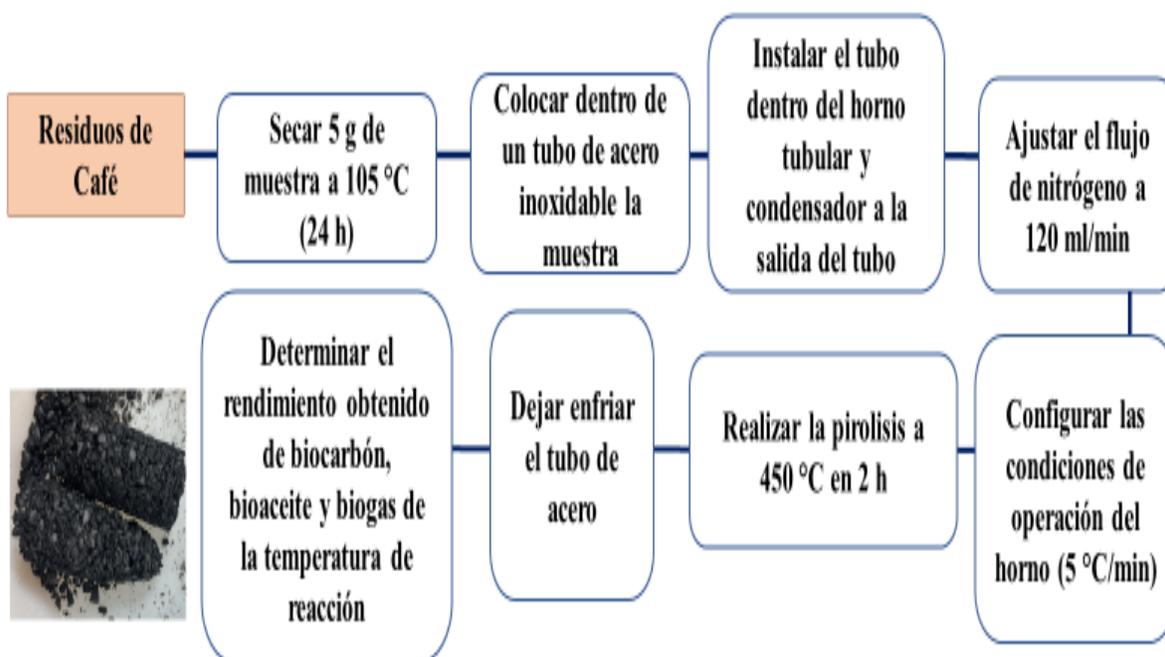


Figura 2.12. Diagrama de flujo de la pirólisis lenta en 450°C.

2.2.2 Pirólisis termocatalítica

La pirólisis catalítica de residuos de café se llevó a cabo con los catalizadores; zeolita mordenita y Hf/SBA-15 al 6 % en peso de hafnio, estos materiales catalíticos se emplearon para ver si hay un efecto sobre el rendimiento y/o la formación de los biocombustibles en estudio, la metodología empleada es similar a la utilizada por Ari Fischer y col. (2015)^[85]. Solo que se utilizaron diferentes cargas de reacción de biomasa (café)-catalizador (1-0.25) con respecto al peso.

En la pirólisis catalítica existen dos tipos interacciones entre ellos está la tipo *in situ* (ver Figura 2.14) que consiste en que las partículas del catalizador se mezclan con las partículas de la biomasa cuando se lleva a cabo la pirólisis, el segundo tipo de interacción en la pirólisis catalítica es la *ex situ* (ver Figura 2.15) que consiste en colocar los catalizadores después de la biomasa ya sea en el mismo reactor o en otros en serie, donde los vapores de la pirólisis son procesados por el o los lecho(s) del catalizador, los catalizadores *ex situ* pueden disponer de una, de dos etapas o más en serie con diversas combinaciones de tipos de catalizadores.

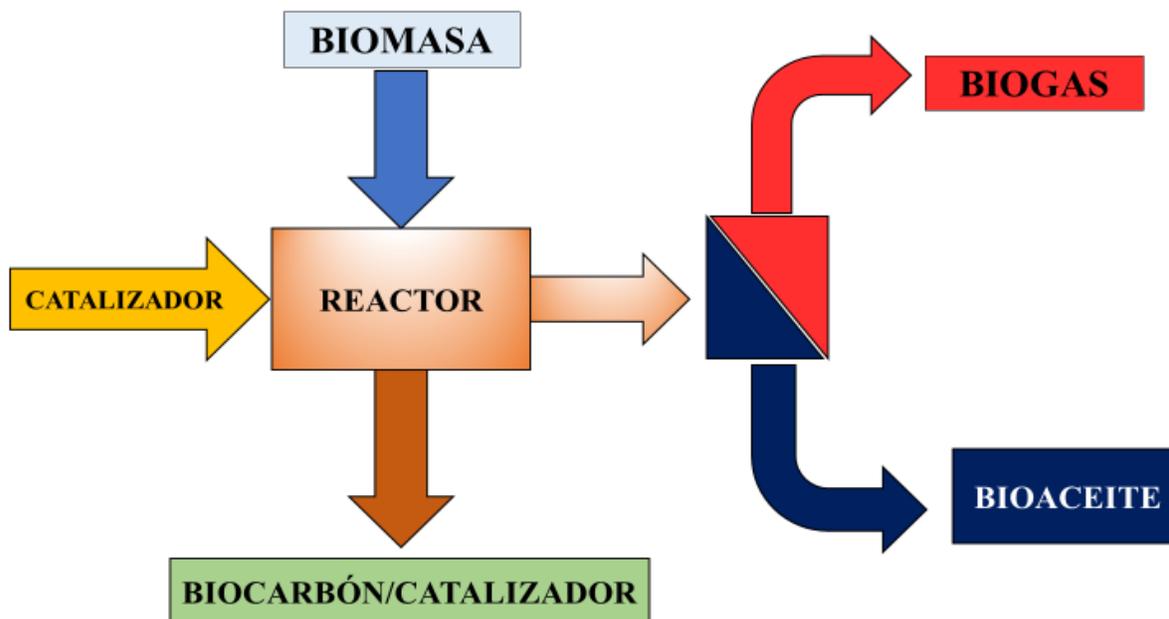


Figura 2.13. Pirólisis catalítica *in situ*.

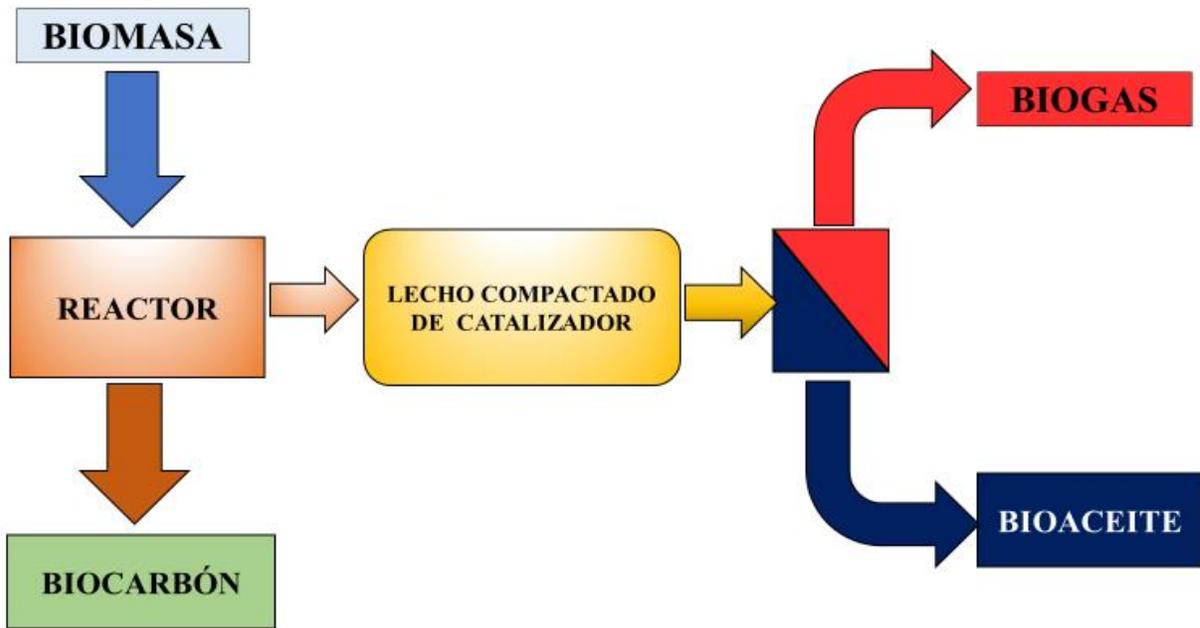


Figura 2.14. Pirólisis catalítica *ex situ*.

En comparación con la interacción *in situ*, el modo *ex situ* ofrece ventajas de flexibilidad y controlabilidad al permitir la catálisis en condición de reacciones variables^[86,87]. En este trabajo se llevó a cabo la pirólisis catalítica en forma *ex situ*, donde los catalizadores fueron colocados debajo de la biomasa donde los vapores emitidos de la biomasa durante la pirólisis son procesados directamente en contacto con el lecho compactado del catalizador (Figura 2.16).

La ventaja de este método es que se adaptó con facilidad al sistema de reacción, en adición el gas nitrógeno que va fluyendo al momento de estar en contacto con el catalizador, se lleva a cabo un craqueo catalítico que afecta a los biocombustibles formados en esta reacción principalmente en el biolíquido y biogás como la Figura 2.15 lo indica.

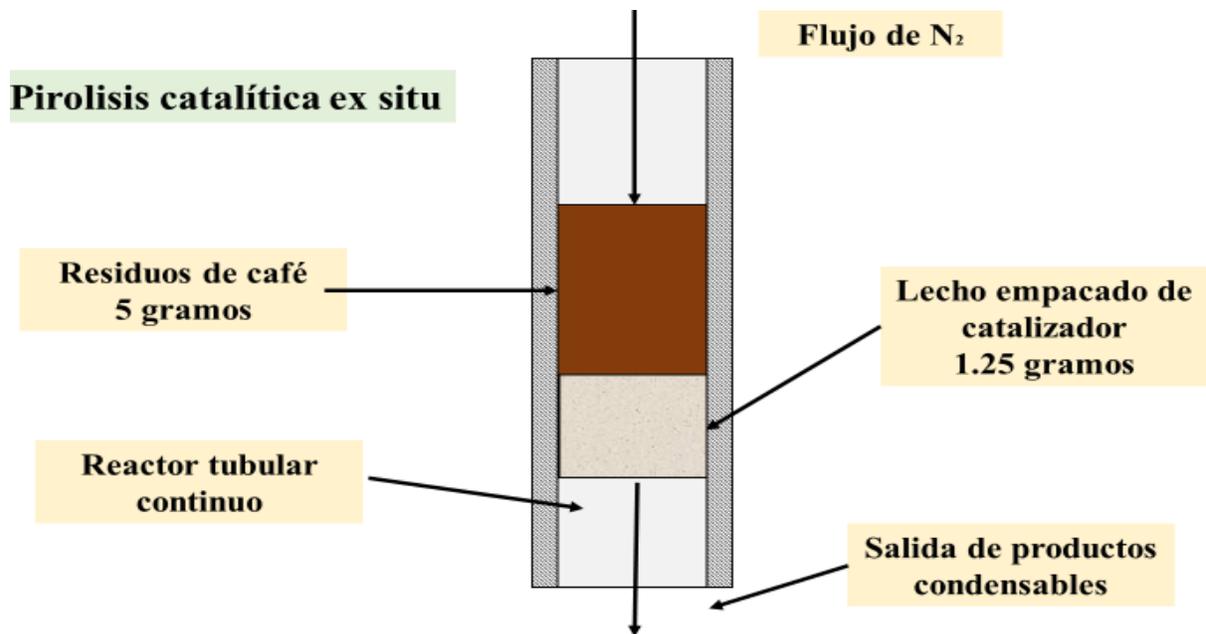


Figura 2.15. Interacciones de la biomasa con el catalizador durante la pirólisis.

En un tubo de acero inoxidable primero fue cargada con un lecho empacado de catalizador (zeolita H-M40 y Hf/SBA-15) de 1.25 g, después los 5 g de residuos de café correspondientes fueron introducidos al reactor tubular, utilizando las mismas condiciones de operación de la pirólisis térmica a 450 °C, con una rampa de calentamiento de 5 °C/min, flujo de nitrógeno de 120 mL/min y un tiempo de reacción de 2 h para favorecer la formación de biocombustibles condensables en la salida del reactor tubular.

Terminando el proceso, el reactor tubular se dejó enfriar hasta temperatura ambiente desconectando el sistema de enfriamiento, se recolectaron los bioproductos resultantes y se observaron si hubo cambios en los rendimientos por la carga de catalizador, los rendimientos fueron calculados utilizando las mismas ecuaciones de la sección 2.2.1, a diferencia que se debe tomar en cuenta el catalizador.

Durante la realización de la pirólisis, se esperó que, al incluir el catalizador, modifique la distribución de los bioproductos, al calcular el rendimiento a biocarbón se verificaron los pesos en el material sólido resultante porque hay catalizador impregnado en el carbón, donde dificultaría la obtención del peso correcto de este mismo, sumando el peso del bioaceite que sale del condensador al terminar la reacción y por diferencia de masas se determinó el rendimiento para el gas de síntesis.

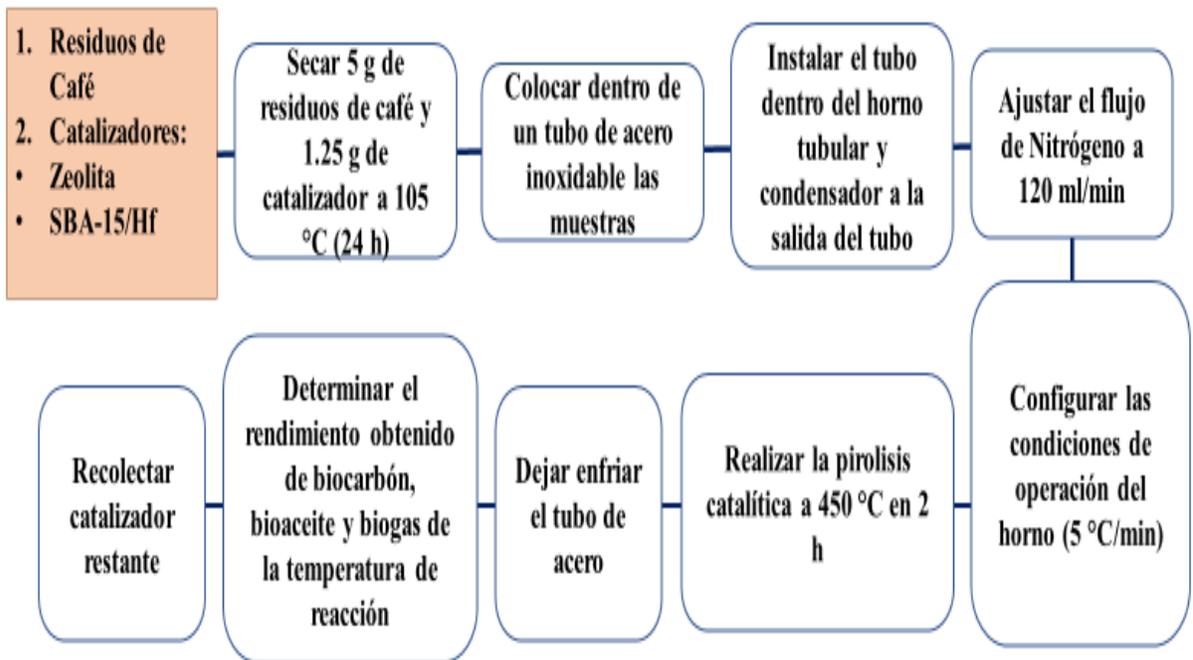


Figura 2.16. Diagrama de la pirólisis catalítica.

Tabla 2.3 Diseño experimental de la pirólisis catalítica.

Pirólisis catalítica			
1 a 0.25	Catalizador		Hf/SBA-15
	Flujo de N ₂ (ml/min)		120
	Tiempo (h)		2
	Biomasa	H. R (°C/min)	Temperaturas (°C)
	Café	5	450
Biomasa : Catalizador	Catalizador		H-Mordenita
	Flujo de N ₂ (ml/min)		100
	Tiempo (h)		2
	Biomasa	H. R (°C/min)	Temperaturas (°C)
	Café	5	450

3. Resultados y discusión

En este capítulo, se realizó la discusión de resultados de las caracterizaciones previas a los residuos del café y a sus bioproductos resultantes de la pirólisis térmica y termocatalítica, al final se compararon con la literatura y ver si existieron similitudes que al final se reportaron en este trabajo de investigación.

3.1 Resultados del análisis próximo

Los resultados del análisis próximo realizado a los residuos de café se muestran en la Tabla 3.1. La cantidad de compuestos volátiles y un bajo contenido de carbón fijo indican que en la biomasa existen diversos componentes que serán volatilizados durante la pirólisis y entre estos se encuentran productos de alto valor agregado^[88]. Los resultados reportados en la Tabla 3.1 corresponden a este tipo de análisis en este caso para residuos de café secos.

Tabla 3.1. Resultados del análisis próximo de residuos de café.

Propiedad	Contenido (%)
Humedad	11.6
Cenizas	1.6
Contenido volátiles	82.5
Carbón fijo	15.9 ¹

¹ calculado a partir de base seca

La determinación del contenido de carbón fijo en la biomasa es importante ya que nos indica el potencial energético para la generación de biocarbón, en otras palabras, cuando los combustibles sólidos poseen alto contenido de materia volátil y un bajo contenido de carbón fijo son más susceptibles a la degradación térmica^[89], el contenido de carbón fijo fue similar a lo obtenido en los residuos de café por Guangwen Xu y col. (2006)^[90].

La cantidades de carbono en los residuos de café utilizados en la generación de bioenergía normalmente las reportan debajo del 20 % (Ayhan Dememirbas y col. 2003)^[91].

Los componentes volátiles son inversamente proporcionales al contenido de carbón fijo en la biomasa, como resultado de este análisis, un alto contenido de compuestos volátiles no garantiza un alto poder calorífico ya que algunos componentes de estas mismas materias se forman a partir de gases no combustibles como el CO₂, y el H₂O, esto representa una ruta favorable a la formación de productos de valor agregado durante el proceso de la pirólisis^[92].

Las cenizas es el residuo inorgánico remanente de la calcinación de los materiales lignocelulósicos, en este caso de los residuos del café, en estos generalmente se encuentran minerales como potasio, calcio, fosforo y sodio. El contenidos de cenizas del carbón producidos a partir de residuos de café están en un rango entre 1.67 % - 4.33 %^[93], lo cual se corroboró en el análisis efectuado en este estudio que fue del 1.6 %.

El contenido de humedad de residuos de café fue del 11.6% es similar a lo reportado por J. Fernández y col. (2023), la humedad representa la cantidad de agua adsorbida en la biomasa, un alto contenido no es conveniente para el proceso de la pirólisis debido a que causa una reducción del contenido de compuestos volátiles, condensables y no condensables existentes en la biomasa. Por otra parte, la cantidad de cenizas y el contenido de compuestos volátiles fueron de 1.6 y 82.5 % respectivamente y se encuentran en correspondencia con lo reportado por Xiaofeng Li y col. (2014)^[94].

