



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS
DEPARTAMENTO DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**Obtención de Materiales carbonosos y furanos a partir de Bagazo de agave por
carbonización hidrotérmica**

**TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA AMBIENTAL**

**Presenta:
Judith Domínguez Mendoza**

**ASESOR:
Dr. Guillermo González Sánchez**

**ASESOR EXTERNO:
Dra. María de Lourdes Ballinas Casarrubias**

CHIHUAHUA, CHIH.

Febrero, 2018

RESUMEN

En el presente trabajo se busca realizar la valorización del bagazo de agave por medio de la síntesis de materiales carbonosos y por la obtención de sustancias de alto valor comercial (Furfural y 5- hidroximetilfurfural), con un método amigable con el ambiente, como es el proceso de carbonización hidrotermal (HTC).

El HTC se llevó a cabo en un rango de temperaturas de 130°C a 180°C a diferentes tiempos de retención (1- 24 horas), los rendimientos de hidrochar variaron de un 90% a un 60%; estos disminuían conforme aumentaba la severidad del proceso. Los hidrochares obtenidos presentaron altas relaciones de O/C en comparación con otros estudios, lo cual indica que el carbón sintetizado en este estudio posee una mayor cantidad de grupos funcionales.

Se seleccionaron varios hidrochares tratados a diferentes severidades, y se carbonizaron a 900 °C para aumentar su área superficial y porosidad. Aunque en el tratamiento de HTC el rendimiento del hidrochar disminuye cuando aumenta la severidad, para el rendimiento de carbonización, sucede lo contrario, obteniéndose un mayor rendimiento de carbonización, cuando los carbonos eran tratados a severidades altas. El bagazo de agave sin tratamiento presentó un rendimiento de carbonización del 15%, mientras que el hidrochar tratado a 180°C/24h obtuvo un rendimiento de carbonización de 32.4%. La máxima área superficial obtenida con los carbonos (sin activación) fue de 306 m²/g, presentada por el carbón tratado a condiciones de HTC de 180°C/6h.

Se seleccionó el carbón obtenido a 180°C/6h para realizar la activación, aumentando su área superficial hasta 610 m²/g con una activación a 45 min de CO₂, un área superficial intermedia considerando estudios anteriores. El rendimiento total de todo el proceso de obtención de carbón activado fue de un 11%.

Al final del HTC se recuperó alrededor de un 60% de la fracción líquida en todas las pruebas. Se encontró que el furfural (FU) y 5- hidroximetilfurfural (5-HMF) se empiezan a producir a severidades mayores de 4.0. La máxima producción de FU Y 5-HMF se lleva a cabo a 170°C/12h (severidad= 4.92) para ambas sustancias, obteniendo 1.9 g/L y 0.8g/L respectivamente. Al final del proceso de HTC se obtuvo un 7% de rendimiento en la producción de furfural y 2% en la producción de 5-HMF.

TABLA DE CONTENIDO

| | |
|---|------|
| TABLA DE CONTENIDO..... | v |
| LISTA DE FIGURAS..... | vii |
| LISTA DE TABLAS..... | viii |
| AGRADECIMIENTOS..... | ix |
| RECONOCIMIENTOS..... | x |
| Capítulo 1: Introducción..... | 12 |
| 1.1. Planteamiento del problema..... | 12 |
| 1.2. Objetivos..... | 12 |
| 1.2.1. Objetivo general..... | 12 |
| 1.2.2. Objetivos particulares..... | 12 |
| 1.3. Hipótesis..... | 13 |
| Capítulo 2: Antecedentes..... | 14 |
| 2.1. Residuos lignocelulósicos..... | 14 |
| 2.2. Carbón..... | 17 |
| 2.2.1. Biochar..... | 17 |
| 2.2.2. Hidrochar..... | 18 |
| 2.3. Carbón activado..... | 19 |
| 2.4. Proceso de carbonización hidrotérmica (HTC)..... | 20 |
| 2.4.1. Factor de severidad..... | 24 |
| 2.4.2. Furanos..... | 25 |
| 2.5. Bagazo de agave..... | 27 |
| Capítulo 3: Metodología..... | 30 |
| 3.1. Caracterización de la materia prima..... | 30 |
| 3.1.1. Humedad y cenizas..... | 30 |
| 3.1.1.1. Humedad..... | 31 |
| 3.1.1.2. Cenizas..... | 31 |
| 3.1.2. Determinación de celulosa, hemicelulosa y lignina..... | 32 |
| 3.1.2.1. Lignina..... | 33 |
| 3.1.2.2. Celulosa y hemicelulosa..... | 33 |
| 3.1.3. Análisis elemental..... | 35 |
| 3.2. Carbonización hidrotérmica (HTC)..... | 36 |
| 3.3. Carbonización..... | 37 |
| 3.4. Activación..... | 38 |
| 3.5. Análisis de fracción líquida..... | 38 |
| 3.5.1. GC-MS..... | 39 |
| 3.5.2. HPLC..... | 40 |
| 3.6. Caracterización del material..... | 40 |
| 3.6.1. Tamaño y distribución de poro..... | 40 |

| | |
|--|----|
| Capítulo 4: Resultados | 41 |
| 4.1. Caracterización de biomasa..... | 41 |
| 4.2. Carbonización hidrotérmica (HTC)..... | 43 |
| 4.3. Carbonización del hidrochar | 46 |
| 4.4. Activación | 48 |
| 4.5. Caracterización de materiales carbonosos..... | 49 |
| 4.6. Análisis de la fracción líquida | 51 |
| Capítulo 5: Conclusiones | 55 |
| 5.1. Trabajo a futuro..... | 56 |
| Referencias..... | 57 |
| ANEXOS | 62 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 2.1 Representación de la estructura de la celulosa. | 14 |
| Figura 2.2 Unidades que conforman la hemicelulosa. | 15 |
| Figura 2.3 Representación de la estructura de la lignina. | 15 |
| Figura 2.4 Estructura de los materiales lignocelulósicos. | 16 |
| Figura 2.5 Diagrama de fase del agua. | 20 |
| Figura 2.6 Furanos y sus derivados. | 25 |
| Figura 2.7 Proceso de síntesis de furfural. | 26 |
| Figura 2.8 Proceso de síntesis de 5-hidroximetilfurfural. | 27 |
| Figura 2.9 Partes del agave. | 28 |
| Figura 3.1 Equipo Elemental EL Cube, utilizado para análisis elemental. | 35 |
| Figura 3.2. 1) Bagazo de agave, 2) Autoclave, 3) Hidrochar de bagazo de agave al término del proceso hidrotermal, 4) Hidrochar sin fracción líquida. | 37 |
| Figura 3.3 Equipo Dionex Ultimate 3000 y Clarus 500 GC equipos utilizados para el análisis de líquidos. | 39 |
| Figura 4.1 Porcentaje de rendimiento de tratamiento hidrotermal en función de a) Diferentes tiempos de proceso b) Factor de severidad del tratamiento. | 43 |
| Figura 4.2. Variación de la relación O/C conforme a la severidad. | 45 |
| Figura 4.3 Porcentaje de rendimiento de carbonización en función de la severidad. | 46 |
| Figura 4.4 Área superficial en relación al porcentaje de quemado en diferentes procesos. | 49 |
| Figura 4.5 Cromatograma GC/MS de la fracción líquida obtenida a una severidad de 4.92: 1) Furfural, 2) 5-HMF. | 52 |
| Figura 4.6 Producción en g/L de a) Furfural y b) 5-(hidroximetil)furfural con respecto a la severidad. Porcentaje de rendimiento de c) Furfural y d) 5-(hidroximetil)furfural con respecto a la severidad. | 53 |

LISTA DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 3.1 Matriz experimental respecto al tiempo y temperatura..... | 36 |
| Tabla 4.1 Porcentaje de lignina, celulosa, hemicelulosa y extractos en el bagazo de agave. . | 41 |
| Tabla 4.2 Composición elemental del bagazo de agave..... | 42 |
| Tabla 4.3 Rendimiento en diferentes etapas del proceso. | 47 |
| Tabla 4.4 Rendimiento total obtenido de la activación de carbonos de bagazo de agave con CO ₂ a diferentes tiempos de activación. | 48 |
| Tabla 4.5 Volumen de mesoporosidad de los materiales carbonosos obtenidos..... | 51 |
| Tabla 4.6. Contenido de furfural y 5-hidroximetilfurfural reportados en la bibliografía..... | 54 |

AGRADECIMIENTOS

A lo largo de mi posgrado he tenido el placer de conocer muchas personas que me ayudaron y apoyaron en el transcurso de esta.

Quiero agradecer primeramente a DIOS por darme las fuerzas para seguir en cada momento, además de guiar mi camino durante toda mi vida.

A mi familia, que ha estado a mi lado durante todos estos años de estudio, apoyándome y dándome ánimos para seguir con mis estudios.

A mis amigas Adriana y Alina, que siempre estuvieron para mí a lo largo de 10 años, dándome apoyo en todas las decisiones que hice, ayudándome en los momentos de estrés y celebrando cada meta que cumplía, son las mejores amigas que podría tener.

A los chicos que conocí en el Institut Jean Lamour en la Université de Lorraine en mi estancia en Francia, que nos recibieron con los brazos abiertos y que durante los 6 meses que estuvimos ahí, nos ayudaron incontables veces, siendo nuestros traductores de francés y nuestro portavoces en todas las tragedias con la burocracia francesa. Ellos son unas personas maravillosas y grandes amigos, a los cuales extraño profundamente. También mencionar a mi compañero de carrera y amigo Víctor que vivió esta experiencia conmigo, y me ayudo enormemente, tanto en el laboratorio como en situaciones de la vida diaria.

Por último pero no menos importante a mis compañeros de maestría Rubén y Donagi (Los chicos cool), mutuamente nos ayudamos a sobrevivir al estrés de realizar una maestría, estas dos personas son extremadamente brillantes y me encantó estar con ellos en esta etapa. Ahora enfrentamos juntos la incertidumbre de lo que pasara al terminar la maestría, pero pase lo que pase estaremos ahí apoyándonos mutuamente.

RECONOCIMIENTOS

A CIMAV por ser la institución que me que me ayudo a desarrollar este proyecto de investigación.

Al Dr. Guillermo González, por ser mí guía y tutor, a lo largo de la maestría, y que gracias a su tutoría pude terminar mis estudios de maestría, sin ningún contratiempo grave.

A la Dra. Vanessa Fierro, que nos aceptó para realizar la estancia con su grupo de trabajo, en donde aprendí muchísimas cosas. Gracias a la tutoría de la Dra. Vanessa, pudimos cumplir los objetivos planteados para la estancia.

El Técnico del laboratorio en el Insitut Jean Lamour Philippe Gadonneix, que fue el encargado de ayudarnos durante toda la estancia, a conocer los equipos a utilizar, los procedimientos y la forma de trabajar del laboratorio.

A la Dra. Luly Ballinas que siempre ha estado ahí para mí, apoyándome. Tanto ella como el Dr. Guillermo, me dieron la oportunidad de realizar una estancia en otro país, donde aprendí muchas cosas y teniendo como producto de la estancia, esta tesis.

Capítulo 1: Introducción

1.1.Planteamiento del problema

La industria del tequila en México en el 2015 llegó al consumo de 789 miles de toneladas de agave (Consejo Regulador del Tequila), aproximadamente el 40% en peso húmedo corresponde a la producción de residuos en forma de bagazo de agave (Jacques, 2003). Debido a esta producción, este residuo posee un gran atractivo para ser utilizado para la obtención de productos de valor agregado. En el presente trabajo se busca realizar la valorización de esta biomasa por medio de la síntesis de materiales carbonosos y por la obtención de sustancias como furfural, con un método amigable con el ambiente, como es el tratamiento hidrotérmico.

1.2.Objetivos

1.2.1. Objetivo general

Sintetizar Materiales carbonosos producidos a partir de biomasa de bagazo de agave por carbonización hidrotérmica y cuantificar los furanos formados en la fracción líquida.