El análisis próximo fue fundamental en la determinación de estos parámetros que predijo el comportamiento energético y cuantifico el desempeño de la combustión en los residuos de café ya que es necesario para el diseño y análisis de cualquier sistema de obtención de bioenergía.

Los resultados obtenidos mediante estas pruebas se correlacionan ampliamente con el resultado obtenido mediante un análisis termogravimétrico efectuados a los residuos del café y que constituyeron el punto de partida del presente estudio.

3.2 Resultados del análisis térmico (DTA-TGA) de residuos de café

La pirólisis simulada de residuos de café fue realizada a partir de temperatura ambiente hasta 700 °C en atmosfera de nitrógeno. En la Figura 3.1 se presenta el termograma resultante correspondiente al análisis termogravimétrico (TGA) y termogravimétrico diferencial (DTG). En el perfil TGA se observan tres etapas de pérdida de peso de la biomasa en función de la temperatura^[95].

La primera etapa de pérdida de masa (7 %) en los residuos del café inician alrededor de 30 °C y abarca hasta 250 °C, rango de temperatura en el cual se ha reportado la remoción de agua adsorbida en la superficie de los residuos del café, así como la evacuación de compuestos de baja volatilidad ocluidos en los microporos y mesoporos de los residuos^[96]. En la segunda etapa de la reducción del peso de la muestra se atribuye a la liberación de compuestos volátiles, etapa en la cual se alcanza un 70 % de la pérdida total del peso se ubica entre 250 y 550 °C, en este rango de temperatura se presenta la conversión termoquímica de fracciones bio-poliméricas como son la hemicelulosa, celulosa y la lignina^[97].

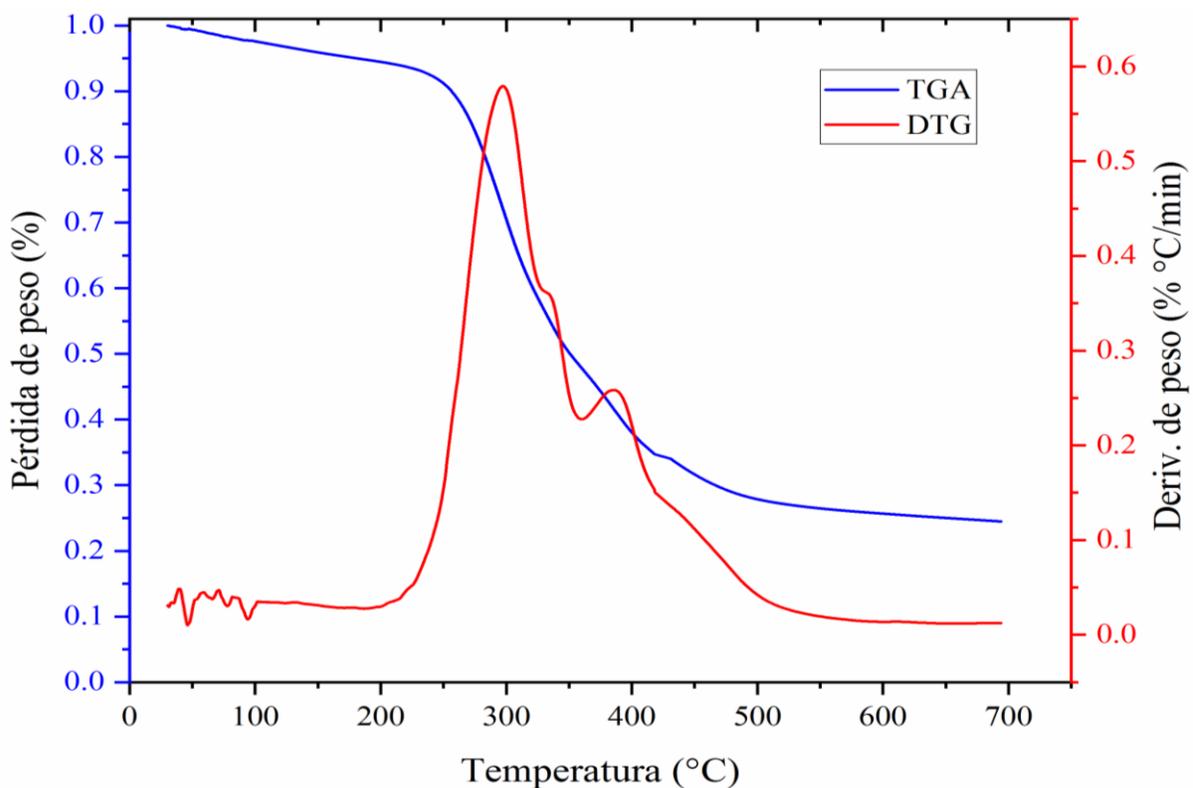


Figura 3.1. Perfil TGA-DTG de pirólisis de residuos del café.

Ribeiro J. y col. (2018)^[98], reportan que la combustión de la hemicelulosa ocurre en un rango de temperaturas comprendido entre 220 y 315 °C, mientras que en la celulosa la reacción ocurre entre 315 y 400 °C, en el caso de la lignina la descomposición térmica y/o combustión se presenta entre 190 y 600 °C.

En el perfil del análisis DTG de los residuos de café se observan tres señales bien definidas y centradas a 300, 385 y 420 °C respectivamente, estas señales corresponden a la descomposición por efecto de temperatura de la biomasa y concuerdan con lo reportado por C. del Pozo y col. (2021), para este proceso; en el primer pico el máximo a 300 °C engloba a la degradación de la hemicelulosa, el segundo pico a la celulosa y el tercer pico de baja intensidad ilustra en parte la descomposición de la lignina.

La baja intensidad observada en esta última señal es debido al bajo contenido de lignina presente en los residuos de café^[99]. No obstante, no se puede atribuir que la lignina se esté descomponiendo únicamente a partir de 420 °C ya que como se estableció anteriormente este material inicia su descomposición a los 190 °C. En la Tabla 3.2 se concentran los resultados correspondiente la pérdida de peso en función al rango de temperatura en la cual se engloban las reacciones que prevalecen en la pirólisis de los residuos de café.

Tabla 3.2. Porcentajes de pérdidas de peso obtenidas a partir del análisis TGA de los residuos del café.

Etapas de descomposición	% Pérdida de masa
Deshidratación (30-250) °C	10 %
Desvolatilización (250-550) °C	65 %
Formación de biocarbón (550-700) °C	1 %

En la etapa 3 y última fase de la pirólisis llevada a cabo en el equipo TGA, se observa en el perfil de la curva de pérdida de peso que la salida de masa es mínima entre 550 y 700°C, en particular a partir de 600 °C se observa que ya no hay cambio y correspondería a un material resistente a la temperatura y que ya no sufriría descomposición térmica en medio inerte, esta fracción corresponde al biocarbón.

De acuerdo con el análisis termo-gravimétrico, los residuos de café alcanzaron un rendimiento de 25 %, Alivia Mukherjee y col. (2021)^[100], ha reportado un contenido de biocarbón de 21 % a condiciones de operación similares para la pirólisis de residuos de café, estableciéndose que el biocarbón obtenido presenta grupos aromáticos condensados y remanentes de grupos funcionales con baja intensidad provenientes de los compuestos lignocelulósicos.

A partir del análisis termo-gravimétrico se midieron la humedad, las cenizas y el contenido de compuestos volátiles tal y como lo reportan A. B. Abdallah y col. (2023)^[101], los resultados obtenidos se reportan en la Tabla 3.3, por encima de las metodologías que se emplearon en el análisis proximal y las condiciones manejadas en el equipo para el TGA (rampas de calentamiento y atmosfera), se observó que existe una buena correlación en los resultados entre ambos métodos de análisis.

Tabla 3.3. Análisis próximo de residuos de café a partir de análisis termo-gravimétrico.

Propiedad	Contenido (%)
Humedad	2.67
Materia volátil	71
Cenizas	2.10

3.2.1 Pirólisis simulada de residuos de café con zeolita H-Mordenita.

En la figura 3.2 se observa el perfil de la pirólisis simulada efectuada a los residuos de café sin y con catalizador (H-Mordenita) llevados a cabo mediante el analizador TGA-Q600 en presencia de un flujo de nitrógeno de 100 ml/min. En el perfil diferencial térmico se observa una gran similitud entre ambos termogramas. En el perfil DTG de los residuos de café sin catalizador se aprecian los tres picos centrados a 297, 386 y 418 °C ya discutidos anteriormente y que corresponden a las etapas de la descomposición térmica de los polímeros lignocelulósicos (R. Kaur y col. 2018)^[102]. El primer pico centrado a 297 °C como se mencionó anteriormente corresponde a la de deshidratación que se presentan en los residuos del café, en el caso de los residuos mezclados con la zeolita H-mordenita, se aprecia que el pico se muestra ligeramente de forma más definido, esta curva representa la pérdida de agua absorbida en la biomasa y posiblemente de CO₂ ocluido en la biomasa^[103].

Desde esta perspectiva se concluiría que no se ve ningún efecto de la presencia del catalizador sobre la descomposición de la biomasa en este rango de temperatura. La segunda señal observada en el perfil DTG se corre a 305 °C en el caso de la pirólisis de café con el catalizador a diferencia de los residuos de café sin catalizador en la que la señal se ubica alrededor de 300 °C, aunque ambas señales son idénticas, la señal más aguda podría estar indicando el efecto del catalizador sobre la descomposición de alguna estructura de la biomasa.

En la pirólisis del café sin catalizador se aprecia un pico centrado en 385 °C, que correspondería a la descomposición en gran parte de celulosa, no hay evidencia de esta señal en el perfil correspondiente a la pirólisis de la mezcla de café con H-mordenita (línea azul), este comportamiento posiblemente se explica como un efecto del catalizador sobre la descomposición de la celulosa, en un tercer pico ubicado alrededor de 420 °C se presenta la descomposición de una parte de la muestra, de acuerdo a la literatura la lignina es la estructura más resistente y por ello está sería la estructura que al final terminaría por descomponerse. A partir de 500 °C ya no se aprecia ninguna señal lo que indica que la materia orgánica específicamente compuestos volátiles se degradaron completamente.

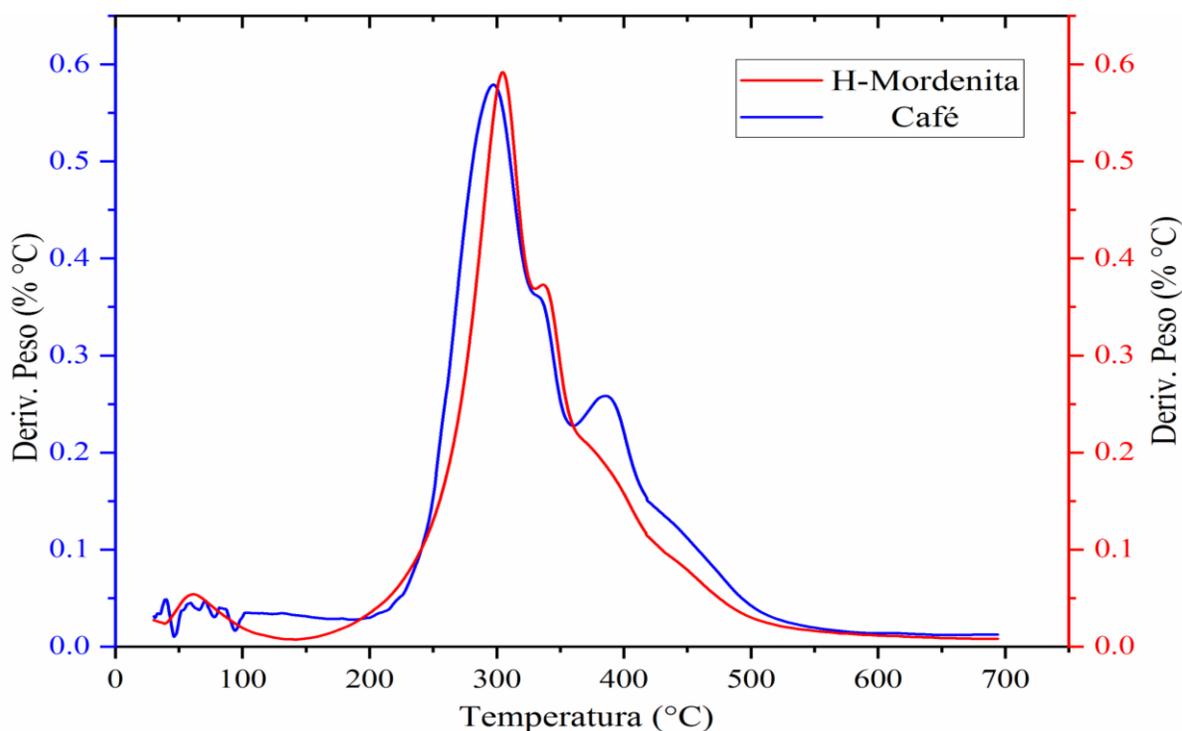


Figura 3.2. Análisis comparativo de pirólisis con y sin catalizador mediante análisis DTG.

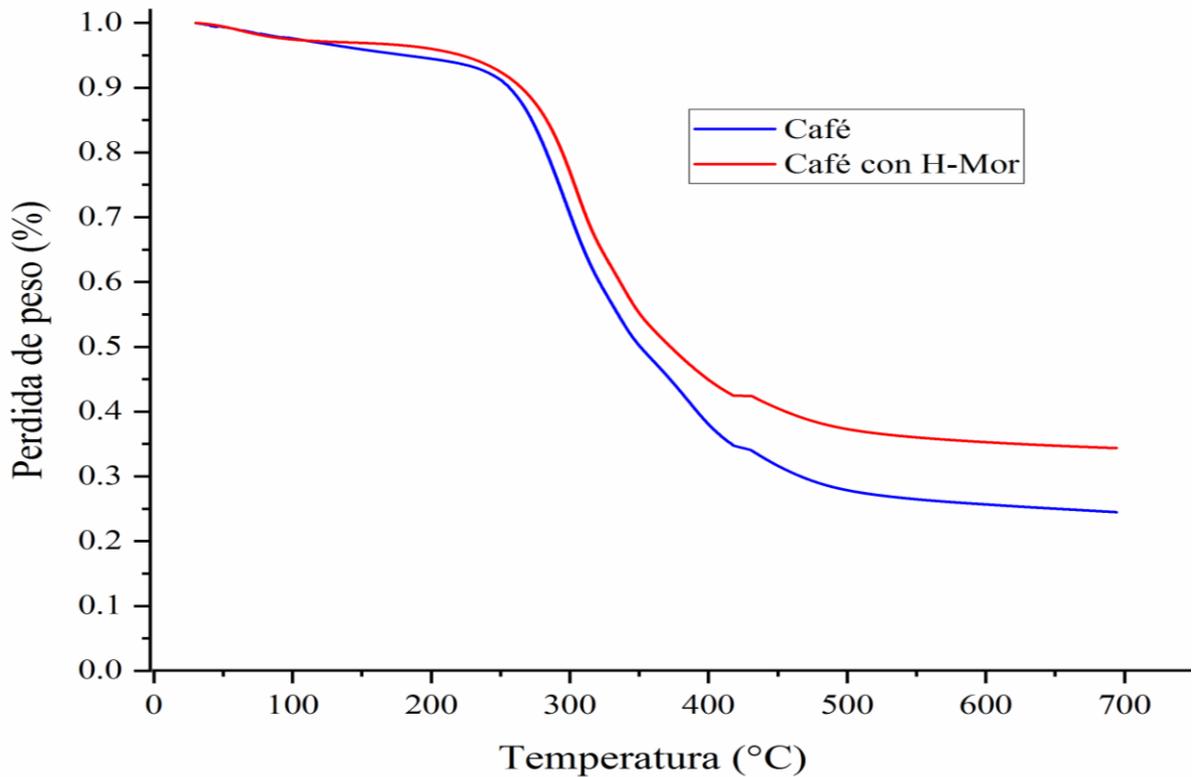


Figura 3.3 Análisis TGA de los residuos de café con catalizador (1-0.25) (línea roja), comparada con los residuos de café (línea azul).

El análisis termogravimétrico efectuado a los residuos de café con zeolita H-Mordenita enmarca una similitud notable con el termograma de los residuos de café sin catalizador, pero la descomposición térmica observada ocurre diferentes procesos de degradación, la interferencia del catalizador modifica la distribución de los productos formados durante la pirólisis catalítica.

Fischer y col. (2015)^[104] confirma que la participación de la zeolita H-Mordenita con los residuos de café en la pirólisis promueve la formación de aromáticos y del CO mientras que reduce el contenido de hidrocarburos lineales y furanos, en adición a esta investigación cuando la temperatura de pirólisis es más alta promueve con mayor facilidad la formación de aromáticos e hidrocarburos lineales lo cual son componentes mayoritarios del biocarbón (Figura 3.10).

3.3 Pirólisis de los residuos de café

3.3.1 Efecto de la temperatura sobre la pirolisis de los residuos de café

En este apartado se realizó la pirólisis de los residuos de café en un reactor de acero inoxidable iniciando con una carga de residuos de café de 1 g, la finalidad fue determinar la temperatura en la cual la masa de residuos se estabilizaba y considerar esta temperatura como la de pirólisis para la fase final del estudio.

La pirólisis se realizó a 300, 350, 400, 450 y 500 °C en todos los casos se usó un flujo de 20 ml/min por gramo inicial de biomasa, una vez alcanzada la temperatura de pirólisis se mantenía isotérmico el proceso durante 60 minutos. La masa remanente pirolizada se comparó contra el porcentaje de material remanente de acuerdo a las curvas de pérdida de peso del análisis térmico del café.

La Tabla 3.4 resume el porcentaje de pérdidas de peso obtenidos mediante el analizador térmico, así como el recuperado del horno de pirólisis. A 300 °C se observa que el porcentaje de masa pérdida registrada por el analizador TGA fue ligeramente superior que el porcentaje en masa removido usando el horno de pirólisis, esto es consecuencia de que, en el equipo termogravimétrico, el tamaño de muestra es mucho menor, un calentamiento más eficiente y flujo volumétrico de nitrógeno más elevado.

A temperaturas mayores de 300 °C se observa que mediante el horno de pirólisis la pérdida o porcentaje de materia removida de la biomasa es mayor para cada temperatura de pirólisis y es consecuencia de un mayor tiempo de contacto del gas con los residuos. En el TGA este contacto es más rápido y por otra parte a mayor masa de muestra en el horno de pirólisis la contribución de compuestos oxigenados influye en la velocidad de oxidación de la materia orgánica.

En la Figura 3.4 se aprecia de forma más eficiente el comportamiento que sigue la pérdida de masa de los residuos de café sometidos a la pirólisis.

Tabla 3.4. Comparativa de las pérdidas de peso en el análisis TGA contra los resultados la pirólisis lenta.