1.2.2. Objetivos particulares

- Caracterización de la materia prima (Determinación de humedad, cenizas, lignina, hemicelulosa, celulosa y análisis elemental)
- Llevar a cabo pruebas con tratamiento hidrotérmico a diferentes temperaturas y tiempos de tratamiento.
- Caracterización de la fracción líquida por cromatografía de gases/masas (GC-MS) y cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) para la cuantificación de furanos en la fracción líquida.

- Análisis elemental de los hidrochars obtenidos (fracción sólida).
- Carbonización y activación de la fracción sólida.
- Realizar caracterización textural de carbones.

1.3.Hipótesis

Los materiales carbonosos que se obtengan a un alto factor de severidad durante el tratamiento hidrotérmico presentaran un mayor rendimiento en la etapa de carbonización por pirólisis.

Capítulo 2: Antecedentes

2.1. Residuos lignocelulósicos

Los residuos lignocelulósicos se definen como todas las fracciones desechadas de origen orgánico, estos residuos están compuestos de celulosa, hemicelulosa y lignina. Estas porciones se encuentran en diferentes cantidades según la biomasa de la que provengan y se les atribuye diferentes funciones en la planta.

La celulosa es una molécula de alto peso molecular que está conformada de glucosas, cada una unida por enlaces 1-4 β . Entre moléculas de la misma cadena, como en cadenas adyacentes se presentan interacciones por puentes de hidrogeno y fuerzas de Van del Waals, lo cual hace que se arreglen de forma ordenada, haciendo que la celulosa presente secciones cristalinas, lo cual le confiere una gran resistencia. En la figura 2.1 se muestra una representación de cómo es la unión entre las glucosas, para la formación de la celulosa.

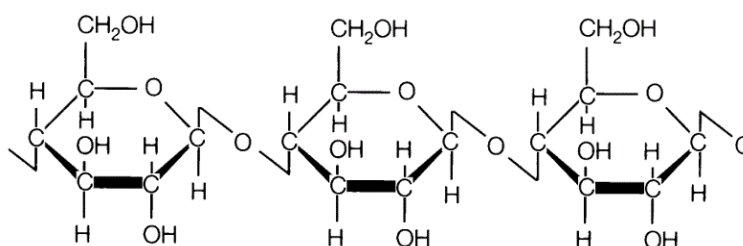


Figura 2.1 Representación de la estructura de la celulosa.

La hemicelulosa por otra parte, es un polímero conformado por diferentes azúcares (L-arabinosa, D-galactosa, D-glucosa, D-manosa, and D-xilosa), en la figura 2.2 se muestran ejemplos de algunas de las moléculas por las que se conforman esta fracción.

En la hemicelulosa los monosacáridos se enlazan en cadenas más cortas y ramificadas, de modo que se arreglan de forma amorfa lo cual la hace fácil de hidrolizar.

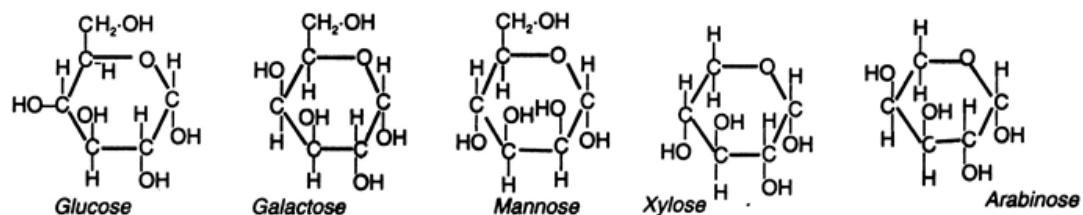


Figura 2.2 Unidades que conforman la hemicelulosa.

La lignina es una molécula muy compleja (Figura 2.3), conformada por unidades de propilen fenilo, el cual puede presentar sustituciones en partes de su estructura, ya sea por grupos hidroxilo, alquilo, grupos éter etc. Dichas moléculas se arreglan formando una estructura tridimensional y cuya su función principal es dar rigidez a la pared celular de las plantas. Esta fracción se encuentra juntamente entrelazada con la celulosa y la hemicelulosa, lo cual la hace difícil de degradar (Mussatto *et al.* 2010).

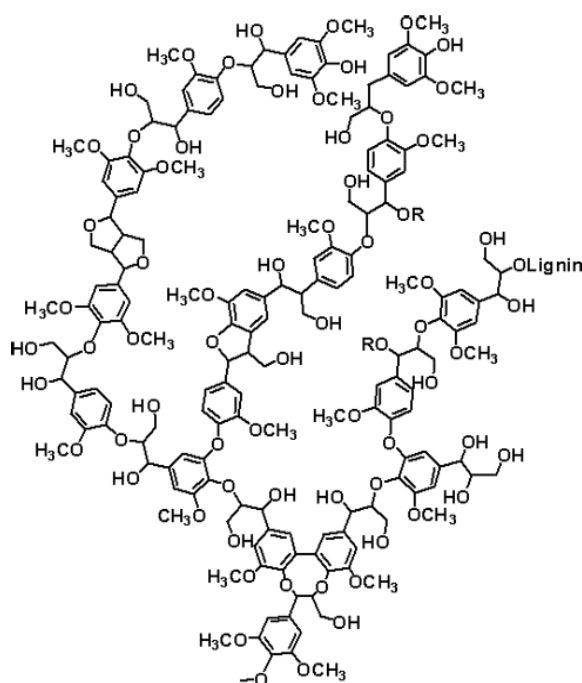


Figura 2.3 Representación de la estructura de la lignina.

En la figura 2.4 se puede observar un esquema como se conforman los materiales lignocelulósicos, presentando las tres fracciones mencionadas anteriormente y se observa cómo se entrecruzan unas con otras. Debido a este entrecruzamiento, se genera un sistema que es difícil de degradar.

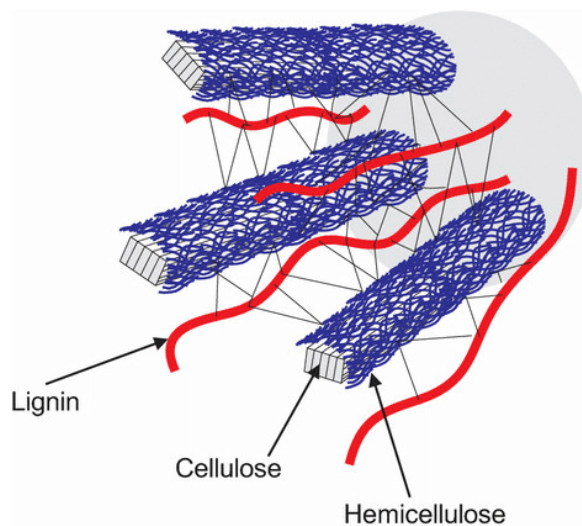


Figura 2.4 Estructura de los materiales lignocelulósicos.

Los desechos lignocelulósicos se producen en grandes cantidades en todo el mundo debido a que son material remanente de diversos procesos industriales y forestales, lo cual genera un problema que va en crecimiento, debido a la disposición final de estos materiales. Se busca entonces encontrar maneras de obtener productos de valor agregado de estas materias primas como son azúcares, furfural, etanol, cosméticos, adsorbentes, resinas, metano, combustibles, carbón activado, etc.

2.2. Carbón

Una de las opciones para el aprovechamiento de los residuos lignocelulósicos es la producción de materiales carbonosos. El carbón es un material muy versátil y posee muchas aplicaciones en diversas áreas, como en la electrónica, para la fabricación de electrodos de grafito; estructural, por fibras y nanotubos de carbono; así como también aplicaciones térmicas en composites de carbono; en catálisis, como soportes catalíticos (Manocha, 2003) y en el área ambiental, para la remoción de contaminantes.

2.2.1. Biochar

Definir al biochar de manera química es complicado debido a la gran cantidad de biomásas de las que se puede obtener, pero en general el biochar se define como un material con alto contenido de carbono, que se obtiene por tratamiento térmico de biomasa con restricción de oxígeno (Xiong *et al.* 2017). Bajo este término existen similitudes entre biochar y carbón. La diferencia está en el fin al que se le dé al material. El carbón es un material cuya finalidad es la producción de energía, mientras que la finalidad principal del biochar, es para el mejoramiento del suelo y captura de carbono (Lehmann & Joseph ,2015). Entonces, las características de estos materiales son diferentes, ya que cada uno de los materiales se optimiza para el proceso en el que se utilizarán.

El empleo principal del biochar, como se mencionó anteriormente es para el mejoramiento de suelos y para la captura del carbono de la atmósfera, sin embargo existen otras finalidades para este material, como lo son la remediación de suelos por

metales pesados y sustancias orgánicas, además ha sido estudiado para ser utilizado como soporte en procesos de catálisis.

Actualmente se están investigando obtener más productos de valor agregado a partir de biochar y de la biomasa en general (Azargohar & Dalai 2006).

2.2.2. Hidrochar

El hidrochar es el resultado sólido del proceso de carbonización hidrotérmica. Podría decirse que el biochar y el hidrochar son materiales similares, ambos son materiales con alto contenido de carbono y provienen de materiales lignocelulósicos, sin embargo, los procesos de los que provienen son totalmente diferentes y les brindan características particulares.

Ambos materiales son utilizados para propósitos similares, sin embargo, sus características les brindaran ciertas ventajas para determinados procesos. En general, los hidrochares presentan menores áreas superficiales y baja porosidad, en comparación a los biochares, sin embargo el hidrochar posee una gran cantidad de grupos funcionales, que según reportes hacen que este material presente mejores capacidades de adsorción (Kambo & Dutta, 2015).

El proceso por el cual se obtiene el hidrochar es llamado carbonización hidrotérmica (HTC), en este proceso tenemos la recuperación de 2 fases, una sólida que sería el hidrochar y una líquida, en la cual, por una serie de transformaciones la celulosa y hemicelulosa presentes en la biomasa se degradan y producen elementos furánicos como son el furfural (proveniente de la hemicelulosa) y 5-hidroximetilfurfural (proveniente de

la celulosa). Los mecanismos para la producción de estas sustancias, así como las reacciones que se llevan a cabo en la HTC se explican más a detalle.

2.3. Carbón activado

La forma más utilizada del carbón en el área ambiental es el carbón activado, este normalmente es utilizado para la remoción de diversos contaminantes ya sea que se encuentren en fase gaseosa o en disolución.

El carbón activado es un material altamente poroso y posee una gran área superficial. La obtención de este material se da por pirólisis y activación de la materia orgánica.

La pirólisis es un proceso de degradación térmica en ausencia de oxígeno, este proceso se realiza a una temperatura de entre 500°C a 800°C (Cao *et al.* 1994), a esta temperatura los elementos como el oxígeno e hidrogeno presentes en la materia orgánica son removidos en forma de gas, y el carbono empieza a formar estructuras cristalográficas llamadas cristales elementales de grafito, los cuales se apilan de manera irregular, formando la matriz de carbono.

Los productos finales de la carbonización son gas, aceite y carbón, sin embargo el carbón obtenido presenta una estructura macroporosa e inactiva, con una área superficial de algunos metros cuadrados por gramo (Manocha, 2003), es por eso que a este material se le tiene que aplicar un proceso de activación con el cual se crea una mayor porosidad y área superficial.

Al término de la pirólisis el material carbonoso se encuentra con los poros obstruidos por alquitranes o residuos del mismo proceso, por lo que para aumentar el área superficial y eliminar estos compuestos, se utiliza la activación (Martí *et al.* 1988).

Existen 2 tipos de procesos de activación, física, la cual se realiza con un gas oxidante como el vapor de agua, aire o CO_2 , a una temperatura de entre 800 a 1000°C y el proceso de activación química, por otra parte, es en el cual la materia prima es impregnada con un agente de activación (H_3PO_4 , H_2SO_4 , ZnCl , etc.), para después ser pirolizado y lavado. Cada una de las técnicas va a generar diferentes tipos de materiales que favorecerán más a cierto tipo de aplicaciones (Manocha, 2003).

El carbón activado es un material de bajo costo y muy eficiente, sin embargo la producción se da en condiciones que requieren alta energía, lo cual hace que el proceso sea poco sustentable (Titiric *et al.* 2008).