Temperatura (°C)	Pérdida de peso TGA (%)	Pérdida de peso pirólisis (%)
300	29.65	27.3
350	49.94	53.91
400	62.23	66.02
450	68.54	72.69
450 (2 h)	68.54	73.25
500	72.23	74.4

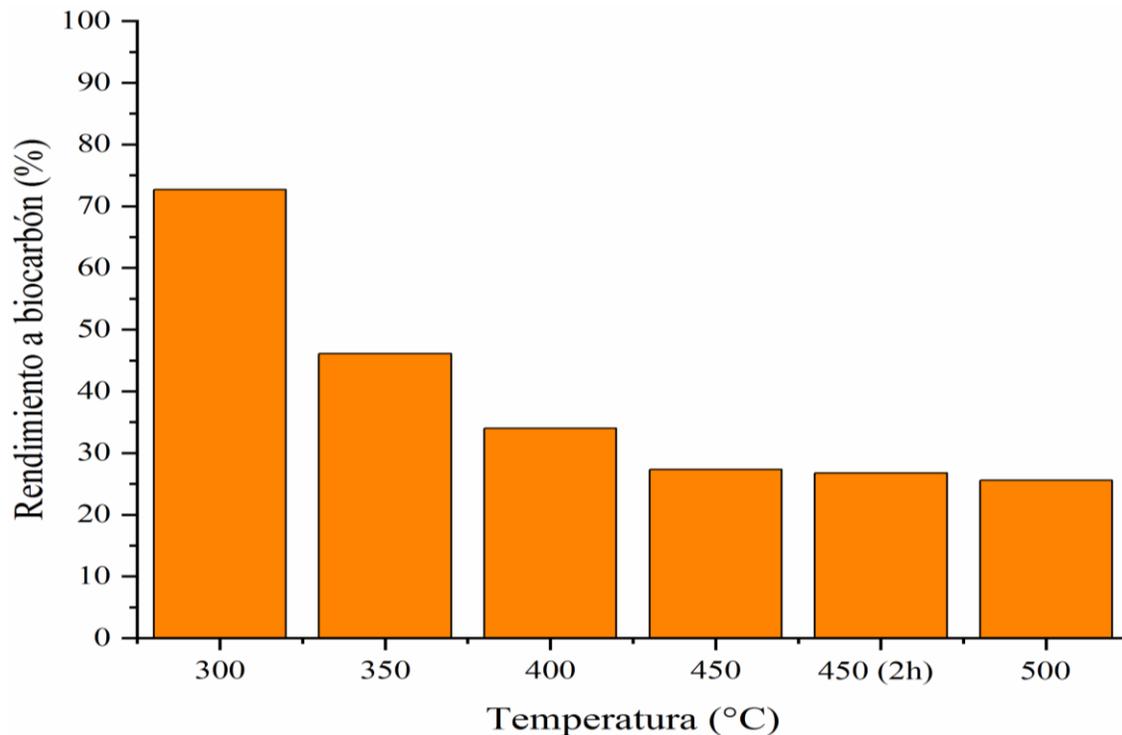


Figura 3.4. Efecto de la temperatura al rendimiento a biocarbón en los residuos de café (1 h de pirólisis, N₂ = 20 ml/min).

La pérdida de masa se hace constante a partir de la temperatura de 450 °C, donde la variación posterior de peso es mínima, a 450 °C adicionalmente se realizaron dos pruebas variando el tiempo isotérmico de la pirólisis, la primera en una hora y la segunda en dos horas, observándose ligera pérdida de masa a mayor tiempo de pirolización isotérmica, no obstante, ambas en el rango de los 73 %.

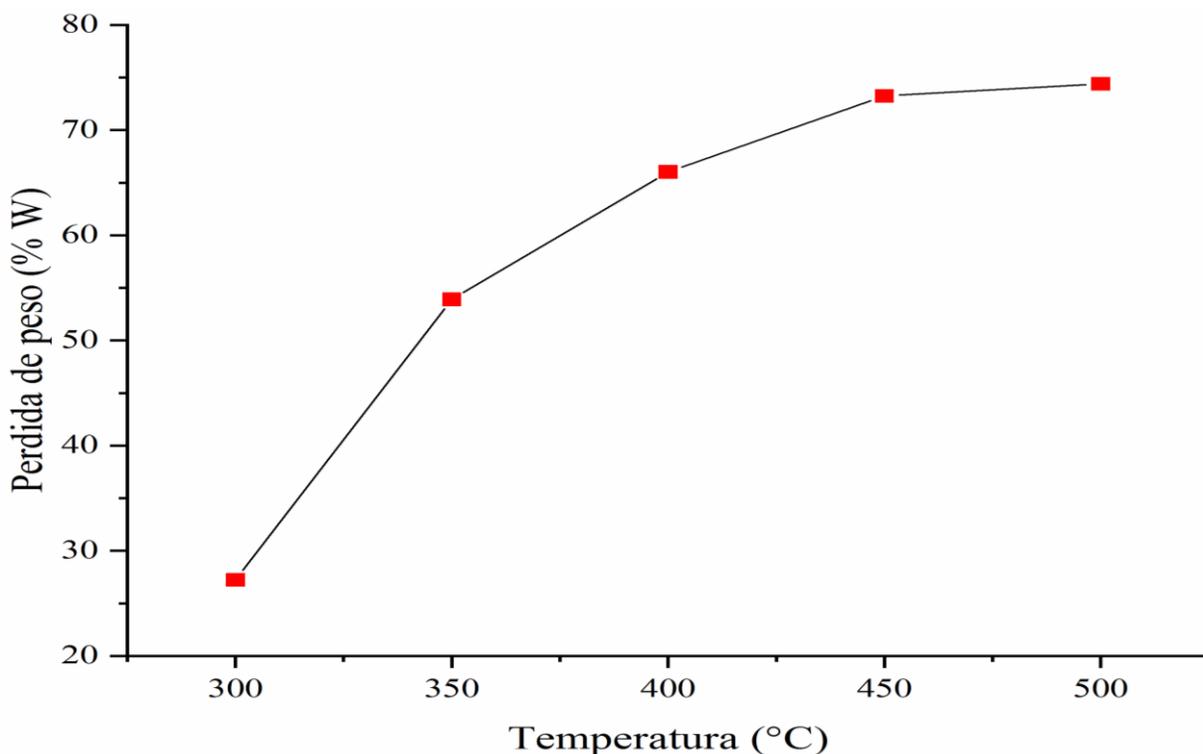


Figura 3.5. Efecto de temperatura de pirólisis sobre la pérdida de peso de residuos de café efectuadas en horno de pirólisis.

De acuerdo al análisis térmico (Figura 3.1), en esta etapa los residuos del café pierden peso lentamente dando origen a un material estable con características de biocarbón, un incremento de temperaturas en el horno de pirólisis causaría una reducción en el rendimiento del bio-producto sólido debido a que se incrementaría el craqueo térmico de la biomasa, esto de acuerdo con R. Bedmutha y col. (2011)^[105], incrementaría el rendimiento de bioaceite y biogas. La descomposición de la lignina se presenta en el rango comprendido entre 190-600 °C y da origen a la formación de biocarbón de acuerdo con Xiaofeng y col. (2014)^[94].

En teoría es energéticamente favorable realizar la pirólisis a 450 °C (ver Figura 3.4) porque se obtiene un buen rendimiento a biocarbón, además que la baja velocidad de calentamiento (5°C/min) es un factor que ayuda a disminuir los tiempos de reacción para llegar a la temperatura de pirólisis, en el siguiente apartado se describirá la discusión de resultados de la pirólisis térmica lenta y catalítica realizada en 450 °C donde se mostrarán los rendimientos obtenidos de biocarbón, bioaceite y biogas a partir de esta reacción.

3.3.2 Resultados de los rendimientos de los biocombustibles en la pirólisis lenta

La pirólisis lenta se llevó a cabo en 450 °C, a esta temperatura se observó un buen rendimiento al biocarbón, con un incremento de temperatura, el rendimiento al carbón no mostraba una gran diferencia, adicionalmente el proceso se realizó a dos horas para favorecer la condensación de las materias volátiles.

Primer gota del líquido condensó entre 385-395 °C (Figura 3.6).

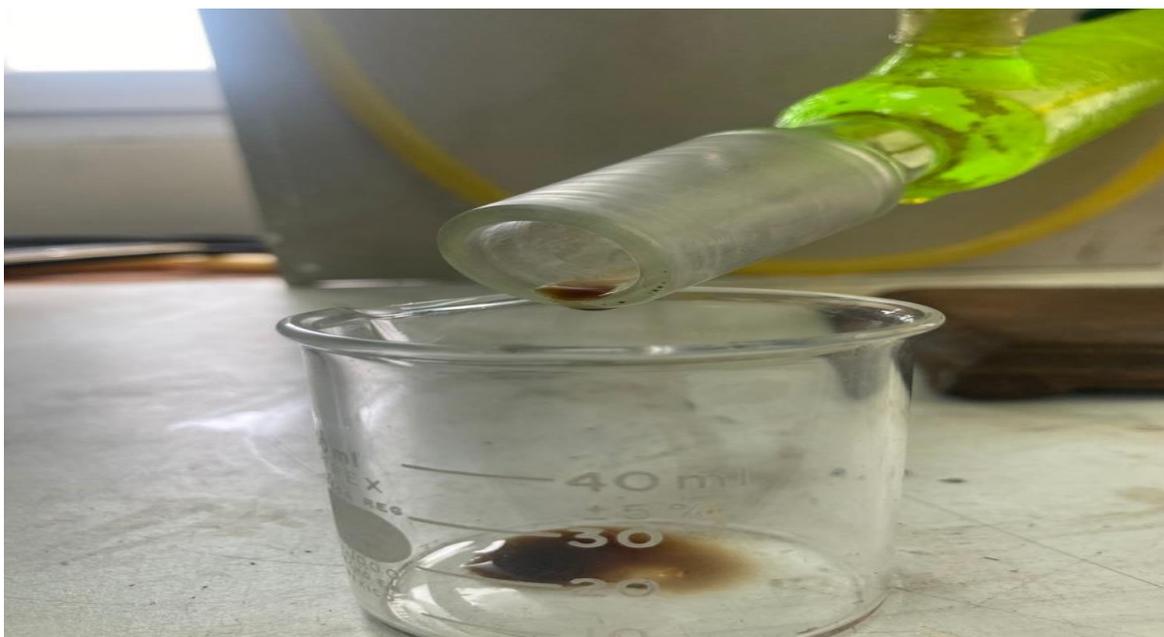


Figura 3.6. Condensación del bioaceite a partir de los residuos del café.

La degradación de las moléculas forma parte de la estructura de la biomasa que ocurre durante la pirólisis e influyen en el rendimiento de los biocombustibles, Yang y col. (2006)^[106] reportan que la degradación de la lignina comienza a partir de 200 °C, sin embargo, su degradación total puede alcanzar los 900 °C o más, y su descomposición contribuye al rendimiento y formación del bioaceite.

El rendimiento a biogas en este trabajo fue del 45 %, en balance con los demás componentes fue el bioproducto de mayor composición y de acuerdo con Lorelis M. Luperon y cols. (2020), a partir de los residuos de café se obtienen altos rendimientos de este biocombustible. El rendimiento del biogas aumenta a expensas del producto sólido y líquido, como se observa en la Tabla 3.5.

El rendimiento de biocarbón obtenido de acuerdo a la metodología seguida en este estudio fue de 30%, lo cual resultó similar a lo reportado por Kiggundu, N. y Sittamukyoto, J. (2019)^[107] y Vardon (2013), y están en correspondencia con el análisis termogravimétrico (ver Figura 3.1). El rendimiento del líquido fue del 25%, cantidad similar a lo reportado por Tiago Schena y col. (2018), quien estudió la pirólisis de los residuos de café a 450 °C.

El rendimiento de bioaceite es producto de descomposición de los lípidos existentes en los residuos del café, que incluyen ácidos grasos, acroleína y ésteres^[108]. De acuerdo con lo reportado por Jairhul y col. (2012)^[109], la máxima producción de bioaceite se obtiene de 350 a 500 °C producto de diferentes reacciones que se dan en el rango de temperatura estudiado.

A temperaturas más altas de 450 °C, las moléculas presentes en el producto sólido se descomponen para producir moléculas más pequeñas que enriquecen la fracción gaseosa, a consecuencia del craqueo secundario efectuado al biocarbón^[110].

Tabla 3.5. Rendimientos obtenidos de la pirólisis lenta.

Producto	Rendimientos (%)
Biocarbón	30
Bioaceite	25
Biogas	45

3.3.3 Resultados de los rendimientos de los biocombustibles en la pirólisis catalítica

La pirólisis catalítica fue llevada a cabo con los mismos parámetros asignados en la pirólisis térmica (T= 450 °C, H.R = 5 °C/min, N₂ = 120 ml/min), sin embargo en esta parte del estudio se efectuó usando dos catalizadores sólidos con diferente acidez, la Zeolita H-mordenita y Hf/SBA15 (6 %). Los catalizadores se emplearon en una relación en peso 1:0.25 (biomasa-catalizador)

Las composición obtenida de los bioproductos utilizando la zeolita H-Mor40, resultaron del 19.57, 28.76 y 51.67 % en biocarbón, bioaceite y biogas respectivamente (ver Figura 3.7), de acuerdo con Dongik Shin y col. (2018)^[111], el incremento de la fracción gaseosa obtenida de la H-Mordenita es causado por la naturaleza de los sitios ácidos muy fuertes del catalizador

el Hf/SBA-15 es menos ácida que el material zeolítico no obstante se observó un ligero aumento en la fracción gaseosa respecto al obtenido en la pirólisis térmica.

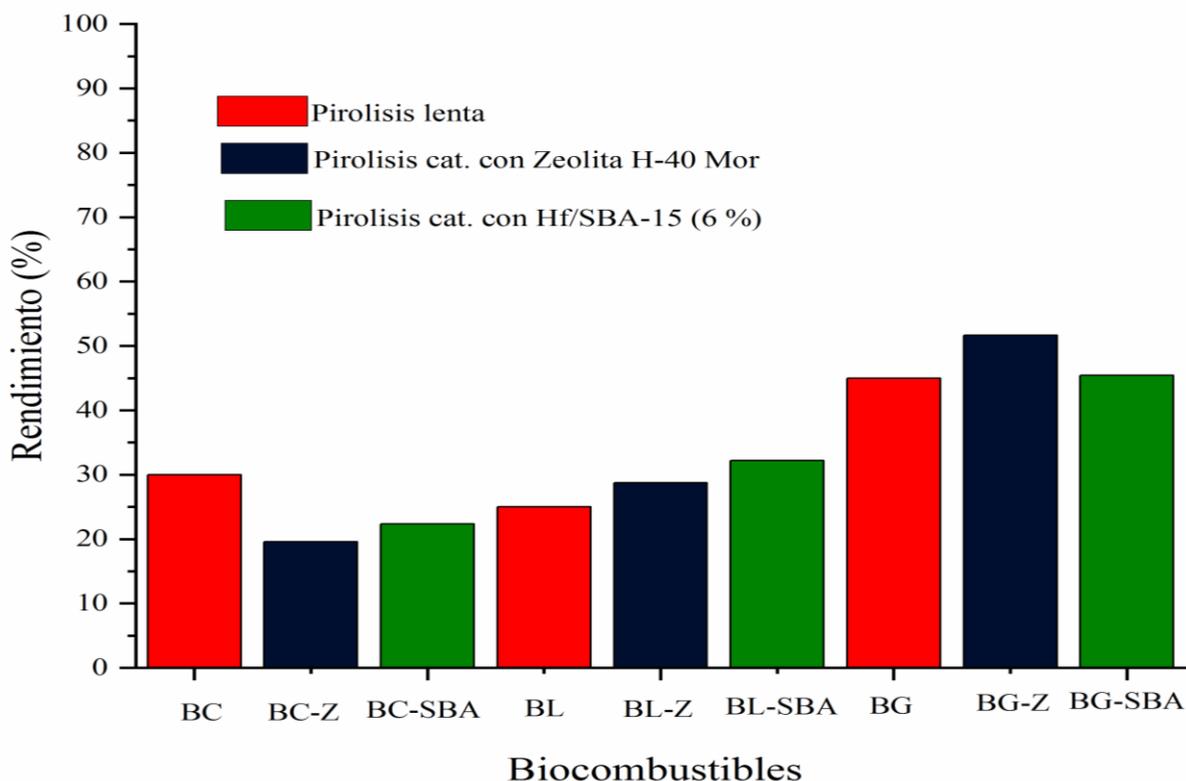


Figura 3.7. Rendimientos de los biocombustibles con la pirólisis térmica y pirólisis catalítica.

Los catalizadores con alto grado de acidez mejoran la selectividad hacia productos aromáticos, mientras que catalizadores con baja acidez en el caso de la SBA-15 el principal producto son los hidrocarburos alifáticos (Pütün y col. 2009)^[112], los compuestos volátiles procedentes de los procesos de la pirólisis se exponen a diversas reacciones como la deshidratación, la desoxigenación, la descarboxilación y la descarbonilación que son los resultados de la producción de los hidrocarburos ligeros.

La alta acidez en los catalizadores facilita la formación de aromáticos y poliaromáticos no sustituidos, al mismo tiempo puede omitir las reacciones de alquilación (Engtrakul y col. 2016)^[113]. Debido a que las velocidades de reacción de ciclación son mayores que las velocidades de alquilación.

El rendimiento a biocarbón fue el más beneficiado obtuvo con el uso de la H-Mor y Hf/SBA-15, del 30 % y hubo un decremento al 20 % con ambos catalizadores a causa de las reacciones y craqueos secundarios que suceden durante la pirólisis, en la Figura 3.8 se observan los biocombustibles sólidos sintetizados a partir de todas las reacciones realizadas en este trabajo de investigación.

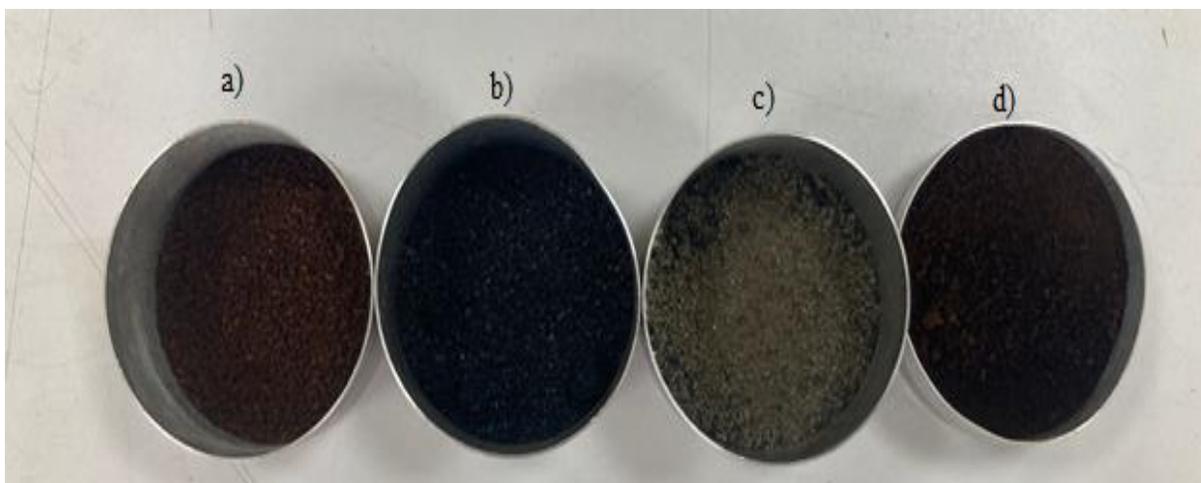


Figura 3.8. Materia prima y bioproductos solidos: a) Residuos de café, b) BC pirólisis lenta, c) BC con H-Mor 40, d) BC con Hf-SBA-15.