2.4. Proceso de carbonización hidrotérmica (HTC)

La carbonización hidrotérmica (HTC) es un proceso por el cual la biomasa es transformada en hidrochar, este proceso también es conocido como pirólisis húmeda y consiste en la fragmentación de la materia prima mediante agua en estado subcrítico (Jain, 2016).

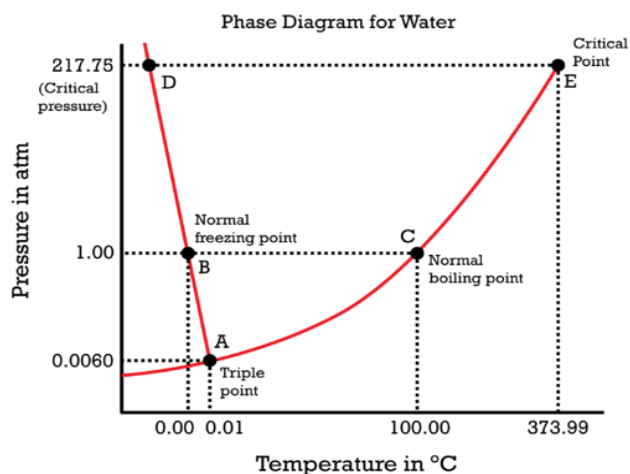


Figura 2.5 Diagrama de fase del agua.

Se denomina al agua subcrítica o agua sobrecalentada, aquella que se encuentra por arriba del punto de ebullición (100°C) pero por debajo del punto crítico (374°C) (Clifford, 2005) (Figura 2.5). Las características del agua subcrítica difieren mucho de las que se presentan a temperatura ambiente. Como se muestra en la tabla 2.1 disminuye su viscosidad, lo cual aumenta su coeficiente de difusión y la transferencia de masa, convirtiéndola en un medio de reacción óptimo. Su constante dieléctrica cambia de 78.5 a 27.1 (Tabla 1.2), haciendo que se el agua se comporte como un solvente no polar, (Toor *et al.* 2011) (Kumar *et al.* 2017) lo cual lo hace ideal para disolver las moléculas orgánicas.

Tabla 1.2. Características de agua a diferentes temperaturas.

| Parámetros | Agua normal | Agua subcrítica | Agua supercrítica |
|------------------------------------|-------------|-----------------|-------------------|
| Temperatura | 25 | 250 | 400 |
| Presión (MPa) | 0.1 | 5 | 25 |
| Densidad (g/cm³) | 0.997 | 0.80 | 0.17 |
| Viscosidad (m Pa s) | 0.89 | 0.11 | 0.03 |
| Constante dieléctrica | 78.5 | 27.1 | 5.9 |

Kumar, M., Oyedun, A. O., & Kumar, A. (2017). A review on the current status of various hydrothermal technologies on biomass feedstock.

Durante el HTC la biomasa se degrada y se producen fracciones sólidas, líquidas y gaseosas. Las reacciones que se llevan a cabo en este proceso son: hidrólisis, deshidratación, descarboxilación, polimerización y aromatización. Si bien, la hidrólisis es la reacción predominante en este proceso, las reacciones no tienen un orden determinado, ya que suceden al mismo tiempo y de manera interconectada entre ellas (Funken *et al.* 2009) (Lucian *et al.* 2017).

Debido a que la hidrólisis es la reacción con más baja energía de activación, es la primera en llevarse a cabo.

La hemicelulosa, como se mencionó antes, presenta una estructura amorfa y debido a esto, es fácilmente hidrolizable, hay estudios que indican que se puede degradar a una temperatura de 160°C (Jeder *et al.* 2017), siempre y cuando el tiempo de HTC no sea menor de 3 horas. Por otra parte la celulosa presenta una estructura cristalina, por lo que necesita tratamientos más severos para poder ser hidrolizada.

La hidrólisis comienza mediante el rompimiento de los enlaces éster y éter, haciendo que las macromoléculas sean transformadas en polisacáridos, la celulosa se degrada a glucosa y algunos fragmentos de lignina entran a la fase líquida, estos fragmentos posteriormente se transforman en fenoles, mientras que los polisacáridos pueden seguir reaccionando entre sí, formando diferentes compuestos (Fang *et al.* 2017) (Jatzwauck & Schumpe, 2015).

Los azúcares de seis carbonos, como la glucosa y fructosa (producto de la hidrólisis de la celulosa) pueden generar 5-hidroximetilfurfural (HMF), mediante deshidratación, mientras que azúcares de 5 carbonos como la xilosa (producto de la hidrólisis de la hemicelulosa) se transforman en furfural, en otras palabras la producción de HMF está directamente ligada a la cantidad de celulosa y el furfural de la cantidad de hemicelulosa que contenga la biomasa (Titirici *et al.* 2012).

Reacciones de deshidratación ocurren igualmente en la matriz, eliminando los grupos funcionales hidroxilo en forma de agua. Los grupos carboxilo son eliminados en forma de CO₂ por medio de descarboxilación. Debido a que los grupos funcionales hidroxilo y carboxilo son remplazados por grupos carbonilo y alqueno por las dos reacciones

mencionadas anteriormente (deshidratación y descarboxilación), se da por consiguiente la aromatización de la materia (Fang *et al.* 2017) (Titirici, 2012).

Las reacciones de polimerización se llevan a cabo debido a que los subproductos de las reacciones pueden seguir reaccionando entre sí. Compuestos como los fragmentos de lignina y polímeros aromáticos de la degradación de la celulosa son altamente reactivos y pueden seguir participando en las reacciones, polimerizándose.

También se pueden producir diversos ácidos, aldehídos y fenoles, principalmente por la hidrólisis de moléculas más pequeñas como el furfural. Los ácidos producidos, entonces actuarán con catalizadores para las reacciones posteriores (Fang *et al.*, 2017).

La carbonización hidrotérmica se clasifica habitualmente respecto a la temperatura. El proceso a alta temperatura se lleva a cabo de 300 a 800 °C, a esta temperatura se producen nanotubos de carbono y materiales en base de grafito. En cambio en el proceso a baja temperatura (180°C a 250 °C), se realizan reacciones de deshidratación y polimerización del material, que dan como resultado materiales carbonosos funcionalizados (Bo Hu *et al.* 2010).

Esta técnica se conoce desde hace mucho tiempo y debido a la creciente necesidad de obtener materiales baratos y que además que se produzcan con métodos amigables con el ambiente, este proceso ha generado que se vuelva a explorar, implementando materias primas de bajo costo, como son los residuos lignocelulósicos (Titiric *et al.* 2008).

Las ventajas de esta técnica son:

- El secado de la biomasa cruda no es necesario (Fiori *et al.* 2014)
- Se realiza en condiciones de temperatura moderada, de entre 150 a 250 °C

- El proceso genera una presión auto-inducida (Braghioli *et al.* 2015)
- No es necesario el uso de productos químicos
- Se genera una gran cantidad de grupos funcionales en superficie, los cuales son ideales para la remoción de contaminantes (Jain *et al.* 2016) y
- La mayoría del carbono al inicio y al final del proceso se mantiene intacto (Bo Hu *et al.* 2010).
- Recuperación de productos furánicos de alto valor agregado, a diferencia de la pérdida de C, H y O como gases en procesos de pirólisis convencionales.

2.4.1. Factor de severidad

La temperatura y el tiempo son factores muy importante en los tratamientos hidrotérmicos. En 1987 se introduce un término que relaciona estas 2 variables, el factor de severidad ($\log R_0$), este se calcula aplicando la ecuación de Overend y Chornet (Eq. 1) y sirve para describir el impacto de los parámetros de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) y tiempo (min) en los compuestos lignocelulosicos y esta descrita por la ecuación.

$$R_0 = t * \exp[(T - 100)/14.75] \quad \text{Eq. 1 Ecuación de severidad}$$

El término 14.75 de la ecuación es la energía de activación (kJ mol^{-1}) basados en que la reacción hidrolítica y las conversiones son de primer orden.

Este término se ha utilizado en diversos estudios como en el de Kabel *et al.* 2007, que estudio el Efecto de la severidad del pretratamiento sobre la solubilidad de la xilosa y la

descomposición de la celulosa de la paja de trigo, reportando que cuando el factor de severidad combinado, más xilosa se libera de la paja de trigo.

Svärd, A *et al.* 2017, analizó el efecto de la severidad en la extracción y recuperación de fracciones de biomasa de paja de canola, en el estudio se reportó la degradación de la biomasa con el aumento en la severidad de extracción, y se observó la disolución de hemicelulosas con altos pesos moleculares.

En el estudio de Hoekman *et al.* 2017, se utilizó el factor de severidad para comparar las condiciones de proceso en diferentes arreglos de sistemas de reactores, comparando el proceso de carbonización hidrotérmica utilizando un extrusor continuo de doble tornillo, con el proceso de HTC convencional.

La severidad es un término que es muy útil, que nos ayuda a observar tendencias y sirve para relacionar los resultados del pretratamiento de diferentes tipos de biomasa con otras variables como rendimiento, composición, etc.

2.4.2. Furanos

Los furanos son heterocíclicos, que se conforman por 5 miembros insaturados, 4 carbonos y un oxígeno. Derivados de este elemento pueden presentar nitrógeno (pirrol) o S (tiofeno) en sustitución del oxígeno, en la figura 2.6 se muestra la estructura de estas moléculas. Los derivados de los furanos son muy diversos, sin embargo estas son las estructuras fundamentales de todos ellos (Gandini & Belgacem, 1997).

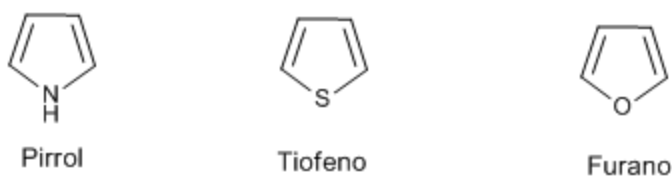


Figura 2.6 Furanos y sus derivados

El furfural es un furano que proviene de la deshidratación de las pentosas. La única forma utilizada comercialmente para la producción del furfural es por medio de la hidrólisis de la biomasa, utilizando como sustrato residuos de maíz, paja de trigo, bagazo de caña, tallos de algodón entre otros.

Para la formación de furfural primeramente se realiza la hidrólisis de la hemicelulosa a monosacáridos (aldopentosa), estos azúcares posteriormente se deshidratan y las moléculas se reciclan, obteniendo así el furfural. En la siguiente figura se muestra el proceso por el cual se obtiene el furfural (Gandini & Belgacem, 1997).

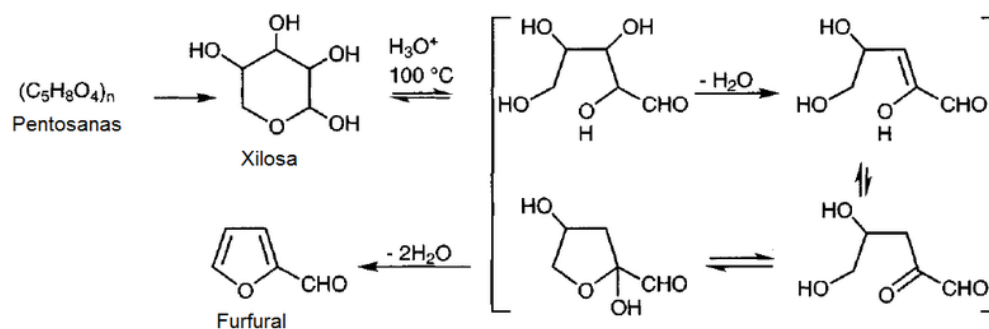


Figura 2.7 Proceso de síntesis de furfural.