3.4 Resultados de Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR)

En el presente trabajo se realizaron análisis infrarrojo para observar los grupos funcionales existentes en los residuos de café y el producto sólido de la pirólisis, en la Figura 3.9 se muestra el análisis efectuado a los desechos del café, a continuación, se da una breve descripción de los grupos funcionales existentes en la materia prima de estudio para observar los cambios que sufren estos a diversas temperatura hasta observar la formación de biocarbón e identificar los grupos funcionales del mismo (Figura 3.9).

3.4.1 Espectro Infrarrojo de los residuos del café

En los residuos de café seco se observa la presencia de una banda ancha ubicada en el rango de número de onda entre 3430 y 3220 cm^{-1} atribuidos a vibraciones de grupos hidroxilo (-OH) con una pequeña contribución de grupos funcionales aminos (-NH) (Kante y col.

2012)^[114]. Adicionalmente las señales a 2923 y 2850 cm^{-1} identifican la presencia de los grupos metilo y metileno atribuidas a estiramientos asimétricos y simétricos en los enlaces C-H en cadenas alifáticas.

De acuerdo con Craig y col. (2012)^[115], estas señales han sido observadas e identificadas en café procesado e identifican la molécula de la cafeína. La banda aguda ubicada en 1740 cm^{-1} corresponde a la vibración del grupo carbonilo (C=O) en esteres alifáticos (Lyman y col. 2003)^[116], aunque también se ha asignado a triglicéridos (Kemsley y col. 1995)^[117].

La presencia de la cafeína se confirma con estos dos picos característicos situados en 1750 a 1650 cm^{-1} , que fueron identificadas como principales marcadores contenidos en la cafeína de acuerdo a lo reportado por J. Wang y col. 2012^[118]. Por otra parte, esta misma señal se le atribuye con el estiramiento del grupo carbonilo que de igual forma provienen de los remanentes de la lignina ^[119]. La señal de menor intensidad a 1515 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de enlaces del tipo C=C correspondientes a lípidos y ácidos grasos, así como a vibraciones de los enlaces C=C pertenecientes a anillos aromáticos remanentes de la lignina (Wang y Lim 2012)^[120].

Nuevamente apareciendo en la señal a 1465 cm^{-1} que corresponde a cadenas de grupos alifáticos -CH₃ y -CH₂ asimétricos y simétricos. El pico situado en 1371 cm^{-1} está relacionado con el estiramiento de los enlaces éster que se encuentran en los ácidos clorogénicos de la cafeína. Este pico corresponde a las vibraciones de flexión C-H, lo que argumenta la presencia de grupos metilo en la muestra.

Las bandas observados entre los 1110-1030 cm^{-1} corresponden a vibraciones de estiramiento del enlace C-O que son representativos de la celulosa, hemicelulosa y lignina que aún no se degradaron en su totalidad^[121]. De acuerdo a lo reportado por Silverstein y col. (2005)^[122] el pico más representativo que puede estar ubicado entre 1300-1000 cm^{-1} se tribuyen a bandas de grupos esteres C-O-C. Los picos cercanos a 870 cm^{-1} , indican la formación de compuestos aromáticos (flexión C-H)^[123].

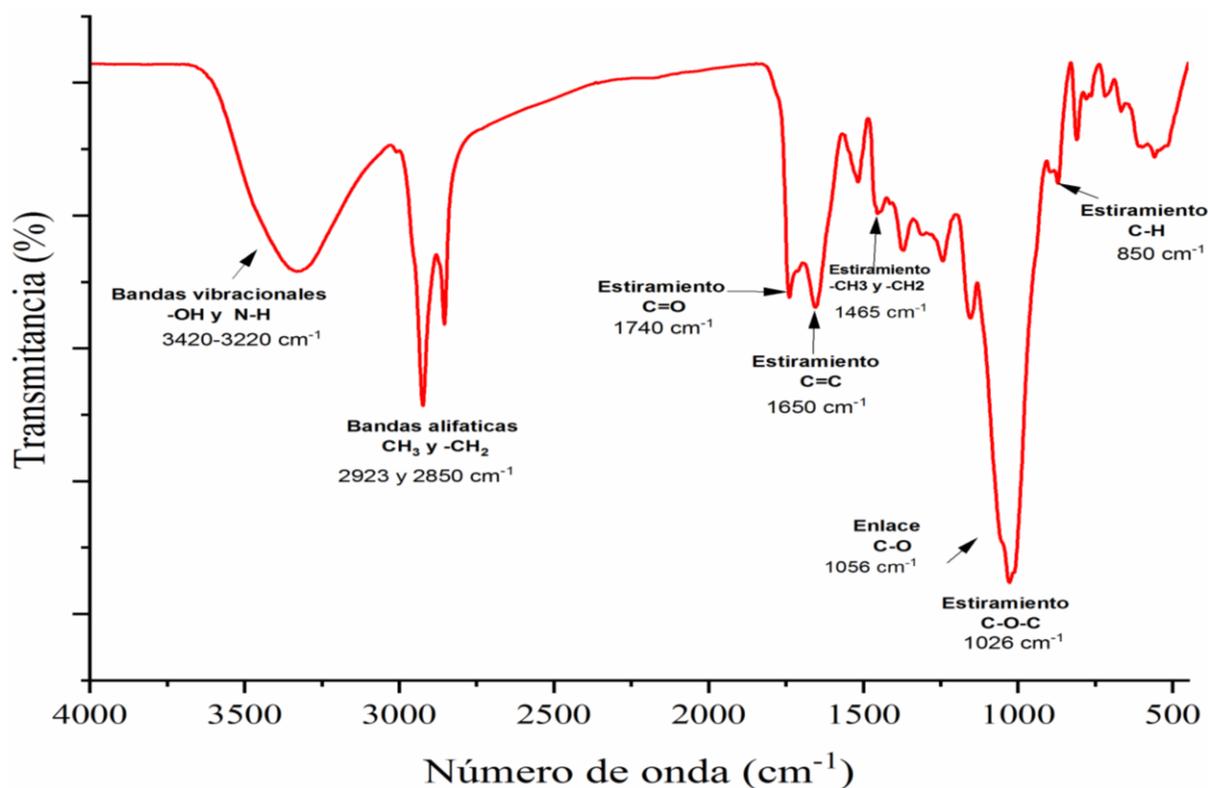


Figura 3.9. Espectro infrarrojo de residuos de café.

3.4.2 Espectro Infrarrojo del biocarbón

En la Figura 3.10 se muestran los espectros infrarrojo de la materia prima y los biocarbones resultantes a las temperaturas de pirólisis realizadas. al principio de la identificación de cada pico del espectro de los residuos de café, la banda ancha ubicada entre el rango de número de onda 3430 y 320 cm^{-1} representativa a los grupos hidroxilos (-OH) y en menor composición en grupos aminos (-NH), debido a la fuerza infra e intramolecular revela como una señal característica y propia de la de la celulosa cristalina perteneciente en los restos del café^[124].

Conforme va incrementado la temperatura de pirólisis ocurren las reacciones de deshidratación, asimismo también se generan numerosos componentes volátiles que disminuyen la intensidad de esta señal hasta su desaparición lo cual sucede en el biocarbón producto de la pirólisis a 500°C.

Las señales alifáticas asignadas en los números de onda 2923, 2850 y 1465 cm^{-1} corresponden a los estiramientos asimétricos y simétricos vibracionales de grupos alifáticos metilo y metileno $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2$, su intensidad va disminuyendo conforme va aumentando la temperatura de pirólisis hasta que ya no se encuentran presentes en el biocarbón, estas intensidades vibratorias correspondientes en el biocarbón van reduciéndose al incrementar la temperatura, ya que van desintegrándose por medio de reacciones de deshidratación y desmetilación compuestos alifáticos inestables ($\text{C}-\text{CH}_x$) provenientes de materiales a base de celulosa (P. Lahijani y col. 2018)^[125], tal como se observan en los espectros a partir del BC 400 °C, BC 450 °C y BC 450 °C (2 h) hasta observar una señal de muy baja intensidad en el BC 500 °C (M. Uchimiya y col. 2011)^[126] y (K. Lou y col. 2016)^[127].

Con el incremento de la temperatura de pirólisis los grupos funcionales del tipo $-\text{OH}$ y $-\text{CH}$ se hacen inestables y su descomposición causa a un incremento el área superficial y dan orígenes a la formación de poros, así como al desarrollo de estructuras aromáticas características del biocarbón.

El pico observado en 2350 cm^{-1} y que empieza a formarse a partir de 400 °C que corresponde al grupo carbonilo alifático $\text{C}=\text{O}$, temperatura a la cual se empieza a pronunciar la intensidad tal como se observan en el BC 450 °C, BC 450 °C (2 h) y BC 500 °C, de acuerdo con Parschetti y col. (2013)^[128], enmarca la presencia de estructuras hidroaromáticas.

Los picos ubicados aproximadamente en 1600 cm^{-1} y 1433 cm^{-1} en esos mismos materiales son asignados a señales de estiramiento aromático $\text{C}=\text{C}$ y bandas CH_2 ($\text{C}-\text{H}$ grupos alquenos) respectivamente por lo tanto la presencia de estas bandas en los biocarbones indica la estabilidad de los enlaces aromáticos R. Domingues y col. (2017)^[129].

Bardalai y Mahanta (2018)^[130] confirman que un incremento en la temperatura de la pirólisis favorece la formación de compuestos aromáticos, esto puede asociarse al bajo contenido de cenizas que actúan como componentes resistentes al calor, entre menos cenizas contenida en los residuos del café, mayor es la conversión de compuestos aromáticos en el biocarbón a medida que aumente la intensidad de la carbonización^[131].

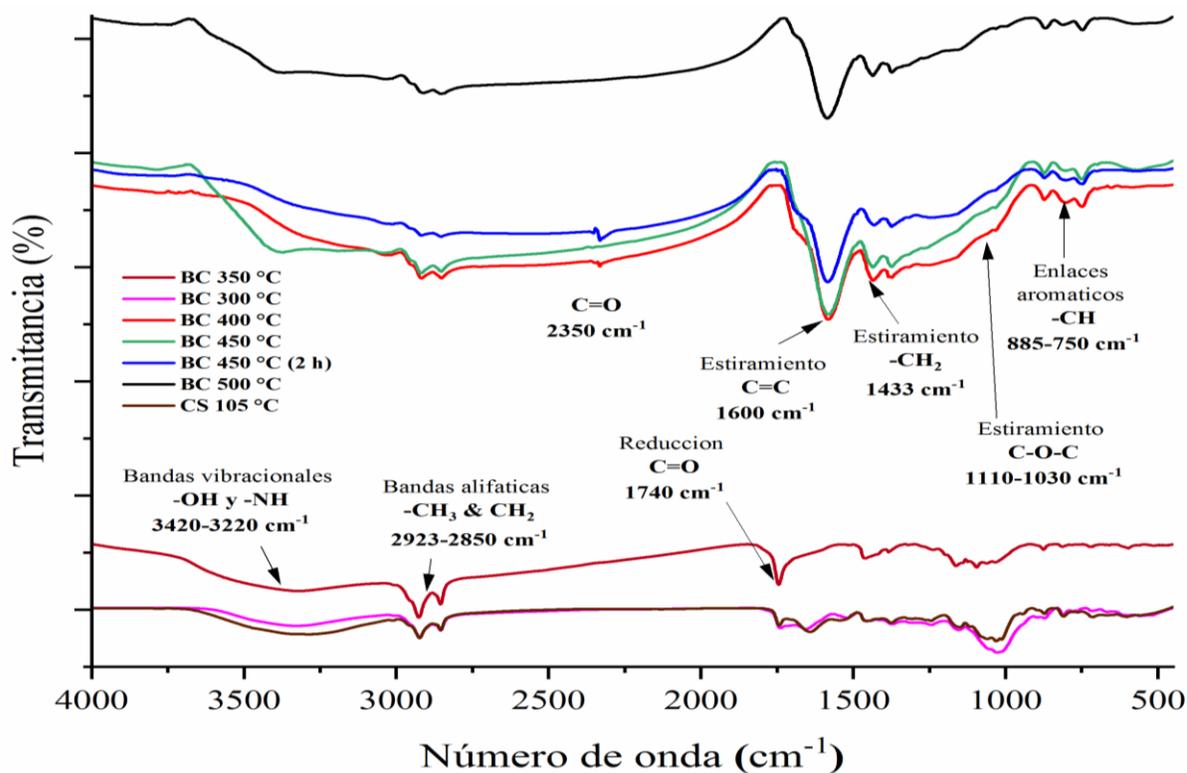


Figura 3.10. Espectros infrarrojos de biocarbón obtenido mediante pirólisis a diversas temperaturas.

En los espectros a partir de 300 °C a 500 °C se observan una reducción de los grupos funcionales relacionados con los carboxilatos ($C=O$) ubicados en el número de onda 1740 cm^{-1} , también se observa una reducción de los picos característicos del grupo carbonílico $C-O$; en 1056 cm^{-1} para el enlace de $C-O$ y en 1026 cm^{-1} contribuiría al estiramiento $C-O-C$ de los compuestos esterés, al igual que ocurre en el estiramiento $C-H$ donde se observa un repentino crecimiento en los biocarbones 450 y 500 °C correspondiente a los enlaces aromáticos formados durante la carbonización de los residuos de café^[132]. C. Setter y cols. (2019), reportan la presencia de grupos aromáticos entre ($856-700\text{ cm}^{-1}$).

K. Lou y col. (2016)^[127], reporta que la reducción de los grupos funcionales polares carbonilos, proveniente de las reacciones de deshidratación y despolimerización durante el proceso de pirólisis en la producción de biocarbón, causa un crecimiento de estructuras aromáticas y gráficas, esta característica superficial del carbón permite usar este material como un adsorbente de contaminante aromáticos.

La Tabla 3.6 muestra los grupos funcionales identificados con sus bandas de adsorción observadas en el espectro de los residuos de café pirolizados en este trabajo.

Tabla 3.6. Asignación de grupos funcionales detectados en el análisis FTIR al biocarbón.

Bandas de adsorción del biocarbón (cm ⁻¹)	Bandas de adsorción reportadas por la literatura (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Referencia
3664	3700-3100	Estiramiento N-H	[133]
3323	~3400-3280	Estiramiento de grupos hidroxilos (-OH)	[134]
2925	~2900	Estiramiento CH ₃ -	[135]
2855	2950-2850	Estiramiento alifático CH ₂ -	[136]
2332	2350	Estiramiento C=O	[137]
1590	1630-1600	Enlace C=O y vibraciones C=C	[135]
1437	1440	Vibración de anillo aromático C-C	[135]
1375	1375	Deformación alifática o flexión OH	[138]
1030	1110-1030	Estiramiento C-O-C	[139]
865	885	Estiramiento aromático C-H	[140]
740	750	Enlace C-H	[141]

3.5 Resultados de la titulación potenciométrica

Los resultados de la determinación de los sitios ácidos de la zeolita (H-mordenita), 0.7Hf/SBA15 y SBA-15 fueron obtenidas a partir de la titulación potenciométrica con n-butilamina. La máxima fuerza acida (MFA) para cada catalizador se determinó con base en la clasificación propuesta Gina Pechi y Ruby Cid (1985), Benhmin y col (2018).

Los resultados de acidez obtenidos se reportan en la Figura 3.11 y Tabla 3.7.

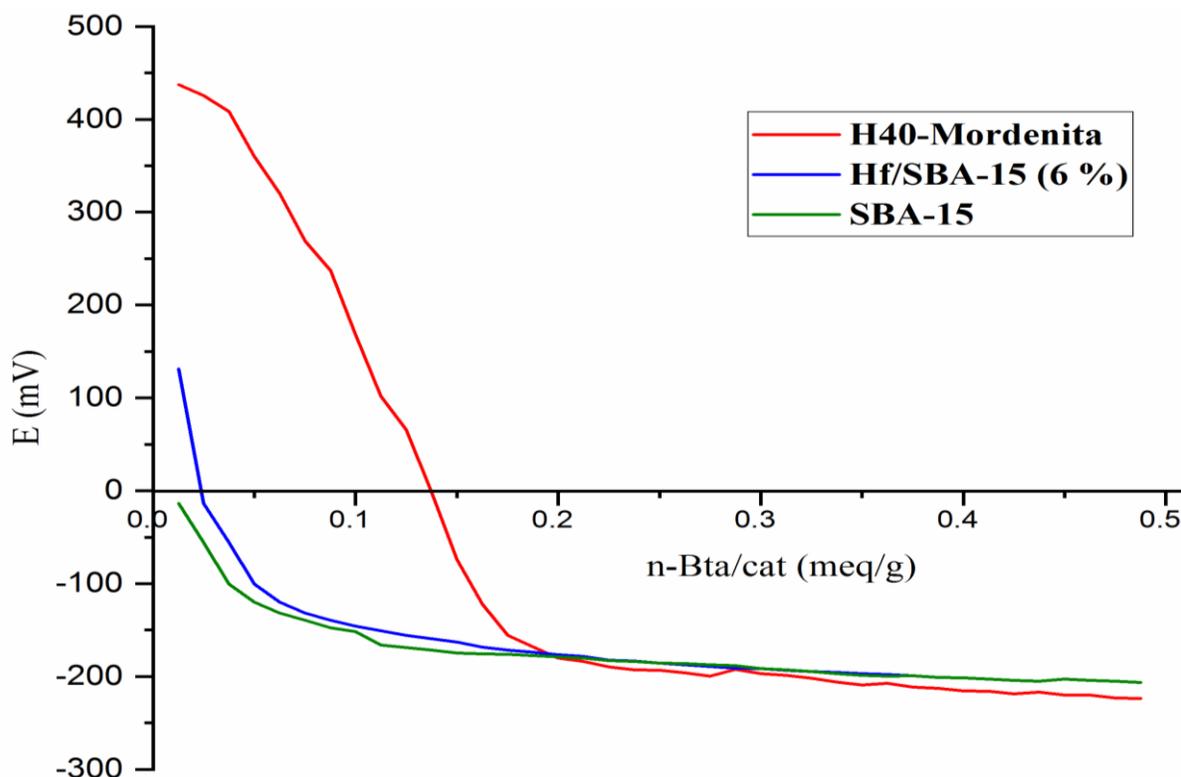


Figura 3.11. Titulación potenciométrica de los catalizadores ácidos empleados a la pirólisis catalítica.

Tabla 3.7. Resultados de titulación potenciométrica de los catalizadores evaluados para la pirólisis catalítica.