Otro derivado del furano que es importante en la industria es el 5-hidroximetil furfural, el cual es producto de la deshidratación de la glucosa. El mecanismo de producción de este compuesto es similar al del furfural, donde se realiza la hidrólisis de la macromolécula, en este caso en particular, la celulosa, se degrada a unidades más pequeñas como la glucosa, la glucosa sufre un proceso de isomerización y se transforma a fructosa, posteriormente suceden una serie de reacciones de deshidratación hasta llegar al 5- hidroximetilfurfural (Melo *et al.*2014)

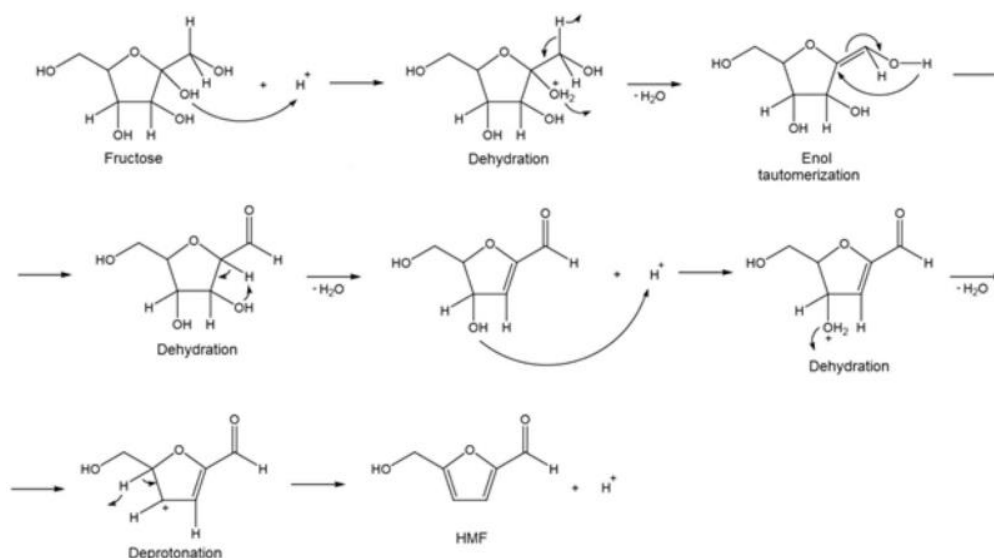


Figura 2.8 Proceso de síntesis de 5-hidroximetilfurfural.

Estas moléculas tienen gran valor comercial, ya que el furfural es utilizado en muchas áreas como precursor de muchos productos en la industria farmacéutica, así como también productos de química fina y para fabricación de polímeros, entre otros. En el caso de 5-hidroximetil furfural, se utiliza principalmente para la obtención de precursores para la producción de combustibles y al igual que el furfural para la síntesis de polímeros (Anthonia & Philip 2015).

2.5. Bagazo de agave

El maguey o agave es una planta nativa de México, es denominada monocárpica, que significa que solo tiene un ciclo reproductivo en el cual florece y posteriormente muere (Castro *et al.* 2013). El agave posee 5 partes principales, que son, el cogollo o meristemo, la piña, la penca u hoja, la espina y la raíz o rizoma. Estas partes se presentan en la figura 2.9.

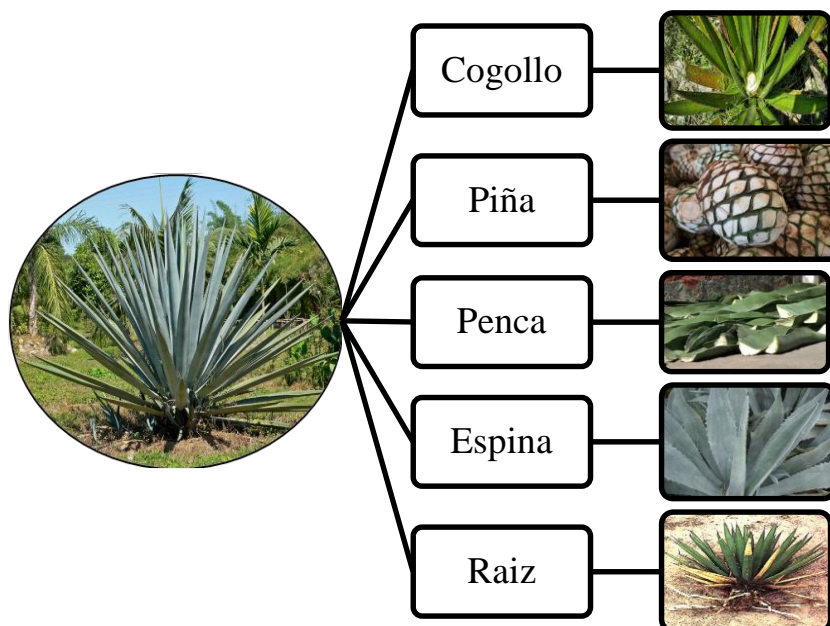


Figura 2.9 Partes del agave

Existe una gran diversidad de especies de agave, se dice que el 75% de todas ellas existen en el país y el 55% solo crecen en México (García *et al.* 2010). Este cultivo es muy importante debido a que con él se realiza la fabricación de diversas bebidas alcohólicas, una de las más conocidas mundialmente y también más consumida, el tequila.

Para la fabricación del Tequila se utiliza la especie *tequilana* Weber variedad azul. El tequila se obtiene por medio de la fermentación y la destilación de los mostos del agave, los cuales se obtienen de la extracción del jugo de la piña. La piña de agave tequilero llega a pesar de 30 a 70 kg y considerando que la cantidad de azúcares que se extrae de este va de 16 al 28% (Castro *et al.* 2013), se está produciendo una gran cantidad de residuos lignocelulósicos, en forma de bagazo de agave.

El bagazo de agave tequilana Weber variación azul se dispone generalmente para composta, por lo que existe un gran interés en su valorización. Entre las opciones, está el

uso del bagazo para la obtención de energía por medio de gasificación, pirólisis y combustión (Parascanu *et al.* 2017), también para la obtención de bioetanol (Caspeta *et al.* 2014). En este trabajo se enfocara en la valorización del bagazo para la producción de materiales carbonosos y la obtención de furfural y 5-hidroximetilfurfural, que son sustancias de alto valor comercial.

Se espera usar los materiales carbonosos producidos a partir del bagazo de agave para la remoción de contaminantes en agua. Existen estudios en los cuales se estudian las bondades de esta biomasa. Reyes y colaboradores (2009) estudiaron el bagazo de agave para la remoción de cromo (III) en agua, obteniendo una máxima adsorción de 11.44 mg/g. Nieto en 2010 obtuvo altas remociones de arsénico con carbón activado obtenido del bagazo de agave alcanzando hasta el 100% de remoción, mientras que Velázquez y colaboradores en 2013 realizaron la adsorción de diferentes cationes en medio acuoso con bagazo de agave como bio-adsorbente, obteniendo remociones de 8, 14 y 36 mg/g para el zinc, cadmio y plomo respectivamente. Estos estudios nos indican la eficacia de esta materia prima como adsorbente para remoción de contaminantes iónico.

Capítulo 3: Metodología

En el siguiente capítulo se explican a detalle la metodología que se llevó a cabo a lo largo de la investigación. Esta puede dividirse en 4 partes, la caracterización de la biomasa (determinación de humedad, cenizas, lignina, celulosa, hemicelulosa y análisis elemental), el proceso de obtención de los materiales carbonosos (HTC, carbonización y activación), análisis de la fracción líquida (GC/MS y HPLC) y caracterización de los materiales carbonosos (BET y Dubinin-Radushkevich)

Esta investigación se realizó durante una estancia de 6 meses en el Université de Lorraine en Francia. En particular se trabajó en el departamento de «bio-sourced materials», el cual desarrolla y caracteriza nuevos materiales porosos derivados de recursos naturales. El grupo se encuentra bajo la supervisión de la Dra. Vanessa Fierro y se encuentra en Epinal, en la Escuela Nacional de Tecnología e Industrias de la Madera o ENSTIB.

3.1. Caracterización de la materia prima

Para la caracterización de la materia prima se midieron parámetros de humedad, cenizas, volátiles y carbón fijo, además de que se analizó la cantidad de celulosa, hemicelulosa y lignina que había presente en el material.

3.1.1. Humedad y cenizas

El análisis de humedad y cenizas, se realizaron por medio de la norma ASTM E871, E1755, respectivamente.

La determinación de cenizas y humedad deben de realizarse de manera simultánea para evitar errores de cálculo.

3.1.1.1. Humedad

Para determinar la humedad, se lleva a peso constante un crisol a una temperatura de 105 ± 1 °C en el horno. Se pesa aproximadamente 1g de la biomasa y se registra el peso exacto. Después, la muestra se deja en el horno a 105 ± 1 °C y se revisa el peso cada media hora, hasta que el peso varíe en el orden de 0.1 mg, por último, se procede a enfriar a temperatura ambiente en el desecador para posteriormente pesar y registrar peso.

Para el cálculo de la humedad se utiliza la siguiente formula:

$$\% \text{ de humedad muestra} = \left[\frac{W_i - W_f}{W_i - W_c} \right] \times 100 \quad \text{Eq. 2}$$

Donde:

W_c = peso del contenedor, g

W_i = peso inicial, g

W_f = peso final, g

3.1.1.2. Cenizas

Se toma el mismo crisol con la muestra a la que se determinó la humedad y se introduce en la mufla a 575 ± 25 °C durante 6 horas, se deja enfriar en el desecador y se registra el peso, después se realiza el cálculo de cenizas, con la siguiente formula.

$$\% \text{ cen} = \left[\frac{m_{cen} - m_{cont}}{m_{od} - m_{cont}} \right] \times 100 \quad \text{Eq.3}$$

Donde:

$\%_{cen}$ = porcentaje de ceniza de una muestra secada a 105°C

m_{cen} = masa de ceniza en el crisol, g

m_{cont} = masa tarada del contenedor, g

m_{od} = masa inicial secada a 105°C y contenedor, g

3.1.2. Determinación de celulosa, hemicelulosa y lignina

Para la determinación de las fracciones: lignina, celulosa y hemicelulosa, se utilizaron las técnicas presentadas por Wise *et al.* 1956 y Rowell 2012. Las cuales se describen brevemente a continuación.

Antes de empezar con las determinaciones, la materia se debe encontrar libre de extractos, para esto se utilizó una extracción con agua caliente por medio de un sistema Soxhlet, este método permite eliminar taninos, Gomas, colorantes, azúcares y almidones, entre otros compuestos.

Para la extracción se necesita llevar a peso constante un cartucho y fibra de vidrio. Después se pesa aproximadamente 5 g de bagazo de agave y se coloca dentro del cartucho para posteriormente realizar la extracción con el soxhlet. La extracción se realiza durante 3 ciclos de una hora cada uno. Al término del proceso, el cartucho se seca a 105°C y se almacena para su próxima utilización.

3.1.2.1. Lignina

La lignina se determina pesando 0.2 g del bagazo de agave sin extractos. Se agregan 3 ml de una solución al 72% de H₂SO₄ y se deja en agitación durante 2 h. Después se agregan 70 ml de agua destilada y se colocan dentro del horno a 20°C durante 1h. La muestra se filtra al vacío y se lleva a peso constante. El residuo en el papel filtro es la cantidad de lignina presente en el bagazo de agave.

Para cada determinación, el cálculo de lignina se realiza de la siguiente forma:

$$Lignina, \% = \frac{A * 100}{W} \quad Eq.4$$

Donde:

A=Peso de la lignina, g

W= Peso seco de la muestra, g

3.1.2.2. Celulosa y hemicelulosa

La holocelulosa es la suma del contenido de celulosa y hemicelulosa, esta es extraída primeramente para servir como base para la determinación de celulosa, que se determinara con un proceso posterior, de manera que la cantidad de celulosa se obtiene de manera directa y la hemicelulosa puede ser determinada de manera indirecta, por diferencia.

La holocelulosa se determina pesando 1g de bagazo de agave sin extractos, el cual es transferido a un recipiente cerrado, se agregan 32 ml de agua destilada, 0.4 g de NaClO₂ y 0.2 ml de ácido acético, la mezcla se mantiene a una temperatura de 70°C durante 6 h, en el transcurso de ese tiempo se agrega 0.4 g de NaClO₂ y 0.2 ml de ácido cada hora. Al

término se filtra al vacío, se seca a 105°C y se realizan los cálculos pertinentes para obtener la cantidad de holocelulosa.