Muestra solida	Máxima Fuerza Acida (MFA)	Sitios ácidos
SBA-15	-13 mV	Débiles
Hf/SBA-15 (6 %)	110 mV	Muy Fuertes
H-Mordenita	437 mV	Muy fuertes

La MFA y el número de sitios ácidos es diferente para cada catalizador. La zeolita H-Mordenita presentó +437 mV como MFA en la titulación con n-Butilamina, lo cual de acuerdo a esta técnica identifica a sitios ácidos muy fuertes (García- Alamilla y col. 2016)^[142], en el caso del material Hf/SBA-15 (6 %) la MFA es de +110 mV, valor que determina que los sitios ácidos son fuertes aunque sin llegar a la fortaleza de los sitios ácidos que tiene la zeolita H-mordenita, por otra parte, el material SBA-15 muestra como MFA -13

mV lo cual indica sitios ácidos débiles lo cual coincide con lo reportado por Velasco Ocejo y col. (2018)^[143].

3.6 Resultados de la prueba de adsorción del biocarbón activado

3.6.1 Medición del pH

La medición del pH se realizó por 24 h manteniendo el sistema de adsorción en agitación constante, mediante un potenciómetro se midió un pH inicial del 5.3 antes de empezar el proceso de agitación al finalizar el proceso se observó una reducción del pH con un valor del 4.4 en la solución lo cual coincide con S Rattanapan y cols. (2017)^[144], el pH tiene un papel fundamental en la adsorción, especialmente en la carga superficial del adsorbente, la interacción electrostática, la formación de enlaces hidrogeno, el intercambio de electrones y las interacciones de dispersión π - π en la solución (E. Ghasemian y S. Sharafinia. 2016)^[145].

3.6.2 Capacidad de remoción de naranja de metilo en el biocarbón de los residuos de café

La medición de la capacidad de adsorción del biocarbón obtenido de la pirolización de los residuos del café se efectuó de acuerdo a lo reportado por I. Block y cols.^[146]. Previo a la medición, el carbón se activó con una solución de H_3PO_4 y HNO_3 . La prueba de adsorción se efectuó en un sistema Batch perfectamente agitado partiendo de una suspensión de 20 ppm del colorante Naranja de Metilo con 0.11 g de biocarbón tomando una única lectura a las 24 h. La medición se realizó en un equipo Uv-Vis Agilent Cary 60 a 465 nm. De acuerdo con la curva de calibración descrita en la sección 2.1.5 al calcular el porcentaje de remoción del naranja de metilo en este tiempo da como resultado 41.8 %.

Cristina del Pozo y cols (2021) en condiciones similares obtuvo una eficiencia de adsorción del 40 % de colorante naranja de metilo con un carbón activado proveniente de los residuos del café, los grupos funcionales presentes en la superficie del biocarbón tienen un papel importante en la adsorción del naranja de metilo dándose esta mediante interacciones electrostáticas, mecanismos de aceptor-donador de electrones y enlaces de carbón e hidrogeno presentes en el biocarbón (ver Figura 3.10)^[147].

La afinidad del carbón obtenidos de los residuos del café con el naranja de metilo puede explicarse mediante las interacciones π - π entre los anillos aromáticos del colorante y la estructura aromática del biocarbón. Las interacciones electrostáticas son propiciadas debido a los grupos cargados negativamente de los grupos carboxilatos del biocarbón con los grupos cargados del colorante (Figura 3.12).

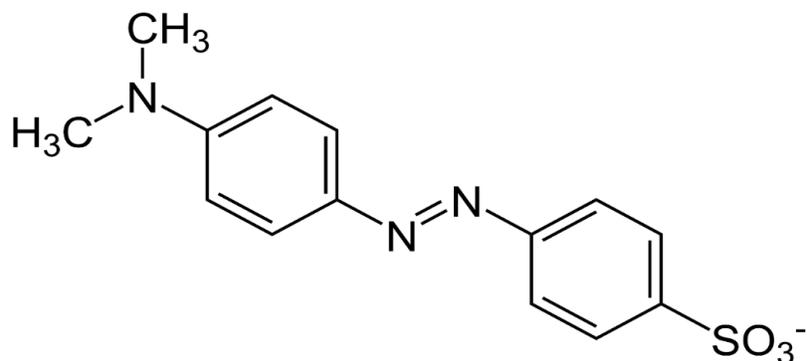


Figura 3.12. Estructura del colorante del naranja de metilo (Fuente Libre).

Las interacciones electrostáticas entre el grupo sulfónico cargado negativamente del naranja de metilo y los aniones del grupo carboxilato del biocarbón dan como resultado una fuerza de repulsión que favorece la remoción del colorante. Por otra parte, las interacciones aceptor-donador de electrones presentes entre los oxígenos carbonílicos del biocarbón actúan como donadores de electrones y el anillo aromático del naranja de metilo actúan como aceptores de electrones siendo estos los grupos funcionales responsables de la adsorción, esta observación se puede confirmar a partir del análisis FTIR efectuado al biocarbón (Figura 3.10) al observar la disminución de los grupos hidroxilos (OH⁻), alifáticos (CH-X) y grupos carbonílicos (C=O) por el incremento de las temperaturas de pirolisis que no son estables en los residuos del café, desarrollando la porosidad y área superficial por la formación simultánea de estructuras aromáticas facilitando la adsorción del colorante en el biocarbón.

3.6.3 Efecto del tiempo en la adsorción del naranja de metilo

La evaluación de la adsorción del colorante en el biocarbón fue realizada en seis horas para obtener la eficiencia de capacidad adsorción, cada medición fue realizada en intervalos de 1 h, en la Figura 3.13 se observa la curva de remoción de tiempo (h) con respecto al porcentaje

de adsorción de colorante de naranja de metilo utilizando la curva de calibración realizada en la etapa de previa de este estudio.

En la primera hora se observa un ligero porcentaje de remoción, el cambio comienza a partir de la primera al observar un gran aumento, sucesivamente comienza a incrementar la curva de remoción del colorante, desde la segunda hasta la cuarta hora se observa un comportamiento ligeramente estable, al terminar las pruebas de adsorción se llega a un porcentaje aproximado del 20 % de remoción de naranja de metilo equivalente a una concentración final de 16 ppm, esto se atribuye a la gran disponibilidad de una gran cantidad de sitios de adsorción activos que se ubican en la superficie así como en los poros internos de las partículas adsorbentes del biocarbón^[148].

Desde la cuarta hasta la sexta hora sigue disminuyendo hasta llegar al porcentaje de remoción obtenido, al aumentar el tiempo de contacto los sitios de adsorción se limitan en la superficie del biocarbón ya que estos mismos sitios son adsorbidos por el colorante^[149].

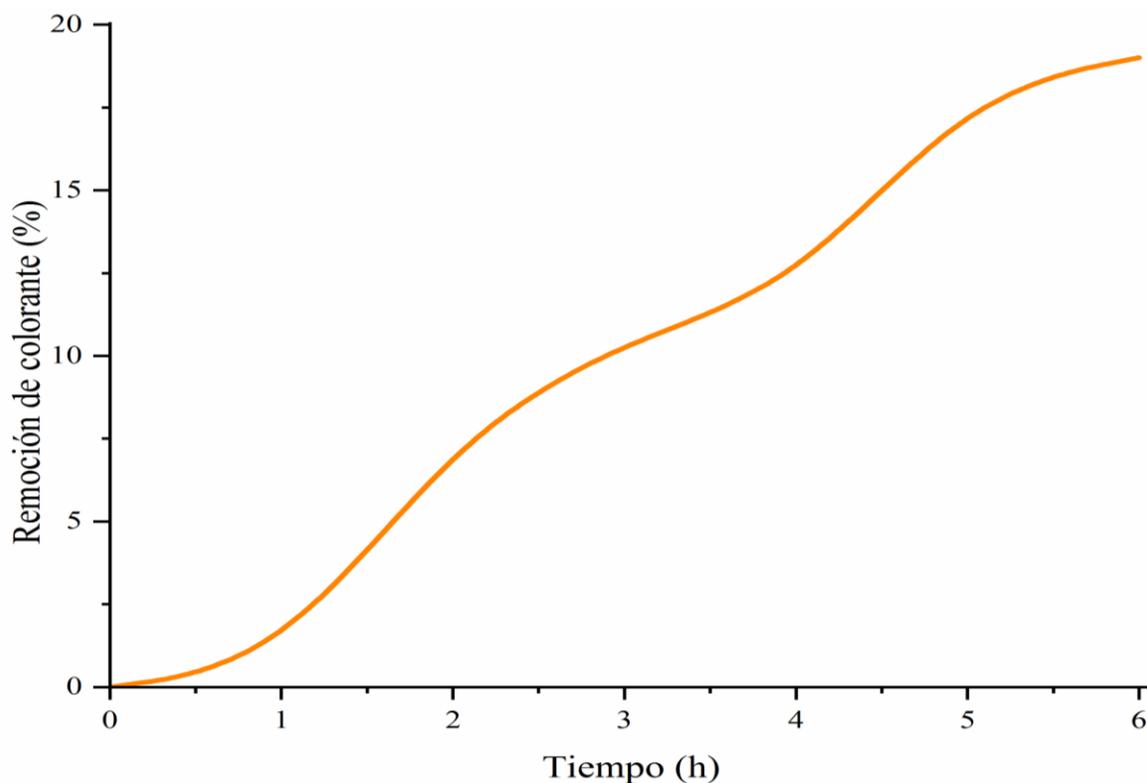


Figura 3.13. Curva de remoción del colorante (%) con respecto al tiempo (h).

3.7. Resultados de cromatografía de gases y espectrometría de masas (GC-MS)

3.7.1 Descripción del líquido de la pirólisis (bioaceite)

El bioaceite producido a partir de los residuos de café en 450 °C se separaron en dos fases (Figura 3.15); una fase llamada acuosa (Figura 3.15a) que posee la apariencia de un líquido poco viscoso y de alta transparencia, además de otra fase oleosa (Figura 3.15b) de apariencia muy oscura y con alta viscosidad (S. Yang y col. 2013)^[150], este fenómeno es debido a que la pirólisis genera grandes cantidades de agua durante la reacción, separando compuestos hidrofílicos e hidrofóbicos del líquido de la pirólisis^[151, 152].

Los componentes hidrofóbicos provienen principalmente de la degradación de la lignina^[153] mientras los componentes hidrofílicos provienen de la degradación de la hemicelulosa, celulosa y una pequeña parte de la lignina^[154]. El primer producto condensado fue formado a partir de un rango de temperatura de 385-395 °C, de esta forma al llegar a la temperatura de pirólisis (450 °C) y al terminar el proceso de reacción se obtiene el segundo condensado de fase más aceitosa.

A partir de este análisis se puede deducir que a diferentes temperaturas de condensación en la producción de bioaceite mediante la pirólisis tiende a la obtención de diferentes composiciones del biocombustible líquido, como se discute en la siguiente sección.

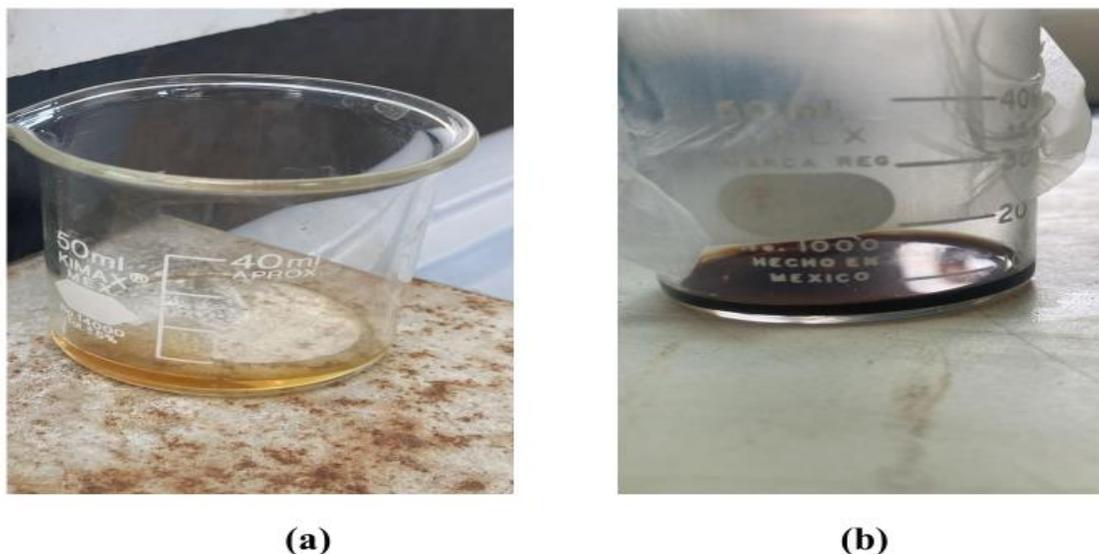


Figura 3.14. Fases del bioaceite obtenido de la pirólisis de los residuos del café: a) Fase acuosa. b) Fase oleosa.

3.7.2 Composición en el líquido de la pirólisis (bioaceite)

La composición química del bio-aceite fue determinada a partir de un análisis semi cualitativo y cuantitativo por GC-MS, se identificaron un total de 141 componentes probables en la fracción orgánica del bioaceite, en Figuras 3.15-3.21 se muestran algunos de los compuestos abundantes en el líquido producto de la pirólisis.

En la Figura 3.15 se muestra el cromatograma detectado del ácido butanoico, éster 2-propenílico, J. Bok y col. (2012)^[154], reportan que un alto porcentaje del bioaceite proveniente de los residuos de café corresponde a los ácidos carboxílicos como el ácido butanoico, éster 2-propenílico que fue el segundo compuesto que más tiempo de retención se necesitó durante el análisis, la señal más intensa fue vista en el min 43.

Con esto mismo se sustenta con lo reportado por S. Kelkar y cols. (2015)^[155], donde afirma que la pirólisis de los residuos de café posee la capacidad de producir contenidos altos de ácidos grasos de cadena larga al igual que esteres grasos cuando el reactor proporciona un tiempo de reacción bajo a los vapores, ya que si se dan tiempos de reacción altos podrían favorecer las reacciones de craqueo secundario y en la producción de moléculas más pequeñas tales como los compuestos carbonílicos e hidrocarburos alifáticos.

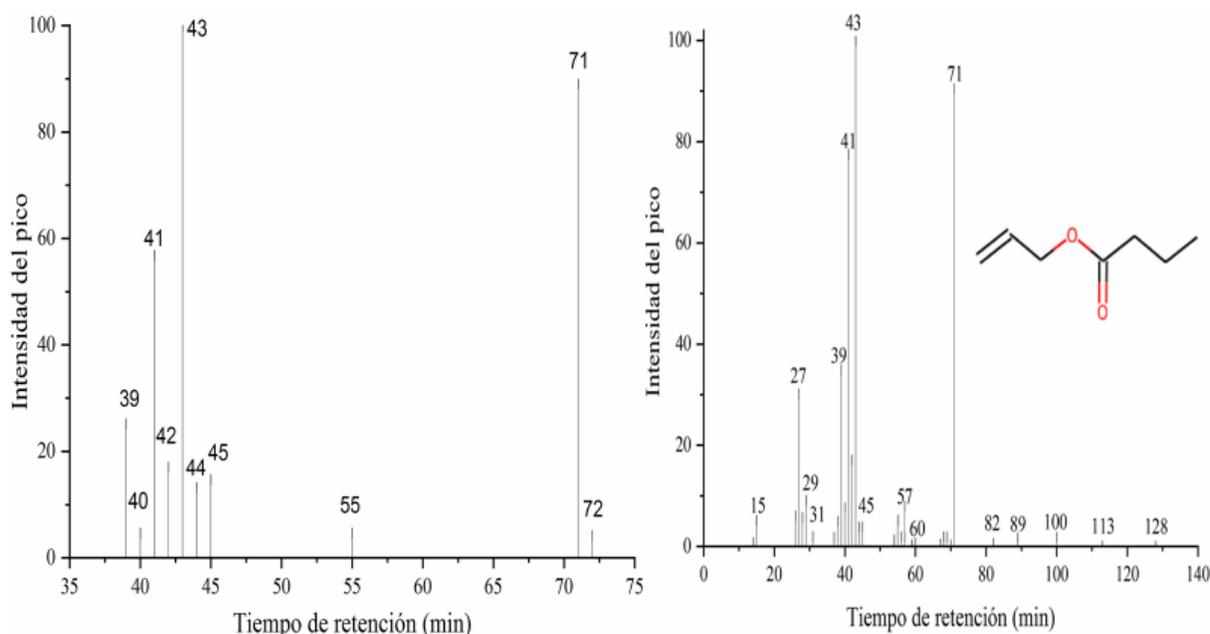


Figura 3.15. Ácido butanoico, éster 2-propenílico.

Entre las especies más abundantes identificadas en el análisis se encuentran la piridina, cetonas, ácidos carboxílicos y cafeína. El ácido acético (Figura 3.16) es uno de los principales compuestos encontrados en todas las muestras y se libera principalmente a 450 °C (E. Sermiyagina y col. 2021)^[156]. Su formación está relacionada con la ruptura de los grupos acetilo en las hemicelulosas^[157] y con el carbono acetilado en la cadena lateral de la lignina^[158].

En el cromatograma se llega a observar diferentes señales, pero las más significativas fueron vistas en los tiempos de retención del 43, 45 y 60 min dando como resultado la presencia del ácido acético en el bioaceite analizado.

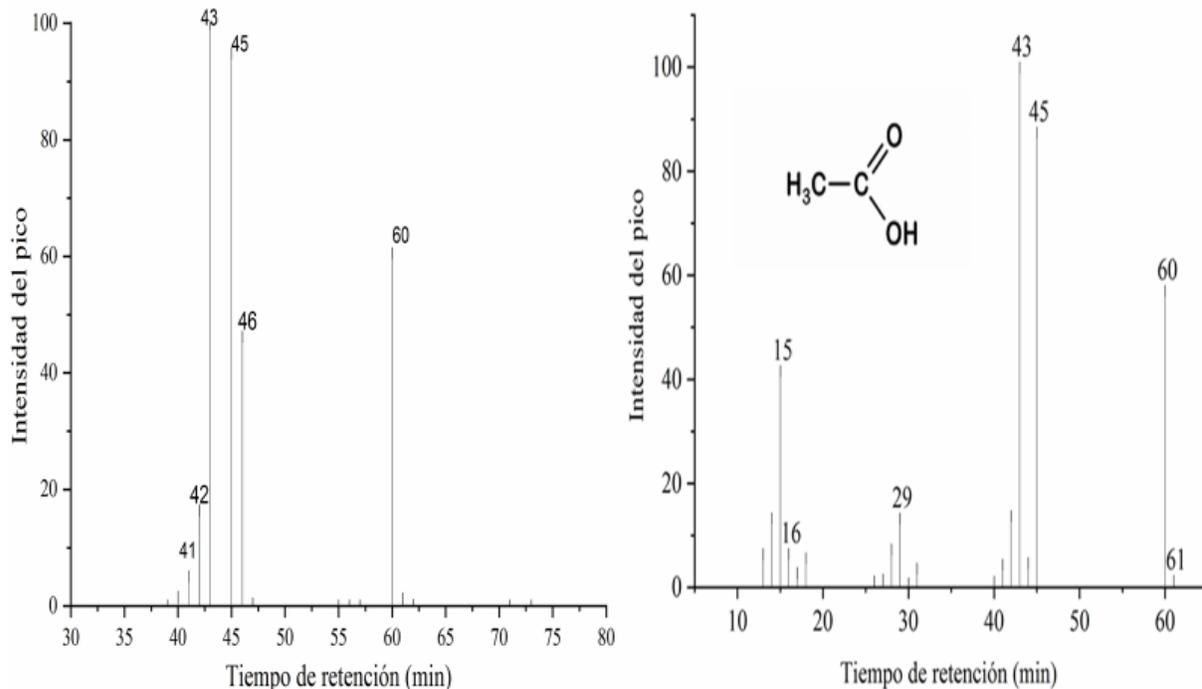


Figura 3.16. Ácido acético.

La alta liberación de cetonas observadas en los cromatogramas se puede explicar por la mayor cantidad de lípidos naturales (por ejemplo, de ácidos insaturados), que producen las cetonas mediante reacciones químicas autooxidativas, la Figura 3.17 muestra el cromatograma del 2-Propanona, 1-(acetiloxi)-, su identificación fue llevada a cabo durante 120 min de retención, donde el compuesto más abundante fue visto en el minuto 43, por otra parte en el cromatograma de (Figura 3.18) la butirolactona se necesitó menor tiempo de

retención pero se identificaron más señales aunque el compuesto con mayor concentración se identifico en un tiempo de 42 min confirmando la presencia del compuesto.

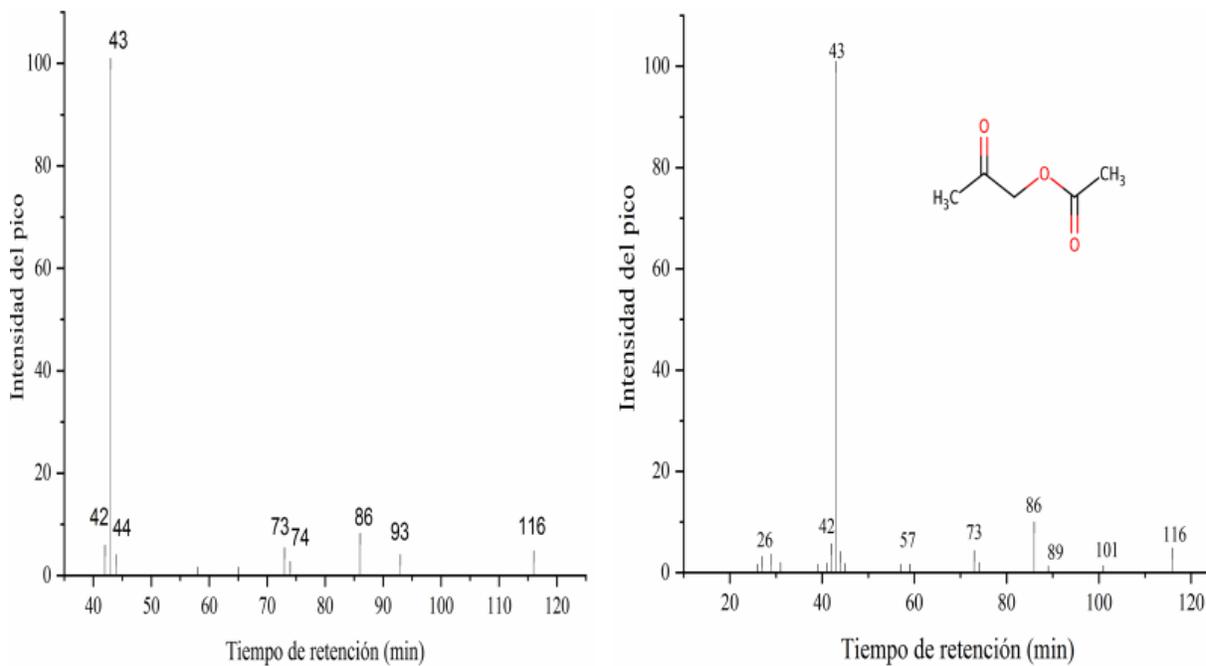


Figura 3.17. 2-Propanona, 1-(acetiloxi)-.

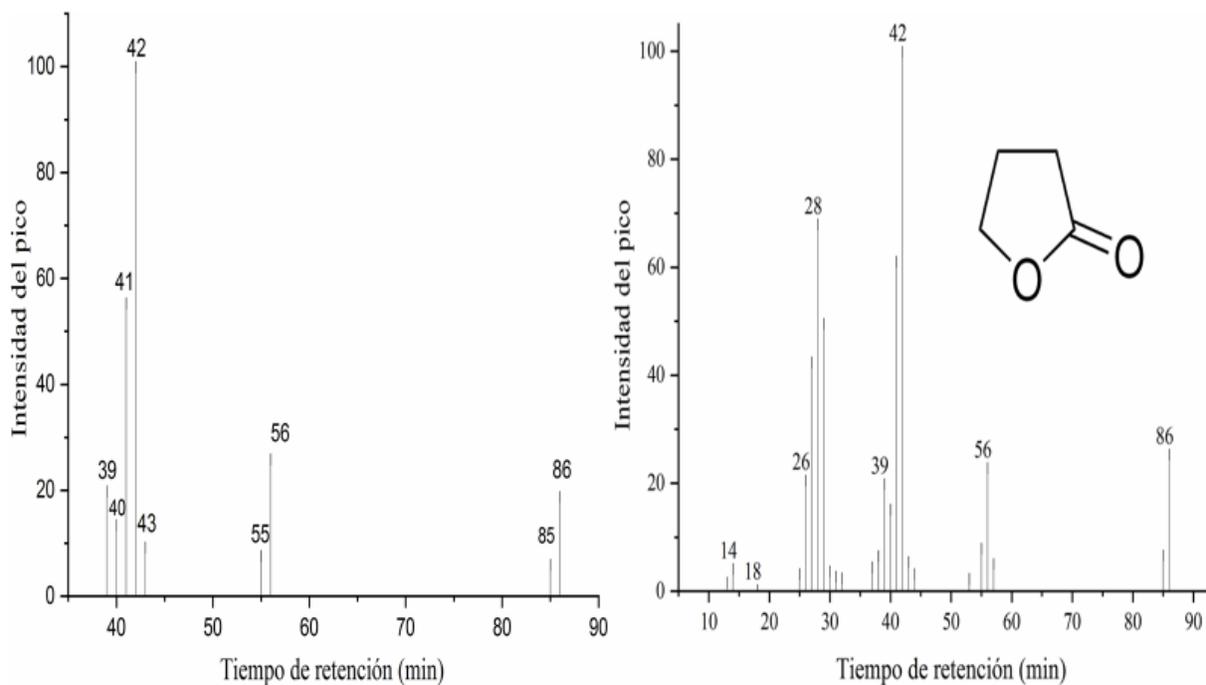


Figura 3.18. Butirolactona.

Las condiciones oxidativas conducen a la formación de alcoholes, aldehídos y derivados proteicos entre otros compuestos mediante descarboxilación desaminación, reducción y oxidación reducción de aminoácidos^[159]. El compuesto identificado siguiente fue el ciclopropilcarbinol utilizando un tiempo de 80 min, conforme a la distribución del bioaceite fueron identificados numerosas señales, pero la intensidad con mayor alcance fue lograda en 44 min, correspondiendo al ciclopropilcarbinol (Figura 3.19).

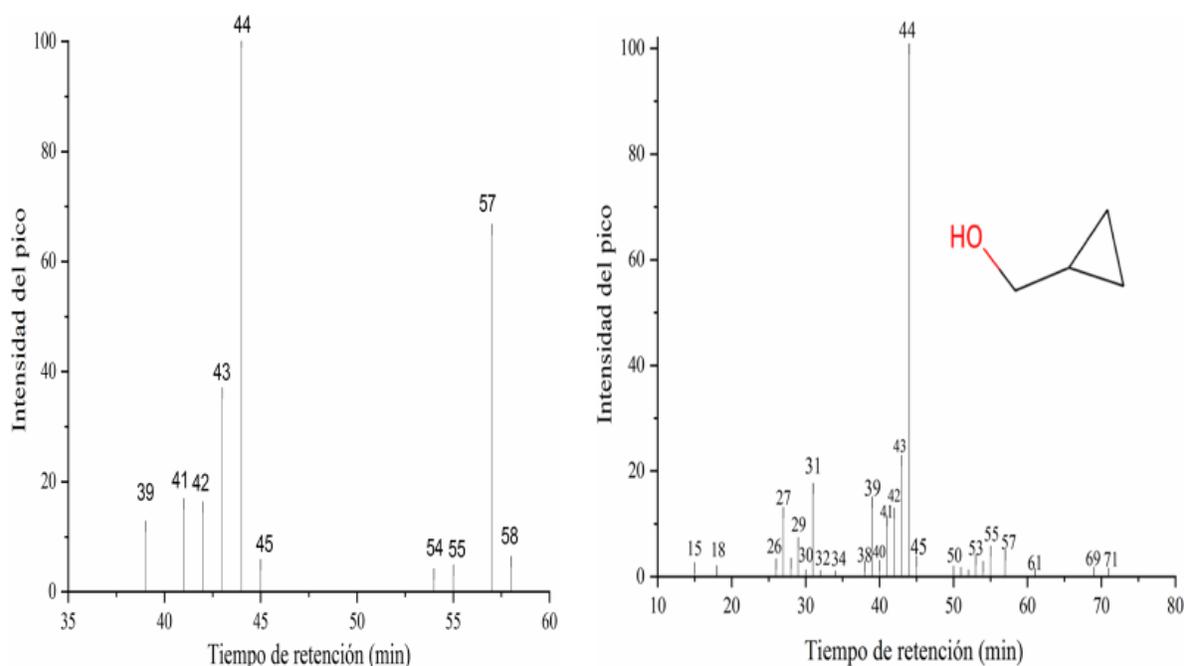


Figura 3.19. Ciclopropilcarbinol.

En condiciones inerte las pirazinas y piridinas se encuentran en cantidades significativas en los residuos del café. De acuerdo con Gloess y col. (2018)^[160], las pirazinas y piridinas se forman durante la etapa de la degradación debido a las reacciones de Maillard entre los aminoácidos y los azúcares reductores, y las piridinas contribuyen a las diferentes características organolépticas del café.

En el caso de la piridina (Figura 3.20), su identificación se llevo a cabo durante 90 min con la señal más intensa en 79 min, a comparación de la cafeína (Figura 3.21), el análisis se llevo a cabo durante 200 min, recabando muchos picos de bajas intensidades donde el pico con mas concentración se observo en un tiempo de 194 min representando la cafeína.

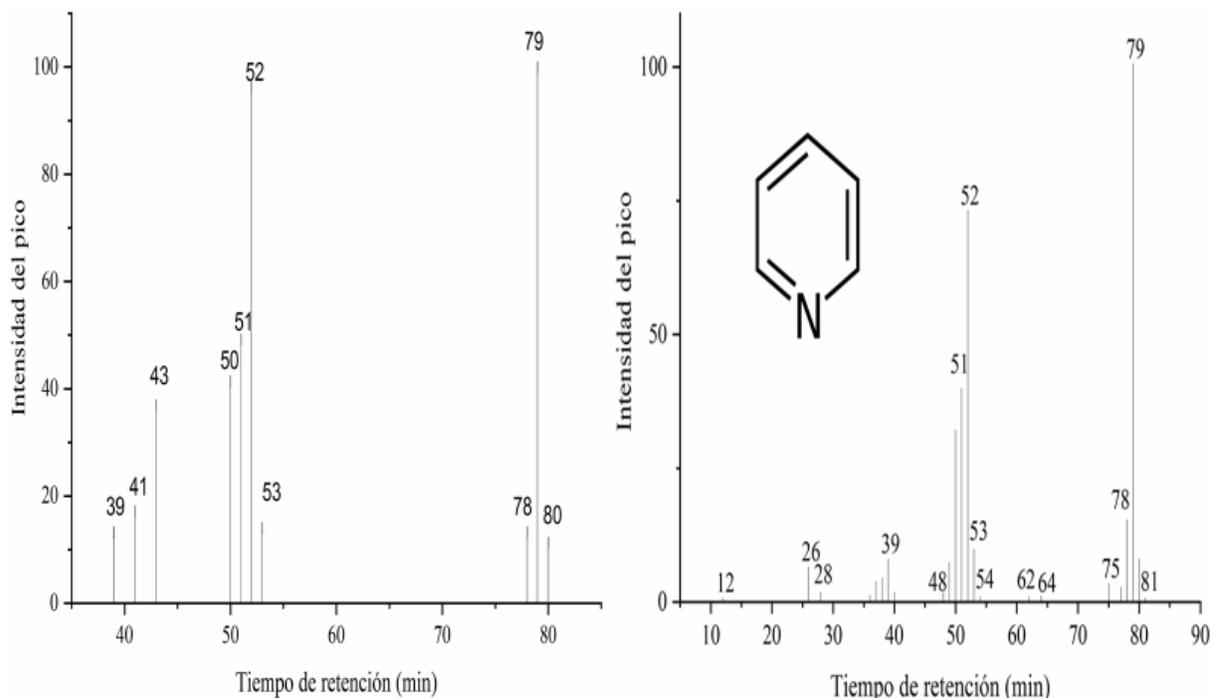


Figura 3.20. Piridina.

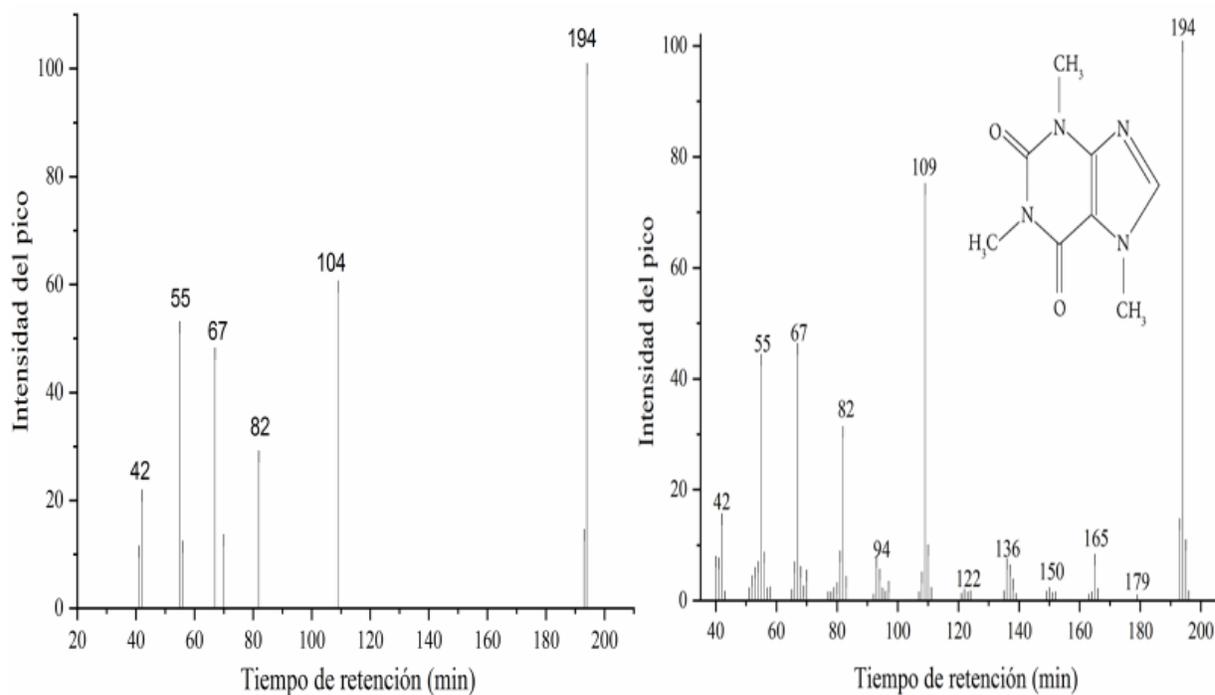


Figura 3.21. Cafeína.

3.8 Resultados de Análisis textural del carbón de pirolisis (BET)

El área superficial específica resultante de los residuos de café fue de 4 m²/g, mientras que en el biocarbón de la pirólisis a 450 °C, se obtuvo un resultado semejante al trabajo de S.H. Liu y col. (2018)^[161] con un aumento de 16 m²/g.

4. Conclusiones y recomendaciones de tesis

4.1 Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos de las pruebas de pirólisis y técnicas de caracterización realizadas en este trabajo de investigación se concluye lo siguiente:

El efecto de la temperatura en la pirólisis térmica influye parcialmente en el rendimiento a biocarbón, ya que se observa la mejor descomposición en 450 °C (72.69 %) en las pruebas realizadas para la determinación de la temperatura de pirólisis.

Los resultados del análisis termogravimétrico (TGA) nos bordaron una similitud con respecto a los rendimientos a biocarbón que se llegaron a obtener en las pruebas de pirólisis preliminares de los residuos del café, para así encontrar la temperatura ideal que se utilizó en las reacciones.

El catalizador con mayor acidez (H40-Mor) promovió el incremento del rendimiento a biogas (51.67 %) dando prioridad a la formación de productos aromáticos en la estructura del biocarbón, que a las reacciones de alquilación provocando menor rendimiento al bioproducto sólido (19.57 %).

Con el Hf/SBA-15 a pesar de su alto valor en sitios ácidos la selectividad se inclinó en la formación de compuestos alifáticos donde el rendimiento a biocarbón decrece desde un 30 a 22 %, así mismo en el bioaceite se ve favorecido con un aumento del 25 a 32.21 %.

El análisis proximal confirma el alto contenido de materias volátiles en los residuos de café indicando un severo potencial energético en producción de biocombustibles previo al entrar en operación en procesos termoquímicos como la pirólisis térmica y termocatalítica.

La estructura aromática del biocarbón facilita la adsorción con el naranja de metilo por las interacciones π - π existentes con el anillo aromático del colorante, llegando a alcanzar una remoción del 41 % en 24 h.

La composición del bioaceite viene constituido principalmente de cetonas, ácidos carboxílicos, piridinas y cafeína, de acuerdo a las señales presentadas en el cromatograma realizado en el análisis GC-MS.

4.2 Recomendaciones

Lo interesante de este proyecto puede atribuir al estudio de las capacidades de producción energética de materiales orgánicos residuales como en este caso el café, yo aconsejaría implementar una buena ubicación del sistema de reacción, mejorar la infraestructura con un reactor de cuarzo resistente a altas temperaturas para así al final colocar un condensador de manera totalmente vertical debido a que la recolección de los bioproductos líquidos suele ser muy complicado, es importante tener en cuenta que una vez terminado el proceso de reacción, se debe calentar el sistema de enfriamiento para que el bioaceite por efecto de la gravedad pueda fluir hasta el contenedor de recolección.

Otra propuesta es realizar un análisis elemental a diferentes biomásas con las que vayan a trabajar para calcular su potencial energético y comparar con diferentes materias primas, para expandir el panorama y ver si su poder calorífico influye en la producción de biocombustibles.