El cálculo de la holocelulosa se realiza de la siguiente forma:

$$\text{Holocelulosa, \%} = \frac{A * 100}{W} \quad \text{Eq.5}$$

Donde:

A=Peso de la holocelulosa, g

W= Peso seco de la muestra, g

Para la determinación de celulosa, se pesan 0.3 g de holocelulosa, se adiciona 1.5 ml de una solución 17.5% de NaOH, se mantiene en reposo durante 5 min y se agrega nuevamente 1.5 ml de NaOH al 17.5%, repitiéndose este proceso un total de 3 veces. Posteriormente se deja en reposo durante 30 minutos, al término de este tiempo, se adicionan 5 g de agua destilada, se deja en reposo nuevamente durante una hora y se filtra al vacío. El filtrado se lava primeramente con la solución de NaOH al 17.5% y después se lava con una solución al 5% de ácido acético, por último, se seca y registra el peso.

El peso registrado al término de este procedimiento es únicamente la cantidad celulosa en la muestra, así que por diferencia de la cantidad de muestra utilizada al principio (holocelulosa), menos la cantidad residual (celulosa), se obtiene la cantidad de hemicelulosa.

El cálculo de la celulosa y hemicelulosa está representado con las siguientes formulas:

$$Celulosa, \% = \frac{A \cdot 100}{W} \quad Eq.6 \quad Hemicelulosa, \% = Holocelulosa, \% - Celulosa, \% \quad Eq.7$$

Donde:

A=Peso de la celulosa, g

W= Peso seco de la muestra (holocelulosa)

3.1.3. Análisis elemental

El análisis elemental fue realizado con el equipo Elementar EL Cube, para determinar el contenido de carbón, nitrógeno e hidrogeno. El contenido de oxígeno es obtenido mediante diferencia.

Las muestras deben estar completamente secas antes del estudio, es por eso que deben colocarse en el horno a 60°C durante 2 horas, después se pesan aproximadamente 2 mg y se introducen en el equipo, donde las muestras son procesadas por combustión a alta temperatura.



Figura 3.1 Equipo Elementar EL Cube, utilizado para análisis elemental.

3.2. Carbonización hidrotérmica (HTC)

Se planteó el proceso de carbonización hidrotermal con la biomasa de bagazo de agave empleando dos parámetros principales, temperatura y tiempo. Se estableció que se trabajaría en un rango de temperaturas de 130 a 180°C con tiempos de 1 a 24 horas. Se obtendrán 36 muestras por duplicado de la fracción sólida y 36 muestras por duplicado de la líquida. En la tabla 3.1 se muestra la matriz de experimentos planteado en este estudio.

Tabla 3.1 Matriz experimental respecto al tiempo y temperatura.

| | 130°C | | 140°C | | 150°C | | 160°C | | 170°C | | 180°C | |
|-----|-------|----|-------|----|-------|----|-------|----|-------|----|-------|----|
| 1h | I | II | I | II | I | II | I | II | I | II | I | II |
| 2h | I | II | I | II | I | II | I | II | I | II | I | II |
| 4h | I | II | I | II | I | II | I | II | I | II | I | II |
| 6h | I | II | I | II | I | II | I | II | I | II | I | II |
| 12h | I | II | I | II | I | II | I | II | I | II | I | II |
| 24h | I | II | I | II | I | II | I | II | I | II | I | II |

Se trabajó con autoclaves de 140 mL, en estas se debe trabajar a menos de 1/3 del volumen total, es por eso que en todas las pruebas se utilizó un volumen de 45 mL de agua destilada y se estableció un peso de 3 g de biomasa en cada prueba.



Figura 3.2. 1) Bagazo de agave, 2) Autoclave, 3) Hidrochar de bagazo de agave al término del proceso hidrotérmico, 4) Hidrochar sin fracción líquida.

3.3. Carbonización

La carbonización de la fracción sólida obtenida del proceso hidrotérmico es llevada a cabo en un horno tubular con tubo de cuarzo a 900°C bajo flujo constante de 90 mL/min de N₂, medido en condiciones STP.

Se registra el peso constante del crisol a emplear y sobre él se pesa aproximadamente 1g de hidrochar. Se coloca la canoa dentro del borde del tubo de cuarzo y se desliza hasta quedar centrado justo a la mitad del horno. Posteriormente se colocan los tapones con la entrada del gas y el escape de gases y ajusta el flujo de N₂ deseado. Es necesario purgar el aire del interior del tubo una vez que este último esté perfectamente cerrado, para esto se deja fluir el N₂ durante 1 hora antes de comenzar el programa de calentamiento. El programa de carbonización a utilizar es el siguiente: 900°C durante un tiempo de retención de 1 hora con una rampa previa de 2°C/min. Una vez finalizado el programa se deja enfriar el horno hasta al menos 80°C para poder retirar la muestra para evitar la oxidación de la misma. El crisol es dejado enfriar en el desecador antes de registrar el peso del material carbonizado.

3.4.Activación

Para el proceso de activación con CO₂ se optimiza el parámetro de tiempo para conseguir el mayor rendimiento de activación, para esto se prueba 4 tiempos diferentes de activación, es decir, 15, 30, 45, 60 minutos de interacción de CO₂ con el material a una temperatura de 900°C. El flujo utilizado para este proceso es de 50 mL/min de CO₂ medidos a condiciones STP. Para alcanzar la temperatura de 900°C se utiliza una atmósfera controlada de N₂, introducido en el tubo a un flujo de 100 mL/min medido en condiciones STP y posterior al tiempo de activación se deja enfriar el horno bajo el mismo flujo de nitrógeno de la misma manera que en la etapa de carbonización. Para la rampa de temperatura se utilizan 5°C/min hasta alcanzar los 900°C y realizar el cambio de gases. De igual manera que en la carbonización, es necesario purgar el aire del tubo con nitrógeno durante 1 hora antes de comenzar con el experimento. Se seleccionó el hidrochar 180°C y 6h para realizar las pruebas de activación.

3.5.Análisis de fracción líquida

Se seleccionan 8 muestras de fracción líquida con diferentes severidades en el tratamiento hidrotérmico para ser analizadas primeramente por cromatografía de gases acoplada a masas (GC-MS) para realizar un análisis cualitativo y consecuentemente seleccionar las muestras en donde se observara la presencia de los productos furánicos de interés tales como Furfural (FU) y 5-Hidroximetil furfural (5-HMF) para ser analizadas por HPLC.

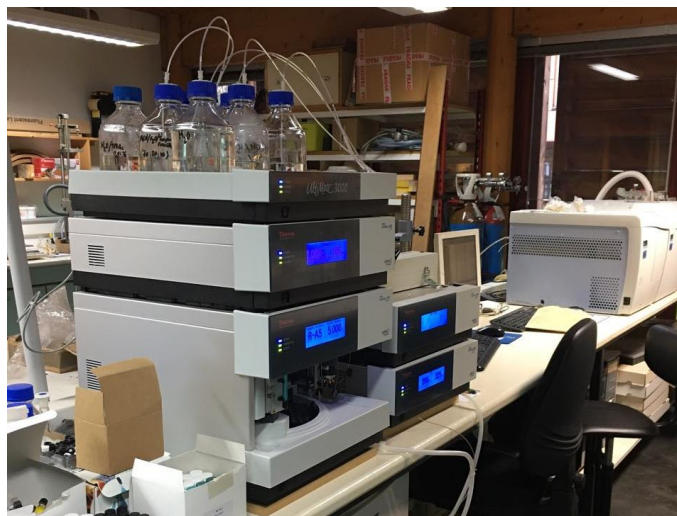


Figura 3.3 Equipo Dionex Ultimate 3000 y Clarus 500 GC equipos utilizados para el análisis de líquidos.

3.5.1. GC-MS

Las muestras se sometieron a una extracción líquido/líquido 1:5 con diclorometano y se conserva la fase orgánica, para ser analizada en el cromatógrafo.

El análisis se lleva a cabo en un cromatógrafo de gases *Clarus 500 GC* (Perkin-Elmer Inc., USA) acoplado a un espectrómetro de masas *Clarus 500 MS* (Perkin-Elmer Inc., USA). Se realiza la lectura en una columna capilar de sílice fundida (Rxi-5Sil MS; 30m x 0.25mm, 0.25 μ m espesor; Restek, USA). El volumen de inyección es de 0.5 μ L a 275°C en modo splitless durante 1 minuto. El Helio (Alphagaz 2, Air Liquide) se usa como gas acarreador a un flujo constante de 1 mL/min. El programa de temperatura del horno es el siguiente: 40°C constante por 2 minutos, 40 a 325°C a un incremento de 7.5°C/min y después a 325°C constantes por 5 minutos. La ionización se logra bajo el modo de impacto de electrones (energía de ionización de 70eV). La fuente de iones y las temperaturas de transferencia de línea son 250 y 330°C respectivamente. Los compuestos

se identifican en comparación con la base de datos de masas del NIST (US National Institute of Standards and Technology, USA).

3.5.2. HPLC

Los compuestos furánicos se cuantifican utilizando un equipo de cromatografía líquida de alta resolución *Dionex Ultimate 3000* equipado con auto-muestreador, arreglo de diodos y detectores de fluorescencia (Thermo Scientific). Se realiza una curva de calibración de 5 puntos para cada compuesto utilizando soluciones estándar. Se utilizan 4 longitudes de onda UV-Vis: 206, 216, 277 y 287 nm. Mezclas de agua y acetonitrilo se emplean como fases móviles con relaciones de volumen agua/acetonitrilo que cambian de 95:5 a 0:100 durante los 37 minutos totales del análisis.

3.6. Caracterización del material

Para medir las propiedades se utilizarán diferentes técnicas para caracterizar textural y estructuralmente los carbonos, como el modelo BET para la obtención del área superficial y Dubinin Radushkevich para la obtención de microporosidad.

3.6.1. Tamaño y distribución de poro

El área superficial, la distribución de poros y otros parámetros texturales, serán determinados mediante adsorción de nitrógeno a 77 K, usando el equipo Quantachrome Autosorb I, con el software Micrometrics ASAP 2020 Surface Area and Porosity Analyzer V3.0. El proceso de desgasificación es llevado a cabo a 300°C. El cálculo de área superficial será realizado por el modelo de BET y el cálculo de microporosidad se hará por medio del modelo de Dubinin-Radushkevich.

Capítulo 4: Resultados

En el siguiente capítulo se presentan los resultados obtenidos a lo largo de esta investigación. Discutiendo cada uno de estos y comparándolos con estudios anteriores, empezando por la caracterización de la biomasa, el proceso de HTC, la caracterización de biochar y de licores, después, cuantificación de furanos, procesos de carbonización y activación y finalmente la caracterización de los materiales carbonosos obtenidos.

4.1. Caracterización de biomasa

El análisis de humedad del bagazo de agave, arrojó que la biomasa contiene un promedio de 6.4% de humedad, esta prueba se realizó por triplicado.

El bagazo de agave antes de cualquier prueba, tuvo que ser molido, para homogenizar la muestra y se observó una diferencia en el contenido de cenizas entre la parte pulverizada de la materia antes de la molienda y la fibra cortada.

El bagazo de agave presentó un contenido de cenizas de 9.6%, esta prueba se realizó por triplicado.

El contenido de celulosa, hemicelulosa, lignina y extractos se presentan en la siguiente tabla (Tabla 5.1). Cada determinación se realizó por duplicado.

Tabla 4.1 Porcentaje de lignina, celulosa, hemicelulosa y extractos en el bagazo de agave.

| Parámetro | Porcentaje (%) |
|--------------|----------------|
| Lignina | 16.2 |
| Celulosa | 42.8 |
| Hemicelulosa | 22.5 |
| Extractos | 12.0 |

La cantidad de celulosa, hemicelulosa y lignina encontrada, es consistente con la cantidad reportada en trabajos anteriores. Cedeño y Alvares reportaron en 1999, 15% de lignina, 43% de celulosa y 19% de hemicelulosa para el agave tequilana en base seca. Mientras que Saucedo en 2011, registro 15% de lignina, 42% de celulosa y 20% de hemicelulosa. Ojeda en 2014 reporto un 23% de hemicelulosa, 47% de celulosa, pero un 11% de lignina, esto probablemente porque el agave tuvo un proceso diferente durante la fabricación del tequila, que afecto la cantidad de lignina en el bagazo.