Si se pretende trabajar con la pirólisis termocatalítica sería innovador implementar nuevos materiales catalíticos con diferentes niveles de sitios ácidos, y probar la capacidad de adsorción de los biocarbones de pirólisis termocatalítica con diferentes colorantes a diferentes concentraciones para realizar isotermas de adsorción.

Bibliografía

1. Valdivia, G. G., & Chacón, S. (2008). La crisis del Petróleo en México. Foro Consultivo Científico y Tecnológico. Primera edición.
2. Durán Gómez, J. A. (2011). Caracterización química y estudio del proceso de gasificación y pirólisis de la pulpa de café. repositorio.uniandes.edu.co
3. Klug, M. (2012). Pirólisis, un proceso para derretir la biomasa. *Revista de Química*, 26(1-2), 37-40.
4. Fernández, J. (2003). Energía de la biomasa. *Energías renovables para el desarrollo. Thomson-Paraninfo*, 2-20.
5. Guerrero Baray, Del Rosario M., Flores Porras, Damián Aarón, Esteves Hoffman, Eugenia Hazel, Domínguez Manjarrez, Baudel Carlos. (2019). Tratamiento de la biomasa lignocelulósica mediante la pirolisis lenta y a baja temperatura para la producción de biocombustibles. *Revista de Energías Renovables*, 3, 1-9.
6. Callejas, E. S., & Quezada, V. G. (2009). Los biocombustibles. *El cotidiano*, (157), 75-82.
7. Sebastián Nogués, F., García-Galindo, D., & Rezeau, A. (2017). *Energía de la biomasa I (Energías renovables) (1.)*. Zaragoza: Prensas de la Universidad de Zaragoza.
8. Fernández Salgado, J. M. (2010). *Guía completa de la biomasa y los biocombustibles* (No. 333.9539 F363g). Madrid, ES: AMV Ed., 2010.
9. Sjostrom, E., (1993), *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*. Academic Press: San Diego, 13–17.
10. Kaihara, M., Takahashi, T., Akazawa, T., Sato, T., Takahashi, S., 2002. Application of near infrared spectroscopy to rapid analysis of coal. *Spectroscopy Letters* 35 (3), 369–376.
11. Cortes. P. J (NA). Carbón obtenido del carbón. [FactoriaDocumentosPDF](#).
12. Peña, S. (2016). La biomasa, importancia, características y formas de preparación. UPDM. <https://www.researchgate.net/publication/310697694>

13. Mejdí Jeguirim, Lionel Limousy & Eric Fossard (2016) Characterization of coffee residues pellets and their performance in a residential combustor, *International Journal of Green Energy*, 13:6, 608-615, DOI: 10.1080/15435075.2014.888664
14. Demirbaş, A.; Demirbaş, A.H. Estimating the calorific values of lignocellulosic fuels. *Energy Explor. Exploit.* 2004, 22, 135–143.
15. Martinez, C. L. M., Saari, J., Melo, Y., Cardoso, M., de Almeida, G. M., & Vakkilainen, E. (2021). Evaluation of thermochemical routes for the valorization of solid coffee residues to produce biofuels: A Brazilian case. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 137, 110585.
16. Lee Y, Eum P-R-B, Ryu C, Park Y-K, Jung J-H, Hyun S. Characteristics of biochar produced from slow pyrolysis of Geodae-Uksae 1. *Bioresour Technol* 2013;130:345–50. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.012>.
17. Saeed, S., Shafeeq, A., Raza, W., Ijaz, A., & Saeed, S. (2020). Effect of regenerated ionic liquid pretreatment on the thermogravimetric analysis of spent coffee ground. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 1-13.
18. Tangmankongworakoon, N. (2019). An approach to produce biochar from coffee residue for fuel and soil amendment purpose. *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture*, 8, 37-44.
19. Melgar A, P´erez JF, Laget H, Horillo A. Thermochemical equilibrium modelling of a gasifying process. *Energy Convers Manag* 2007;48:59–67.
20. Setter, C., Silva, F. T. M., Assis, M. R., Ataíde, C. H., Trugilho, P. F., & Oliveira, T. J. P. (2020). Slow pyrolysis of coffee husk briquettes: Characterization of the solid and liquid fractions. *Fuel*, 261, 116420
21. Fernández-Ferreras, J.; Llano, T.; Kochaniec, M.K.; Coz, A. (2023) Slow Pyrolysis of Specialty Coffee Residues towards the Circular Economy in Rural Areas. *Energies* 16, 2300. <https://doi.org/10.3390/en16052300>
22. Cuiping L, Chuangzhi W, Yanyongjie Haitao H. Chemical elemental characteristics of biomass fuels in China. *Biomass Bioenergy* 2004;27:119–30. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2004.01.002>.

23. Martinez, C. L. M., Rocha, E. P. A., Carneiro, A. D. C. O., Gomes, F. J. B., Batalha, L. A. R., Vakkilainen, E., & Cardoso, M. (2019). Characterization of residual biomasses from the coffee production chain and assessment the potential for energy purposes. *Biomass and Bioenergy*, *120*, 68-76.
24. Manals-Cutiño, E. M., Salas-Tort, D., & Penedo-Medina, M. (2018). Caracterización de la biomasa vegetal cascarilla de café. *Tecnología Química*, *38*(1), 169-181.
25. Zinla, D., Gbaha, P., Koffi, P. M. E., & Koua, B. K. (2021). Characterization of rice, coffee and cocoa crops residues as fuel of thermal power plant in Côte d'Ivoire. *Fuel*, *283*, 119250.
26. Cerdá Emilio. (2012). Energía obtenida a partir de la biomasa. Cuadernillos económicos ICE, 1, 25.
27. Horne PA, Williams PT. Influence of temperature on the products from the flash pyrolysis of biomass. *Fuel* 1996;75:1051–9.
28. Rodrigues TO, Rousset PLA. Effects of torrefaction on energy properties of Eucalyptus grandis wood. *Cerne* 2009;15:449–52.
29. Nabais, J. V., P. Carrott, M. M. L. Ribeiro Carrott, V. Luz, and A. L. Ortiz. (2008). Influence of preparation conditions in the textural and chemical properties of activated carbons from a novel biomass precursor: the coffee endocarp. *Bioresource Technology* 99:7224–7.
30. Mussatto, S. I., E. M. S. Machado, S. Martins, and A. Teixeira. (2011). Production, Composition, and Application of Coffee and Its Industrial Residues. *Fuel Processing Technology* 4:661–672.
31. Elmously, M., Jäger, N., Apfelbacher, A., Daschner, R., & Hornung, A. (2019). Thermo-Catalytic Reforming of spent coffee grounds. *Bioresources and Bioprocessing*, *6*(1), 1-12.
32. Feng, P., Li, J., Wang, H., & Xu, Z. (2020). Biomass-based activated carbon and activators: preparation of activated carbon from corncob by chemical activation with biomass pyrolysis liquids. *ACS omega*, *5*(37), 24064-24072.
33. Zaman, C. Z., Pal, K., Yehye, W. A., Sagadevan, S., Shah, S. T., Adebisi, G. A., ... & Johan, R. B. (2017). Pyrolysis: a sustainable way to generate energy from waste. *Pyrolysis*, *1*, 3-36.

34. C. del Pozo, J. Bartrolí, N. Puy, E. F`abregas. (2018). Separation of value-added chemical groups from bio-oil of olive mill waste, *Ind. Crop. Prod.* 125, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.08.062>.
35. Klose Wolfgang. (2008). Pirolisis de Biomasa. Kassel University, 1, 11.
36. Bridgwater AV, Meier D, Radlein D. An overview of fast pyrolysis of biomass.(1999). *Organic Geochemistry*; 30:1479-1493.
37. Bridgwater, A.V. (2003). Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal* 91. 87–102.
38. Lesme, R. (2010). PIRÓLISIS DE BIOMASA. EXPERIENCIAS Y APLICACIONES. CEEFE.[http://www.cengican.org/Portal/SubOtrasAreas/Cogeneracion/Presentaciones/PirolisisBiomasa. Pdf](http://www.cengican.org/Portal/SubOtrasAreas/Cogeneracion/Presentaciones/PirolisisBiomasa.Pdf).
39. Mohan, D., Pittman Jr, C. U., & Steele, P. H. (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy & fuels*, 20(3), 848-889.
40. Bedmutha, R., Booker, C.J., Ferrante, L., Briens, C., Berruti, F., Yeung, K.K.-C., Scott, I., Conn, K., 2011. Insecticidal and bactericidal characteristics of the bio-oil from the fast pyrolysis of coffee grounds. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 90, 224–231. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.12.011>.
41. Vardon, D.R., Moser, B.R., Zheng, W., Witkin, K., Evangelista, R.L., Strathmann, T.J., Rajagopalan, K., Sharma, B.K., (2013). Complete utilization of spent coffee grounds to produce biodiesel, bio-oil, and biochar. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 1, 1286–1294. <https://doi.org/10.1021/sc400145w>.
42. Milian-Luperón, L., Hernández-Rodríguez, M., Falcón-Hernández, J., & Otero-Calvis, A. (2020). Obtención de bioproductos por pirólisis lenta de cascarillas de café y cacao para su posible uso como fuentes de energía y fertilizantes/Obtaining bioproducts by slow pyrolysis of coffee and cocoa husks as suitable candidates for being used as soil amendment and source of energy. *Revista Colombiana de Química*, 49(2), 23.
43. Tsai, W. T., Liu, S. C., & Hsieh, C. H. (2012). Preparation and fuel properties of biochars from the pyrolysis of exhausted coffee residue. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 93, 63-67.

44. Castro Brian, Rodríguez John. (2021). Evaluación del proceso de pirólisis con residuos de maíz y coco en atmósfera de CO₂. *Avances en ciencia e ingeniería*, 1, 46.
45. Inayat, A., Rocha-Meneses, L., Said, Z., Ghenai, C., Ahmad, F. F., Al-Ali, A. M., ... & Abdallah, N. (2022). Activated Carbon Production from Coffee Waste via Slow Pyrolysis Using a Fixed Bed Reactor. *Environmental and Climate Technologies*, 26(1), 720-729.
46. Setter, C., Borges, F. A., Cardoso, C. R., Mendes, R. F., & Oliveira, T. J. P. (2020). Energy quality of pellets produced from coffee residue: Characterization of the products obtained via slow pyrolysis. *Industrial Crops and Products*, 154, 112731.
47. Miandad, R., Barakat, M. A., Aburizaiza, A. S., Rehan, M., & Nizami, A. S. (2016). Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review. *Process Safety and Environmental Protection*, 102, 822-838.
48. Venderbosch, R. H. (2015). A critical view on catalytic pyrolysis of biomass. *ChemSusChem*, 8(8), 1306-1316.
49. Kan, T., Strezov, V., Evans, T., He, J., Kumar, R., & Lu, Q. (2020). Catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass: A review of variations in process factors and system structure. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 134, 110305.
50. Wang, L., Lei, H., Bu, Q., Ren, S., Wei, Y., Zhu, L., ... & Tang, J. (2014). Aromatic hydrocarbons production from ex situ catalysis of pyrolysis vapor over Zinc modified ZSM-5 in a packed-bed catalysis coupled with microwave pyrolysis reactor. *Fuel*, 129, 78-85.
51. Wang, L., Lei, H., Lee, J., Chen, S., Tang, J., & Ahring, B. (2013). Aromatic hydrocarbons production from packed-bed catalysis coupled with microwave pyrolysis of Douglas fir sawdust pellets. *RSC advances*, 3(34), 14609-14615.
52. Mortensen, P. M., Grunwaldt, J. D., Jensen, P. A., Knudsen, K. G., & Jensen, A. D. (2011). A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Applied Catalysis A: General*, 407(1-2), 1-19.

53. Park, H. J., Jeon, J. K., Suh, D. J., Suh, Y. W., Heo, H. S., & Park, Y. K. (2011). Catalytic vapor cracking for improvement of bio-oil quality. *Catalysis surveys from Asia*, 15, 161-180.
54. Corma, A., Huber, G. W., Sauvanaud, L., & O'connor, P. (2007). Processing biomass-derived oxygenates in the oil refinery: Catalytic cracking (FCC) reaction pathways and role of catalyst. *Journal of Catalysis*, 247(2), 307-327.
55. Gao Ningb, Quan Cui, Eller Zoltán. (2020). Thermo-cathalytic pyrolysis of wastes using biometal-modified ZSM-5 catalyst: investigation of the reaction kinetic parameters. *International Journal of Energy Research*, 1, 8699-8707.
56. Rijo, B., Dias, A. P. S., Ramos, M., de Jesus, N., & Puna, J. (2021). Catalyzed pyrolysis of coffee and tea wastes. *Energy*, 235, 121252.
57. Jalalabadi T, Drewery M, Tremain P, Wilkinson J, Moghtaderi B, Allen J. The impact of carbonate salts on char formation and gas evolution during the slow pyrolysis of biomass, cellulose, and lignin. *Sustain Energy Fuels* 2020;4: 5987e6003. <https://doi.org/10.1039/d0se01031f>.
58. Cho, D. W., Kwon, E. E., Kwon, G., Zhang, S., Lee, S. R., & Song, H. (2017). Co-pyrolysis of paper mill sludge and spend coffee ground using CO₂ as reaction medium. *Journal of CO₂ Utilization*, 21, 572-579.
59. Cho, D. W., Park, J., Kwon, G., Lee, J., Yim, G. J., Jung, W., & Cheong, Y. W. (2020). Zirconia-Assisted pyrolysis of coffee waste in CO₂ environment for the Simultaneous production of fuel gas and composite adsorbent. *Journal of hazardous materials*, 386, 121989.
60. Carriazo, J. G., Saavedra, M. J., & Molina, M. F. (2010). Propiedades adsortivas de un carbón activado y determinación de la ecuación de Langmuir empleando materiales de bajo costo. *Educación química*, 21(3), 224-229.
61. Caturla, F., Molina-Sabio, M., & Rodriguez-Reinoso, F. (1991). Preparation of activated carbon by chemical activation with ZnCl₂. *Carbon*, 29(7), 999-1007.
62. Tzvetkov, G.; Mihaylova, S.; Stoitchkova, k.; Tzvetkov, P.; Spassov, T. 2016. Mechanochemical and chemical activation of lignocellulosic material to prepare

- powdered activated carbons for adsorption applications. *Powder Technology*. 299:41 - 50. doi: doi.org/10.1016/j.powtec.2016.05.033.
63. M. Kobya, E. Demirbas, E. Senturk, M. Ince, Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone, *Bioresour. Technol.* 96 (2005) 1518–1521.
64. Primera, O.; Colpas, F.; Meza, E.; Fernández, R. 2011. Carbones activados a partir de bagazo de caña de azúcar y zuro de maíz para la adsorción de cadmio y plomo. *Rev Acad Colomb Cienc.* 25(136):387 – 396.
65. del Pozo, C., Rego, F., Yang, Y., Puy, N., Bartrolí, J., Fàbregas, E., & Bridgwater, A. V. (2021). Converting coffee silverskin to value-added products by a slow pyrolysis-based biorefinery process. *Fuel Processing Technology*, 214, 106708.
66. Godínez-Adame, D. M., Díaz-Hernández, J. A., Álvarez-Jacinto, L. E., Ortiz-García, L. I., Cahum-Chan, E. G., Canul-Petul, S. M., & Borbolla-Vázquez, J. (2019). Activated Carbon Obtained from Coffee and Orange Wastes. *Journal of Sustainable Development*, 12(4), 140-146.
67. García, V.; Moreno, J. C. 2007. Caracterización superficial en fase gas y líquida de carbones activados. *Revista de Ingeniería*. 27:1 - 16.
68. Palmira, V.; Cauca, V. 2007. Caracterización morfológica del carbonizado de carbones pulverizados : estado del arte. *Revista Facultad de Ingeniería*. (41):84 – 97.
69. Amaringo, A.; Hormaza, A. 2013. Determinación del punto de carga cero y punto isoeléctrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental*. 4(2):27 - 36.
70. Castrillón, M.; Giraldo, L.; Moreno, J. 2012. Carbones activados obtenidos a partir de residuos de llantas con diferente tamaño de partícula. *Afinidad LXIX*. (45):266 - 271.
71. Stylianou, M., Christou, A., Dalias, P., Polycarpou, P., Michael, C., Agapiou, A., ... & Fatta-Kassinou, D. (2020). Physicochemical and structural characterization of biochar derived from the pyrolysis of biosolids, cattle manure and spent coffee grounds. *Journal of the Energy Institute*, 93(5), 2063-2073.
72. Reffas, A., Bernardet, V., David, B., Reinert, L., Lehocine, M. B., Dubois, M., ... & Duclaux, L. (2010). Carbons prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation:

- Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL. *Journal of hazardous materials*, 175(1-3), 779-788.
73. ASTM. Designation: D 3173 Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke. . Annual Book of Standards. PA: ASTM. USA 2017.
 74. ASTM. Designation: D 3174 Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal. Annual Book of Standards. PA: ASTM. USA 2012.
 75. ASTM. Designation: D 3175 Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke. Annual Book of Standards. PA: ASTM. USA 2017.
 76. ASTM. Designation: D 3172. Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke. Annual Book of Standards. PA: ASTM. USA 2013.
 77. D. A. Skoog, F. J. Holler y S. R. Crouch,(2008). "Principios de Análisis Instrumental", Sexta ed., México, D.F.: CENAGE Learning.
 78. Cid R, Pecchi G (1985) Potentiometric method for determining the number and relative strength of acid sites in colored catalysis. *Applied catalysis*, 14: 15-21.
 79. Pizzio LR (2006) Synthesis and characterization of trifluoromethanesulfonic acid supported on mesoporous titania. *Materials Letters*, 60:3931-3935.
 80. Benhmid, A., Edbey, K., Bukhzam, A., Alhowari, H., Mekhemer, G. A. H., & Zaki, M. I. (2018). Surface acidity of the supported molybdenum oxide catalysts probed by potentiometric titration of n-butylamine. *International Research Journal of Pure & Applied Chemistry*, 16, 1-7.
 81. Satterfield, C. N. (1991). *Heterogeneous catalysis in industrial practice*.
 82. Niemantsverdriet, J.W. (2000). *Spectroscopy in Catalysis*, 3ra ed.
 83. Djilani, C., Zaghoudi, R., Modarressi, A., Rogalski, M., Djazi, F., & Lallam, A. (2012). Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. *Chemical Engineering Journal*, 189, 203-212.
 84. Ricaldi Sarapura, J., & Martínez Martínez, A. (2014). Cromatografía de gases–espectrometría de masas de compuestos fitobioactivos del aceite esencial de Satureja incana. *Apuntes De Ciencia & Sociedad*, 4(2). <https://doi.org/10.18259/acs.2014033>

85. Fischer, A., Du, S., Valla, J. A., & Bollas, G. M. (2015). The effect of temperature, heating rate, and ZSM-5 catalyst on the product selectivity of the fast pyrolysis of spent coffee grounds. *RSC Advances*, 5(37), 29252-29261.
86. Imran A, Bramer EA, Seshan K, Brem G (2018) An overview of catalysts in biomass pyrolysis for production of biofuels. *Biofuel Research Journal* 5: 872–885. Available: [http:// dx.doi.org/10.18331/BRJ2018.5.4.2](http://dx.doi.org/10.18331/BRJ2018.5.4.2)
87. Iliopoulou EF, Triantafyllidis KS, Lappas AA. (2019). Overview of catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors toward the production of fuels and high-value chemicals. *Wires Energy Environ*;8:e322.
88. Batista Júnior, R., Silvério, B. C., Soares, R. R., Xavier, T. P., Lira, T. S., & Santos, K. G. (2023). Response surface methodology applied to spent coffee residue pyrolysis: Effect of temperature and heating rate on product yield and product characterization. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 13(5), 3555-3568.
89. E.R.K. Fernandes, C. Marangoni, O. Souza, N. Sellin, (2013) Thermochemical characterization of banana leaves as a potential energy source, *Energy Convers. Manag.* 75 603–608.
90. Xu, G., Murakami, T., Suda, T., Matsuzawa, Y., & Tani, H. (2006). Gasification of coffee grounds in dual fluidized bed: Performance evaluation and parametric investigation. *Energy & fuels*, 20(6), 2695-2704.
91. Demirbaş, A. (2003). Relationships between lignin contents and fixed carbon contents of biomass samples. *Energy Conversion and Management*, 44(9), 1481-1486.
92. Limousy, L., Jeguirim, M., & Labaki, M. (2017). Energy applications of coffee processing by-products. In *Handbook of coffee processing by-products* (pp. 323-367). Academic Press.
93. Mendoza Martinez CL, Alves Rocha EP, Oliveira Carneiro ADC, Borges Gomes FJ, Ribas Batalha LA, Vakkilainen E, Cardoso M. (2018). Characterization of residual biomasses from the coffee production chain and assessment the potential for energy purposes. *Biomass Bioenergy*; 120: 68–76.