Los resultados del análisis elemental realizado al bagazo de agave se presentan en la tabla 5.2, donde se muestra el contenido en porcentaje de carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, más no se detectó azufre en la biomasa. El análisis elemental se realizó por duplicado.

Tabla 4.2 Composición elemental del bagazo de agave.

| Composición elemental (% Masa) | | | | | |
|---------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Muestra | C% | %H | %O | %N | %S |
| AGV | 44.8 | 6.1 | 47.4 | 0.2 | * |

Nieto en 2010, realizó un estudio en el que utilizó el bagazo de agave para desarrollar carbón activado y realizó análisis elemental de la biomasa, reportando un contenido de 45% de carbono, 5.9% de hidrogeno y 0.3% de nitrógeno, cantidades similar a las obtenidas en este estudio.

4.2. Carbonización hidrotérmica (HTC)

El porcentaje de rendimiento hidrotérmico se presenta a continuación en la figura 4.1a se observa que al aumentar el tiempo de residencia y la temperatura, hay una disminución del rendimiento del hidrochar, pasando de 96% a condiciones de 130°C/1h, a 62% con condiciones de 180°C/24h. Se observa una repentina disminución del rendimiento a un tiempo de 3h, entre las pruebas obtenidas a 150 y 160 °C, pobremente debido a que por debajo de 150°C, las reacciones de hidrólisis apenas empiezan a realizarse, aun no tienen el tiempo, ni la temperatura suficiente para llevarse a cabo. Jeder 2017, encontró que a 160°C y 3 horas la mayoría de la hemicelulosa presentes en huesos de oliva se hidroliza, lo cual parece concordar con la disminución del rendimiento que existe a partir de ese punto (160°C/4h) en la gráfica 5.1a.

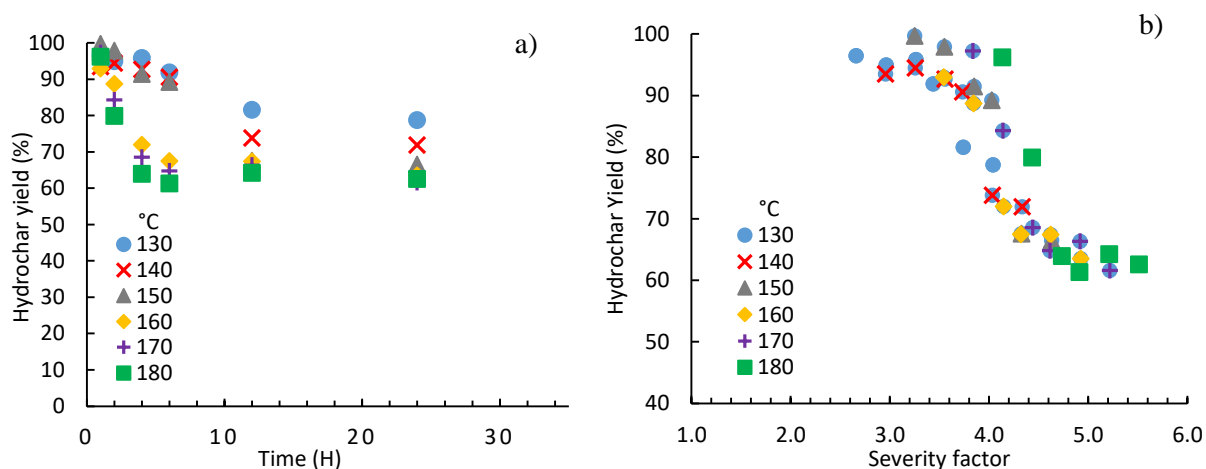


Figura 4.1 Porcentaje de rendimiento de tratamiento hidrotérmico en función de a) Diferentes tiempos de proceso b) Factor de severidad del tratamiento.

En la figura 4.1b se muestra como afecta el factor de severidad al rendimiento del hidrochar, al igual que como pasa con el tiempo de reaccion, entre mas grande sea el factor de severidad, menor es el rendimiento de hidrochar. A severidades bajas (menores a 4.0) el tiempo parece ser el factor determinante para la disminución del rendimiento. A condiciones de proceso de 140°C/12h (severidad < 4.0) se obtiene un rendimiento de 73.8%, mientras que a condiciones con mayor temperatura y menor tiempo pero igual severidad se obtienen rendimientos mayores, por ejemplo 150°C/6h (severidad=4.0) con un rendimiento de 89.2%. Otro ejemplo de esto es a 130°C/4h (severidad=3.2), donde se obtiene un rendimiento de 95.8%, a 140°C/2h (severidad =3.2) rendimiento de 94.5% y a 150°C/1h (severidad 3.2) 99.7% de rendimiento. A severidades mas altas (severidad > 4.0), se observa que la temperatura se convierte en el factor determinante en la disminución del rendimiento, por ejemplo a 170°C/6h (severidad= 4.6) se obtiene un rendimiento de 64.6%, mientras que a 160°C/12h y a 150°C/24h (ambas severidad= 4.6) se obtiene 67.4% y 66.5% respectivamente.

Comparando a otros estudios, se obtienen rendimientos comparables a los obtenidos por Jeder *et al.* 2017 por HTC con sustrato de huesos de oliva, Sabio *et al.* 2016 con la biomasa de cáscara de tomate residual, con alrededor de 70% y 60% rendimiento de hidrochar, respectivamente, en condiciones de trabajo similares. Obteniendo mayores rendimientos de hidrochar en comparacion a los obtenidos por Álvarez-Murillo *et al.* 2015, en condiciones de tratamiento similares.

Los hidrochares fueron analizados por el equipo vario El cube, obteniendo el contenido elemental y se obtuvieron las relaciones molares de las especies.

En la figura 4.2 se grafica la relación que existe entre la severidad y la relación O/C, y se observa una disminución en el factor O/C conforme aumenta la severidad del proceso. Se obtuvo un valor de $O/C = 0.76$ a una severidad de 2.7, y a la severidad mas alta se presentó una relacion $O/C = 0.60$ (severidad de 5.5). Esta disminución en la relación O/C se puede explicar debido a que en el proceso de HTC, las reacciones como de deshidratación y descarboxilación, eliminan el oxígeno que se encuentra presente en la materia organica en forma de agua y CO_2 , provocando asi el enriquecimiento en carbono (Jeder *et al.* 2017) (Álvarez-Murillo *et al.* 2015) (Gao *et al.* 2016).

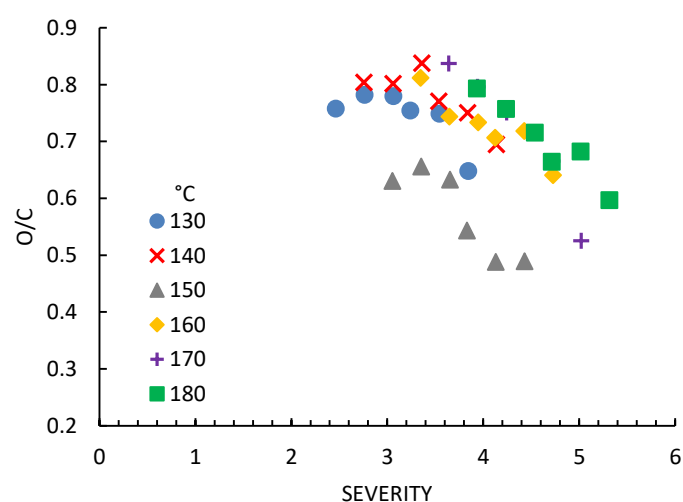


Figura 4.2. Variación de la relación O/C conforme a la severidad.

La relacion O/C presentada en los carbones es relativamente alta en comparación con otros estudios, Jeder *et al.* 2017 y Zhou *et al.* 2017 presentaron relaciones menores de 0.27 y 0.33 respectivamente, lo cual indica que el carbón sintetizado en este estudio posee una mayor cantidad de grupos funcionales.

4.3. Carbonización del hidrochar

El hidrochar por si solo, no posee una alta área superficial y su porosidad es baja, por eso se realizó la carbonización y posteriormente activación del material, para el desarrollo de esas 2 características.

Para el proceso de carbonización se seleccionó primeramente diferentes hidrochares obtenidos a diferentes severidades. Se seleccionaron los hidrochares obtenidos a 130°C/6h (severidad= 3.4), 150°C/4h (severidad= 3.8), 140°C/12h (severidad= 4.0), 170°C/4h (severidad= 4.4), 180°C/6h (severidad= 4.9), 180°C/24h (severidad= 5.5) y se carbonizó el bagazo de agave sin tratamiento, para tenerlo como referencia.

Se mencionó anteriormente que el porcentaje de rendimiento del hidrochar disminuye cuando aumenta la severidad, sin embargo, para el rendimiento de carbonización, sucede lo contrario, se obtuvo un mayor rendimiento de carbonización, cuando los carbonos eran tratados a severidades altas (figura 4.3). El bagazo de agave sin tratamiento presentó un rendimiento del 15%, mientras que el hidrochar tratado a 180°C/24h obtuvo un rendimiento de 32.4%.

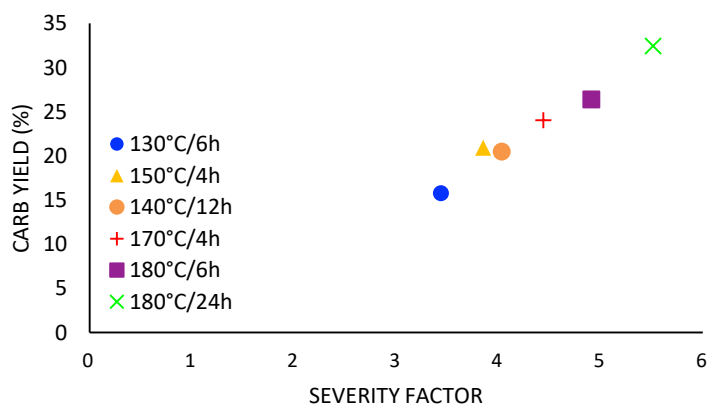


Figura 4.3 Porcentaje de rendimiento de carbonización en función de la severidad.

Se calculó el rendimiento total del proceso hasta la obtención del material carbonizado. Si bien se tienen altos rendimientos en el HTC, los rendimientos obtenidos al carbonizar fueron bajos, dando un promedio total de proceso de 16.5%. Los máximos rendimientos se presentaron a 180°C/24h y 150°C/4h con 20.3% y 19.1% respectivamente. Lo que se ve en la tabla 5.3 es que al final, hay que encontrar un punto de equilibrio entre el rendimiento del HTC y el rendimiento de carbonización, esto debido a que aunque se presentaron rendimientos altos de HTC a severidades bajas (91 - 87%), al carbonizarse se presentan rendimientos menores a esas condiciones (15- 21%), debido a la eliminación del material en forma de compuestos volátiles, en cambio a severidades más altas, el rendimiento de HTC son menores (62%), pero el porcentaje de carbonización es mayor (26- 32%), hay una menor pérdida por la formación de volátiles, probablemente porque estas sustancias fueron tratadas y recuperadas en la fase líquida del tratamiento HTC.

Tabla 4.3 Rendimiento en diferentes etapas del proceso.

| Hidrochar | Rendimiento HTC (%) | Rendimiento de Carbonización (%) | Rendimiento Total (%) |
|------------------|----------------------------|---|------------------------------|
| Sin HTC | ----- | 15.1 | 15.1 |
| 130°C/6h | 87.6 | 15.7 | 13.8 |
| 150°C/4h | 91.5 | 20.9 | 19.1 |
| 170°C/4h | 68.5 | 24.0 | 16.4 |
| 180°C/6h | 61.3 | 26.4 | 16.2 |
| 140°C/12h | 73.8 | 20.5 | 15.1 |
| 180°C/24h | 62.6 | 32.4 | 20.3 |

4.4. Activación

Borrero *et al.* en 2017 realizó un estudio de valorización utilizando HTC a huesos de oliva, en ese estudio se definió el uso de condiciones de proceso intermedias de 180°C/6h, obteniendo buenos resultados en la producción de FU. Debido a que se espera tener un aprovechamiento integral de la biomasa (bagazo de agave), no solo enfocándose en la producción de carbón, sino también en los subproductos que se encuentran en la fracción líquida, se decidió trabajar a estas condiciones de 180°C/6h.

La activación del carbón se realizó utilizando diferentes tiempos de activación, utilizando 15, 30 y 45 minutos. La activación fue realizada con atmósfera de CO₂ y se determinó el tiempo al que se obtiene el mayor rendimiento, para posteriormente contrastar con los resultados de área superficial y porosidad, y así seleccionar el carbón que presente una buena relación entre rendimiento y características texturales.

Como se observa en la tabla 5.4, la activación de 15 minutos con CO₂ obtuvo los mejores resultados en términos de rendimiento, dando el 71% de la producción de carbón activado. Por otra parte, el rendimiento total del proceso después de la activación resulta ser del 12%. Entonces se tiene una disminución del 16.2% (rendimiento total al término de la carbonización) a 11.7% (rendimiento total al término de la activación).

Tabla 4.4 Rendimiento total obtenido de la activación de carbonos de bagazo de agave con CO₂ a diferentes tiempos de activación.

| CO ₂ (min) | Rendimiento de Activación (%) | Rendimiento Total (%) |
|-----------------------|-------------------------------|-----------------------|
| 15 | 71 | 11.7 |
| 30 | 61 | 10.0 |
| 45 | 54 | 8.9 |

4.5. Caracterización de materiales carbonosos

Los carbonos obtenidos con el tratamiento HTC de 130°C/1h, 130°C/6h, 150°C/4h, 180°C/6h, 180°C/24h, el carbón obtenido del agave sin HTC, los CA provenientes de la activación con CO₂ del carbón 180°C/6h (A15, A30, A45), fueron caracterizados mediante BET. En la figura 4.4 se muestra porcentaje de quemado (Burn off) en relación al área superficial desarrollada en los diferentes procesos. Se observa que el área superficial aumento respecto al porcentaje de quemado, esto debido a eliminación de materia volátil, y al realizarse esta liberación se genera una mayor área superficial.

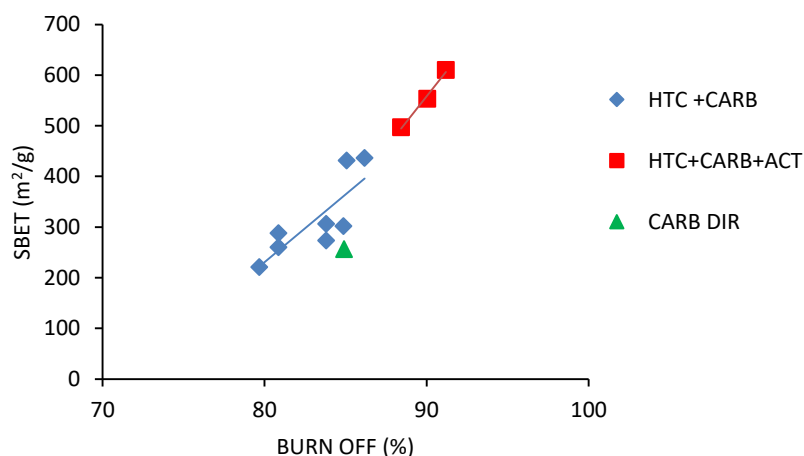


Figura 4.4 Área superficial en relación al porcentaje de quemado en diferentes procesos

El carbono de bagazo de agave sin tratamiento presenta un área superficial inicial de 256 m²/g. Respecto al área superficial en relación a la carbonización obtenida a ciertas condiciones de HTC, no parece encontrarse una tendencia directa en relación con la severidad. La máxima área superficial obtenida con los carbonos (sin activación) fue de 306 m²/g, el cual tuvo un tratamiento de HTC a 180°C/6h (severidad= 4.9).

La activación fue el realizada con el carbón mencionado anteriormente (condiciones de HTC 180°C/6h), aumentando su área superficial de 306 m²/g con activación a 497 m²/g (15 min de activación) y sigue en aumento conforme aumenta el tiempo de activación llegando a 610 m²/g (45 min de activación).

En comparación con estudios anteriores, tenemos el realizado por Jeder *et al.* 2017, donde se realizó carbonización de hidrochares y se obtuvo áreas superficiales de hasta 1200 m²/g, el doble a la obtenida durante este estudio. Si bien, el área superficial es muy importante para la remoción de contaminantes, existen estudios en los cuales se valora más la presencia de grupos funcionales para la remoción, como el realizado por Zhou *et al.* 2017, donde se llevó acabo la carbonización de hidrochares a base de cascaras de plátano y se obtuvo una área superficial de 31.65 m²/g, aunque este último presenta una área superficial muy baja, presentó remociones de 359 mg/g de Pb (II), por la gran cantidad de grupos funcionales en su estructura. Entonces el área superficial obtenida del carbón a base de bagazo de agave, se encuentra en un término intermedio considerando estos 2 estudios, donde se tiene una menor área superficial a la presentada por Jeder *et al.* 2017 y una mayor a la presentada por Zhou *et al.* 2017.

El volumen de mesoporosidad se muestra en la tabla 4.5, donde el carbón de agave sin ningún tratamiento presentó un volumen de 0.051 cm³/g, este fue aumentando paulatinamente respecto a la severidad, llegando hasta 0.18 cm³/g. Esto se explica debido a que durante la pirólisis los átomos de carbono son liberados del material para la formación de poros, generando ensanchamiento de los mesoporos (Liu *et al.* 2010).

Tabla 4.5 Volumen de mesoporosidad de los materiales carbonosos obtenidos

| Carbón | severidad | Vmes (cm³/g) |
|------------------------------|------------------|--------------------------------|
| AGV-C | ---- | 0.051 |
| 130°C/1h | 2.66 | 0.054 |
| 150°C /4h | 3.85 | 0.071 |
| 140°C /12h | 4.04 | 0.115 |
| 180°C /6h | 4.91 | 0.094 |
| 180°C /24h | 5.51 | 0.18 |
| Carbón activado (min) | severidad | Vmes (cm³/g) |
| A15 | 4.91 | 0.093 |
| A30 | 4.91 | 0.071 |
| A45 | 4.91 | 0.063 |

El carbón elegido para la activación (Carbón producido a HTC 180°C/6h) presentó un volumen total de poro de 0.94 cm³/g, el cual fue disminuyendo a 0.93 cm³/g (15 min de activación), 0.071 cm³/g (30 min de activación) y 0.63 cm³/g (45 min de activación), si existe esta disminución del volumen total de poro, pero un aumento en el área superficial, se esperaría que sea por el desarrollo de la microporosidad.

4.6. Análisis de la fracción líquida

También se analizó la fracción líquida, debido a que en esta se pueden extraer subproductos de interés comercial, como lo es el furfural, que es usado como precursor para producir diversos solventes y productos para química fina.

Al final de la carbonización HTC se recuperó aproximadamente el 60%, del agua utilizada al principio de este proceso.

Se seleccionaron 8 muestras para el análisis con GC/MS y HPLC, se seleccionaron respecto a la severidad del proceso por el que se obtuvieron, seleccionándose valores bajos, medios y altos: 140/2h (severidad= 3.2), 150/4h (severidad= 3.8), 130/24h

(severidad= 4.0), 170/4h (severidad= 4.4), 170/12h (severidad= 4.9), 180/12h (severidad= 5.2), 170/24h (severidad= 5.2), 180/24h (severidad= 5.5).

Con el análisis de GC/MS se encontraron diversos compuestos, como 1,2- dimetil-benceno, 1-2 furanil-etanona, pirroles, fenol, entre otros. Los compuestos de interés, el FU y 5-HMF, que provienen directamente de la hidrólisis de la hemicelulosa y celulosa respectivamente, se encontraron en la mayoría de las muestras. Se observó, que estos se empiezan a producir a severidades mayores de 4.04 y por debajo de ese valor no se detecta la presencia de estos compuestos. En la figura siguiente se muestra el cromatograma de GC/MS, obtenido a 170°C/12h, condiciones a las cuales se detectó la mayor producción de FU Y 5-HMF, en él se muestra 2 señales principales correspondientes al FU y al 5-HMF, a un tiempo de retención de 7.61 y 10.15 min respectivamente.

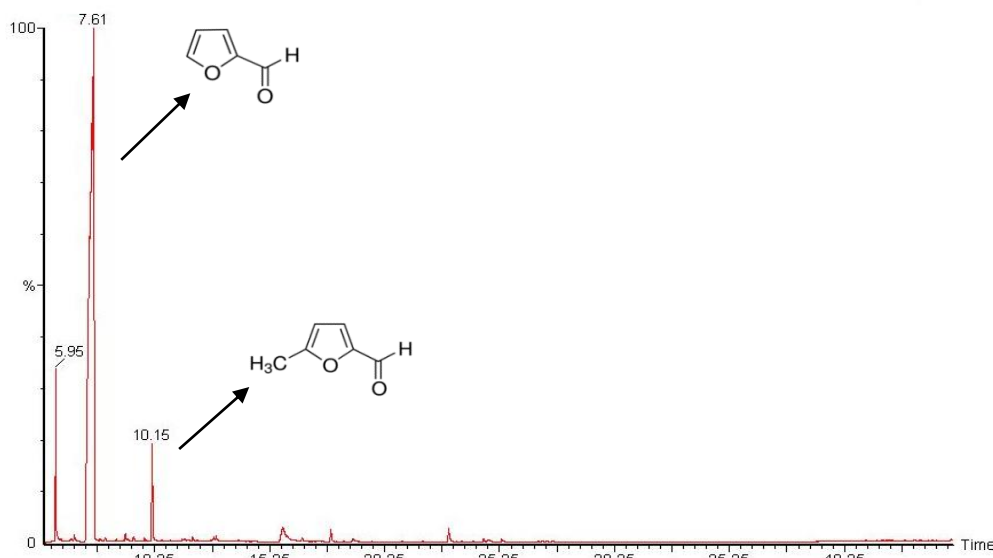


Figura 4.5 Cromatograma GC/MS de la fracción líquida obtenida a una severidad de 4.92: 1) Furfural, 2) 5-HMF.

La mayor cantidad de FU y 5-HMF se encontraron a 170°C/12h (severidad= 4.92), para los 2 compuestos, después la producción de estos decrece (Figura 4.7). La máxima cantidad producida fue de 1.9 g/L y 0.8g/L para el furfural y 5-HMF, respectivamente, con 7% de rendimiento en la producción de furfural y 2% en la producción de 5-HMF.