94. Li, X., Strezov, V., & Kan, T. (2014). Energy recovery potential analysis of spent coffee grounds pyrolysis products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *110*, 79-87.
95. Gascó, G., Paz-Ferreiro, J., Álvarez, M. L., Saa, A., & Méndez, A. (2018). Biochars and hydrochars prepared by pyrolysis and hydrothermal carbonisation of pig manure. *Waste management*, *79*, 395-403.
96. Kanaujia, P. K., Sharma, Y. K., Garg, M. O., Tripathi, D., & Singh, R. (2014). Review of analytical strategies in the production and upgrading of bio-oils derived from lignocellulosic biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *105*, 55-74.
97. Buyukada, M. (2016). Modeling of decolorization of synthetic reactive dyestuff solutions with response surface methodology by a rapid and efficient process of ultrasound-assisted ozone oxidation. *Desalination and water treatment*, *57*(32), 14973-14985.
98. Ribeiro, J. M. C., Godina, R., Matias, J. C. D. O., & Nunes, L. J. R. (2018). Future perspectives of biomass torrefaction: Review of the current state-of-the-art and research development. *Sustainability*, *10*(7), 2323.
99. Plaza, M. G., González, A. S., Pevida, C., Pis, J. J., & Rubiera, F. (2012). Valorisation of spent coffee grounds as CO₂ adsorbents for postcombustion capture applications. *Applied Energy*, *99*, 272-279.
100. Mukherjee, A., Borugadda, V. B., Dynes, J. J., Niu, C., & Dalai, A. K. (2021). Carbon dioxide capture from flue gas in biochar produced from spent coffee grounds: Effect of surface chemistry and porous structure. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *9*(5), 106049.
101. Ben Abdallah, A., Ben Hassen Trabelsi, A., Navarro, M. V., Veses, A., García, T., & Mihoubi, D. (2023). Pyrolysis of tea and coffee wastes: effect of physicochemical properties on kinetic and thermodynamic characteristics. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *148*(6), 2501-2515.
102. Kaur R, Gera P, Jha MK, Bhaskar T. (2018). Pyrolysis kinetics and thermodynamic parameters of castor (*Ricinus communis*) residue using thermogravimetric analysis. *Biores Technol*;250:422–8.

103. R.S.S. Pugalendhi, P.S.N.O. Gopal. (2017). Characteristic study on biochar production from biological substrates by slow pyrolysis for carbon sequestration, *Int. J. Curr. Microbiol. Appl. Sci.* 6 314–323, <https://doi.org/10.20546/ijcmas.2017.604.034>.
104. Fischer, A., Du, S., Valla, J. A., & Bollas, G. M. (2015). The effect of temperature, heating rate, and ZSM-5 catalyst on the product selectivity of the fast pyrolysis of spent coffee grounds. *RSC Advances*, 5(37), 29252-29261.
105. Bedmutha R, Bookera CJ, Ferrante L, Briens C, Berruti F, Yeung KKC, et al. (2011). Insecticidal and bactericidal characteristics of the bio-oil from the fast pyrolysis of coffee grounds. *J Anal Appl Pyr*; 60:224–31.
106. 104. Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., Zheng, C., (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 86, 1781–1788. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>.
107. Kiggundu, N., & Sittamukyoto, J. (2019). Pyrolysis of coffee husks for biochar production.
108. Djilani, C., Zaghdoudi, R., Modarressi, A., Rogalski, M., Djazi, F., & Lallam, A. (2012). Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. *Chemical Engineering Journal*, 189, 203-212.
109. Jahirul, M. I., Rasul, M. G., Chowdhury, A. A., & Ashwath, N. (2012). Biofuels production through biomass pyrolysis—a technological review. *Energies*, 5(12), 4952-5001.
110. Pütün, A. E., Apaydın, E., & Pütün, E. (2004). Rice straw as a bio-oil source via pyrolysis and steam pyrolysis. *Energy*, 29(12-15), 2171-2180.
111. Shin, D., Jeong, S., Kim, Y. M., Lee, H. W., & Park, Y. K. (2018). Catalytic pyrolysis of waste paper cup containing coffee residuals. *Applied Chemistry for Engineering*, 29(2), 248-251.
112. Pütün, E., Uzun, B.B., Pütün, A.E., (2009). Rapid pyrolysis of olive residue. 2. Effect of catalytic upgrading of pyrolysis vapors in a two-stage fixed-bed reactor. *Energy Fuel* 23 (4), 2248–2258.

113. Engtrakul, C., Mukarakate, C., Starace, A.K., Magrini, K.A., Rogers, A.K., Yung, M.M., 2016. Effect of ZSM-5 acidity on aromatic product selectivity during upgrading of pine pyrolysis vapors. *Catal. Today* 269, 175–181.
114. Kante, K., Nieto-Delgado, C., Rangel-Méndez, J.R., Bandosz, T.J., (2012). Spent coffee based activated carbon: specific surface features and their importance for H₂S separation process. *J. Hazard. Mater.* 201, 141–147.
115. Craig, A.P., Franca, A.S., Oliveira, L.S., 2012. Discrimination between defective and non-defective roasted coffees by diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy. *Food Sci. Technol.* 47, 505–511.
116. Lyman, D.J., Benck, R., Dell, S., Merle, S., Murray-Wijelath, J., 2003. FTIR-ATR analysis of brewed coffee: effect of roasting conditions. *J. Agric. Food Chem.* 21, 3268–3272.
117. Kemsley, E.K., Ruault, S., Wilson, R.H., 1995. Discrimination between Coffeeanaphora variant robusta beans using infrared spectroscopy. *Food Chem.* 54,321–326.
118. Wang J, Pan X, Liu Y, Zhang X, Xiong Z. (2012). Effects of biochar amendment in two soils on greenhouse gas emissions and crop production. *Plant Soil*; 360: 287–298.
119. Herbert, H.L., 1971. Lignins: occurrence, formation, structure and reactions. In: Sarkanen, K.U., Ludwig, C.H. (Eds.), *Infrared Spectra*. John Wiley & Sons, New York, pp. 267–297.
120. Wang, N., Lim, L.T., 2012. Fourier transform infrared and physicochemical analyses of roasted coffee. *J. Agric. Food Chem.* 60, 5446–5453.
121. Clifford, M.N., Kirkpatrick, J., Kuhnert, N., Roozendaal, H., Salgado, P.R., (2008). LCMSn analysis of the cis isomers of chlorogenic acids. *Food Chem.* 106, 379–385.
122. Silverstein, M.R., Webster, F.X., Kiemle, D., (2005). *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, seventh ed. Wiley, Hoboken NJ, USA.
123. Haussard, M., Gaballah, I., Kanari, N., de Donato, Ph., Barrès, O., Villieras, F., (2003). Separation of hydrocarbons and lipid from water using treated bark. *Water Res.* 37, 362–374.

124. E. Taskin, C. de Castro Bueno, I. Allegretta, R. Terzano, A.H. Rosa, E. Loffredo,(2019). Multianalytical characterization of biochar and hydrochar produced from waste biomasses for environmental and agricultural applications, *Chemosphere* 233 422–430, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.204>.
125. P. Lahijani, M. Mohammadi, A.R. Mohamed, (2018). Metal incorporated biochar as a potential adsorbent for high capacity CO₂ capture at ambient condition, *J. CO₂ Util.* 26 281–293, <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.05.018>.
126. M. Uchimiya, L.H. Wartelle, K.T. Klasson, C.A. Fortier, I.M. Lima, (2011). Influence of pyrolysis temperature on biochar property and function as a heavy metal sorbent in soil, *J. Agric. Food Chem.* 59 2501–2510, <https://doi.org/10.1021/jf104206c>.
127. K. Lou, A.U. Rajapaksha, Y.S. Ok, S.X. Chang, (2016). Pyrolysis temperature and steam activation effects on sorption of phosphate on pine sawdust biochars in aqueous solutions, *Chem. Speciat. Bioavailab.* 28 42–50, <https://doi.org/10.1080/09542299.2016.1165080>.
128. Parshetti, G.K., Kent Hoekman, S., Balasubramanian, R., 2013. Chemical, structural and combustion characteristics of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of palm empty fruit bunches. *Bioresour. Technol.* 135, 683–689. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.09.042>.
129. Domingues RR, Trugilho PF, Silva CA, Melo ICNAd, Melo LCA, Magriotis ZM, et al. (2017). Properties of biochar derived from wood and high-nutrient biomasses with the aim of agronomic and environmental benefits. *PLoS ONE* 12(5): e0176884. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0176884>.
130. Bardalai, M., Mahanta, D.K., 2018. Characterisation of Biochar Produced by Pyrolysis from Areca Catechu Dust. *Mater. Today Proc.* 5, 2089–2097. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.09.205>.
131. Enders A, Hanley K, Whitman T, Joseph S, Lehmann J. Characterization of biochars to evaluate recalcitrance and agronomic performance. *Bioresour Technol.* 2012; 114: 644±53. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.03.022> PMID: 22483559

132. X. Tan, Y. Liu, G. Zeng, X. Wang, X. Hu, Y. Gu, Z. Yang, Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions, *Chemosphere*. 125 (2015) 70–85, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.058>.
133. Q. Xu, S. Tang, J. Wang, J.H. Ko, (2017). Pyrolysis kinetics of sewage sludge and its biochar characteristics, *Process Saf. Environ. Prot.* 115 (2018) 49–56. <https://doi.org/10.1016/j.psep.10.014>.
134. K. Jindo, H. Mizumoto, Y. Sawada, M.A. Sanchez-Monedero, T. Sonoki, (2014). Physical and chemical characterization of biochars derived from different agricultural residues, *Biogeosciences*. 11 6613–6621. <https://doi.org/10.5194/bg-11-6613-2014>.
135. Marchessault RH. (1962). Application of infra-red spectroscopy to cellulose and wood polysaccharides. *Pure Appl. Chem.* 5, 107 – 129. (doi:10.1351/pac196205010107).
136. Z. Liu, W. Niu, H. Chu, T. Zhou, Z. Niu, (2018) Effect of the Carbonization Temperature on the properties of Biochar Produced from the Pyrolysis of Crop Residues, *BioResources*. 13 3429–3446. <https://doi.org/10.15376/biores.13.2.3429-3446>.
137. D. Mohan, K. Abhishek, A. Sarswat, M. Patel, P. Singh, C.U. Pittman, (2018) Biochar production and applications in soil fertility and carbon sequestration-a sustainable solution to crop-residue burning in India, *RSC Adv.* 8 508–520. <https://doi.org/10.1039/c7ra10353k>.
138. Boeriu CG, Bravo D, Gosselink RJA, Van Dam JEG. (2004). Characterisation of structuredependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy. *Ind. Crops Prod.* 20, 205– 218. (doi:10.1016/j.indcrop. 2004.04.022)
139. Hergert HL. (1960). Infrared spectra of lignin and related compounds. II. Conifer lignin and model compounds. *J. Org. Chem.* 25, 405– 413. (doi:10.1021/jo01073a026)
140. Mochidzuki K, Soutric F, Tadokoro K, Antal Jr MJ, To' th M, Zelei B, Va' rhegyi G. (2003). Electrical and physical properties of carbonized charcoals. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 5140 – 5151. (doi:10. 1021/ie030358e)

141. Q. Xu, S. Tang, J. Wang, J.H. Ko, (2018). Pyrolysis kinetics of sewage sludge and its biochar characteristics, *Process Saf. Environ. Prot.* 115 49–56. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.10.014>.
142. Alamilla, R. G., & Andrade, S. R. (2016). Determinación de Acidez Superficial en Materiales Sólidos Mediante Titulación Potenciométrica con n-Butilamina Determination of superficial acidity in solid materials by potentiometric titration with n-Butylamine. *Naturaleza y Tecnología*, (10).
143. Oejo, M. H. A. V., Quezada, M. I. A., Alamilla, R. G., & Armenta, J. L. R. (2022). Síntesis y Caracterización de HfO₂ Soportado en SBA-15 como Catalizador en la Descomposición de 2-Propanol.
144. Rattanapan, S., Srikram, J., & Kongsune, P. (2017). Adsorption of methyl orange on coffee grounds activated carbon. *Energy Procedia*, 138, 949-954.
145. Ghasemian Lemraski E, Sharafinia S (2016) Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies of Pb²⁺ adsorption onto new activated carbon prepared from Persian mesquite grain. *J Mol Liq* 219:482– 492. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.03.031>
146. Block, I., Günter, C., Duarte Rodrigues, A., Paasch, S., Hesemann, P., & Taubert, A. (2021). Carbon adsorbents from spent coffee for removal of methylene blue and methyl orange from water. *Materials*, 14(14), 3996.
147. A.M.M. Vargas, A.L. Cazetta, M.H. Kunita, T.L. Silva, V.C. Almeida, Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models, *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 722–730, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.067>.
148. Saha, P., Chowdhury, S., Gupta, S., Kumar, I., & Kumar, R. 2010. Assessment on the Removal of Malachite Green Using Tamarind Fruit Shell as Biosorbent. *CLEAN–Soil, Air, Water.* 38(5-6): 437-445. DOI: <https://doi.org/10.1002/clen.200900234>.
149. Deniz, F. 2013. Adsorption Properties of Low-cost Biomaterial Derived from *Prunus Amygdalus l.* for Dye Removal from Water. *The Science World Journal.* 1-8. DOI: <http://doi.org/10.1155/2013/961671>.

150. Zachariah, A., Wang, L., Yang, S., Prasad, V., & de Klerk, A. (2013). Suppression of coke formation during bitumen pyrolysis. *Energy & Fuels*, 27(6), 3061-3070.
151. Torri, C., & Fabbri, D. (2014). Biochar enables anaerobic digestion of aqueous phase from intermediate pyrolysis of biomass. *Bioresource technology*, 172, 335-341.
152. C. del Pozo, J. Bartrolí, S. Alier, N. Puy, E. F`abregas, Production, identification, and quantification of antioxidants from torrefaction and pyrolysis of grape pomace, *Fuel Process. Technol.* 211 (2021) 106602, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106602>.
153. Diebold, J. P. (1999). A review of the chemical and physical mechanisms of the storage stability of fast pyrolysis bio-oils.
154. Bok, J. P., Choi, H. S., Choi, S. Y., Park, H. C., and Kim, S. J. (2012). "Fast Pyrolysis of Coffee Grounds: Characteristics of Product Yields and Bio Oil Crude Quality." *Energy* 47: 17-24
155. Kelkar, S., Saffron, C. M., Chai, L., Bovee, J., Stuecken, T. R., Garedew, M., ... & Kriegel, R. M. (2015). Pyrolysis of spent coffee grounds using a screw-conveyor reactor. *Fuel Processing Technology*, 137, 170-178.
156. Sermyagina, E., Martinez, C. L. M., Nikku, M., & Vakkilainen, E. (2021). Spent coffee grounds and tea leaf residues: Characterization, evaluation of thermal reactivity and recovery of high-value compounds. *Biomass and Bioenergy*, 150, 106141.
157. D.K. Shen, S. Gu, A.V. Bridgwater, (2010). The thermal performance of the polysaccharides extracted from hardwood: cellulose and hemicellulose, *Carbohydr. Polym.* 82, 39–45, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.04.018>.
158. J.C. Del Río, G. Marques, J. Rencoret, ´A.T. Martínez, A. Guti´errez, (2007). Occurrence of naturally acetylated lignin units, *J. Agric. Food Chem.* 55 5461–5468, <https://doi.org/10.1021/jf0705264>.
159. K.M. Granström, (2014). Sawdust age affect aldehyde emissions in wood pellets, *Fuel*, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.02.008>.

160. A.N. Gloess, C. Yeretian, R. Knochenmuss, M. Groessl, (2018). On-line analysis of coffee roasting with ion mobility spectrometry–mass spectrometry (IMS–MS), *Int. J. Mass Spectrom.* <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2017.11.017>.
161. S.H. Liu, Y.Y. Huang, Valorization of coffee grounds to biochar-derived adsorbents for CO₂ adsorption, *J. Clean. Prod.* 175 (2018) 354–360. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.076>.

Técnicas de caracterización

Análisis Termogravimétrico: Se define como la técnica en que se mide el peso de una muestra frente al tiempo o a la temperatura mientras se somete la muestra a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica.

Análisis Térmico diferencial (DTA o DTG): La técnica de DTA mide la diferencia de temperatura entre una muestra y un material de referencia, ambos sometidos al mismo proceso de calentamiento.

Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier: Estudia los fenómenos de interacción entre la radiación de origen infrarrojo y la materia. Esencialmente la energía de la radiación, localizada en determinada longitud de onda del infrarrojo, es absorbida por una molécula (o parte de ella) que se encuentra vibrando en su estado basal a la misma longitud de onda que la radiación infrarroja incidente, provocando con ello un cambio en la intensidad de la vibración.

Titulación Potenciométrica: El método de titulación potenciométrica consiste en medir el potencial (voltaje) en una solución por medio de un electrodo como función de volumen de agente titulante.

Adsorción: Es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapadas o retenidas en la superficie de un material, en contraposición a la absorción, que es un fenómeno de volumen.

Análisis Proximal: El análisis proximal se define como la determinación del porcentaje de los principales componentes de una biomasa, esto es humedad, cenizas, materias volátiles y carbono fijo.

Cromatografía de Gases y Espectrometría de Masas (GC-MS): Es una técnica analítica dedicada a la separación, identificación y cuantificación de mezclas de sustancias volátiles y semivolátiles.