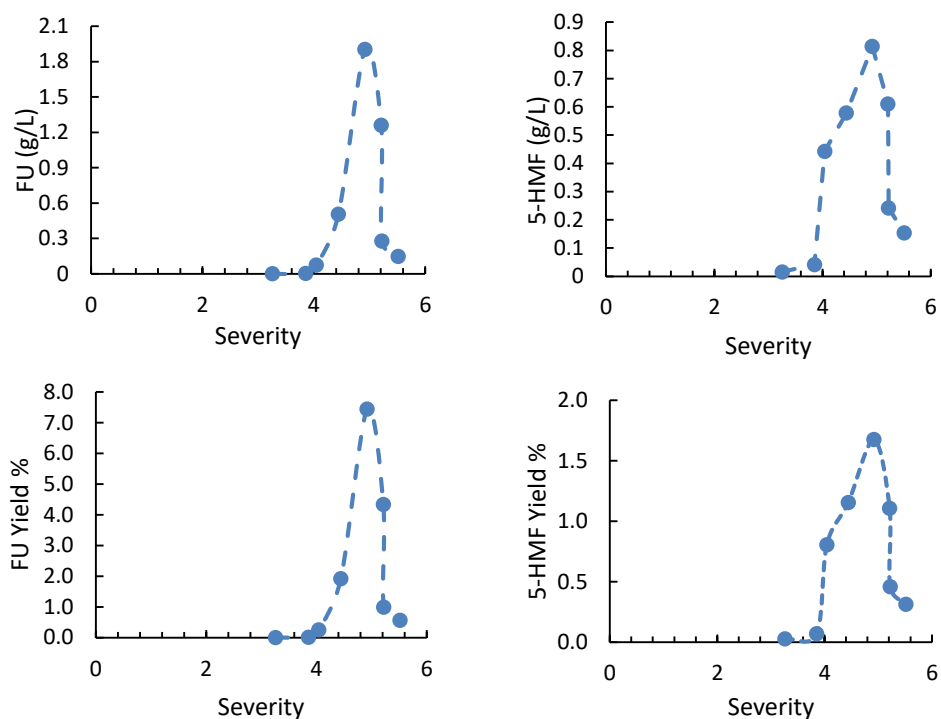


Figura 4.6 Producción en g/L de a) Furfural y b) 5-(hidroximetil)furfural con respecto a la severidad. Porcentaje de rendimiento de c) Furfural y d) 5-(hidroximetil)furfural con respecto a la severidad.

Los rendimientos obtenidos de furfural y 5-HMF son mayores en algunos estudios, como el rendimiento furfural de Reza *et al.* 2014 y el rendimiento obtenido de 5-HMF en comparación al de Machado *et al.* 2017, sin embargo, en general los rendimientos son relativamente menores a otros presentados en la bibliografía. En la siguiente tabla se muestran las comparaciones.

Tabla 4.6. Contenido de furfural y 5-hidroximetilfurfural reportados en la bibliografía

| | Bagazo de agave | Reza (2014) Ensilado de maíz | Machado (2017) Rastrojo de maíz | Borrero (2017) Huesos de oliva |
|-----------------------|------------------------|---|--|---|
| Furfural (g/L) | 1.9 | 1.38 | 2.83 | 7.6 |
| 5-HMF (g/L) | 0.8 | 1.33 | 0.49 | 1.6 |

Capítulo 5: Conclusiones

La carbonización hidrotérmica presenta muchas ventajas, no solo se tiene la posibilidad de utilizar residuos como sustrato para la obtención de materiales especializados, sino que también es un proceso que nos permite aprovechar los subproductos del mismo método.

Los objetivos planteados al principio de esta investigación se cumplieron. Las determinaciones de celulosa, hemicelulosa y lignina, así como el análisis elemental del bagazo de agave, concuerdan con las reportadas en la bibliografía.

Se obtuvieron altos rendimientos de carbonización hidrotérmica, que disminuían con respecto al factor de severidad, sin embargo en el proceso de carbonización, se presentaba lo contrario, obteniéndose un mayor rendimiento de carbonización cuando los carbonos eran tratados a severidades altas, lo cual, concuerda con la hipótesis.

Los carbones sintetizados presentan una gran cantidad de grupos funcionales, los cuales son muy importantes para la remoción de contaminantes.

El área superficial desarrollada en el carbón activado fue más baja que la reportada por otros estudios, sin embargo se remarca el gran contenido de grupos funcionales, ya que estos serán el factor determinante para la utilización de este material en la remoción de contaminantes.

Este estudio es una buena pauta para encontrar un punto medio entre la producción de carbón activado y la producción de furfural, es decir, encontrar las condiciones a las cuales se produzca un material carbonoso que presente buenas características para la remoción de contaminantes y altas concentraciones de furfural.

5.1. Trabajo a futuro

Para seguir y complementar este trabajo se sugieren los siguientes estudios:

- Estudios de carga superficial, para así poder identificar los grupos funcionales presentes en el carbón activado.
- Estudios de isothermas de adsorción para remoción de contaminantes catiónicos, tanto metales como colorantes.
- Comparar los carbones activados producidos con otros carbones de origen vegetal.
- Probar diferentes relaciones líquido/sólido en el proceso de carbonización hidrotermal.
- Realizar carbonización hidrotermal a pH ácido.
- Carbonización hidrotermal con otros desechos lignocelulósicos que se produzcan en el estado de chihuahua, como la cascara de nuez.

Referencias

- Anthonia, E. E., & Philip, H. S. (2015). An overview of the applications of furfural and its derivatives. *International Journal of Advanced Chemistry*, 3(2), 42-47.
- Azargohar, R., & Dalai, A. K. (2006). Biochar as a precursor of activated carbon. In *Twenty-Seventh Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals* (pp. 762-773). Humana Press.
- Borrero-López, A. M., Fierro, V., Jeder, A., Ouederni, A., Masson, E., & Celzard, A. (2017). High added-value products from the hydrothermal carbonisation of olive stones. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(11), 9859-9869.
- Braghiroli, F. L., Fierro, V., Parmentier, J., Vidal, L., Gadonneix, P., & Celzard, A. (2015). Hydrothermal carbons produced from tannin by modification of the reaction medium: Addition of H⁺ and Ag⁺. *Industrial Crops and Products*, 77, 364-374.
- Cao, Y., & Zhou, H. (1994). Integrated energy systems in China—the cold northeastern region experience” eds. by Lu. N., Bets, G., de Carvalho Neto, CC, *FAO*, 86-110
- Caspeta, L., Caro-Bermúdez, M. A., Ponce-Noyola, T., & Martinez, A. (2014). Enzymatic hydrolysis at high-solids loadings for the conversion of agave bagasse to fuel ethanol. *Applied Energy*, 113, 277-286.
- Castro-Díaz, A. S., Guerrero-Beltrán, J. A. (2013). El agave y sus productos. *Temas Selectos de Ingeniería de Alimentos*, 7(2), 53-61.

- Clifford, A. A. (2005). Separations using superheated water. *Green Separation Processes: Fundamentals and Applications*, 323-339.
- Consejo Regulador del Tequila. Estadísticas, <https://www.crt.org.mx/EstadisticasCRTweb/> Día de Consulta: 19/Octubre/2016.
- Fang, J., Zhan, L., Ok, Y. S., & Gao, B. (2017). Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*.
- Fiori, L., Bassoa, D., Castelloa, D., & Baratierib, M. (2014). Hydrothermal carbonization of biomass: design of a batch reactor and preliminary experimental results. *CHEMICAL ENGINEERING*, 37.
- Funke, A., & Ziegler, F. (2010). Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 4(2), 160-177.
- Gandini, A., & Belgacem, M. N. (1997). Furans in polymer chemistry. *Progress in Polymer Science*, 22(6), 1203-1379.
- Gao, p., zhou, y., meng, f., zhang, y., liu, z., zhang, w., & xue, g. (2016). Preparation and characterization of hydrochar from waste eucalyptus bark by hydrothermal carbonization. *Energy*, 97, 238-245.
- García-Herrera, E. J., Méndez-Gallegos, S. D. J., & Talavera-Magaña, D. (2010). El género *Agave* spp. en México: principales usos de importancia socioeconómica y agroecológica. *Revista Salud Pública y Nutrición, Special Ed*, 5, 109-129.
- Gutiérrez-Hernández, J. M., Escalante, A., Murillo-Vázquez, R. N., Delgado, E., González, F. J., & Toríz, G. (2016). Use of *Agave tequilana*-lignin and zinc oxide

nanoparticles for skin photoprotection. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 163, 156-161.

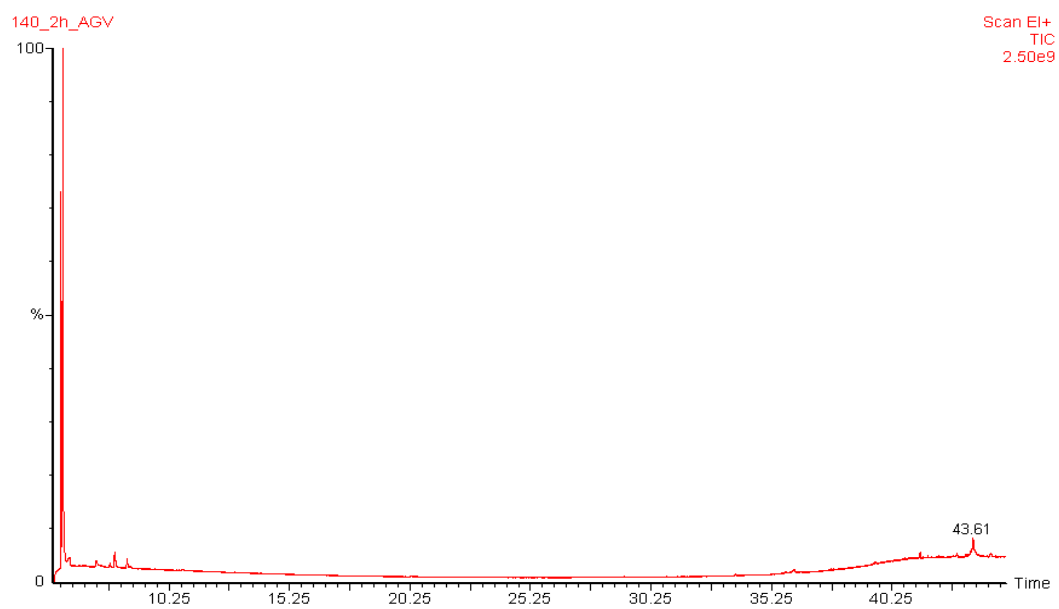
- Hoekman, S. K., Broch, A., Felix, L., & Farthing, W. (2017). Hydrothermal carbonization (HTC) of loblolly pine using a continuous, reactive twin-screw extruder. *Energy Conversion and Management*, 134, 247-259.
- Hu, B., Wang, K., Wu, L., Yu, S. H., Antonietti, M., & Titirici, M. M. (2010). Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass. *Advanced Materials*, 22(7), 813-828.
- Jacques, K. A., Lyons, T. P., & Kelsall, D. R. (2003). *The alcohol textbook: a reference for the beverage, fuel and industrial alcohol industries*. Nottingham University Press.
- Jain, A., Balasubramanian, R., & Srinivasan, M. P. (2016). Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review. *Chemical Engineering Journal*, 283, 789-805.
- Jatzwauck, M., & Schumpe, A. (2015). Kinetics of hydrothermal carbonization (HTC) of soft rush. *Biomass and Bioenergy*, 75, 94-100.
- Jeder, A., Sanchez-Sanchez, A., Gadonneix, P., Masson, E., Ouederni, A., Celzard, A., & Fierro, V. (2017). The severity factor as a useful tool for producing hydrochars and derived carbon materials. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-11.
- Kabel, M. A., Bos, G., Zeevalking, J., Voragen, A. G., & Schols, H. A. (2007). Effect of pretreatment severity on xylan solubility and enzymatic breakdown of the remaining cellulose from wheat straw. *Bioresource technology*, 98(10), 2034-2042.

- Kambo, H. S., & Dutta, A. (2015). A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, 359-378.
- Kumar, M., Oyedun, A. O., & Kumar, A. (2017). A review on the current status of various hydrothermal technologies on biomass feedstock. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.
- Lehmann, J., & Joseph, S. (Eds.). (2015). *Biochar for environmental management: science, technology and implementation*. Routledge.
- Liu, C., Tang, Z., Chen, Y., Su, S., & Jiang, W. (2010). Characterization of mesoporous activated carbons prepared by pyrolysis of sewage sludge with pyrolusite. *Bioresource Technology*, 101(3), 1097-1101.
- Lucian, M., & Fiori, L. (2017). Hydrothermal Carbonization of Waste Biomass: Process Design, Modeling, Energy Efficiency and Cost Analysis. *Energies*, 10(2), 211.
- Manocha, S. M. (2003). Porous carbons. *Sadhana*, 28(1), 335-348.
- Martín-Martínez, J. M. (1990). *Adsorción física de gases y vapores por carbonos*. Universidad de Alicante. Secretariado de Publicaciones.
- Melo, F. C. D., Souza, R. F. D., Coutinho, P. L., & Souza, M. O. D. (2014). Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from dehydration of fructose and glucose using ionic liquids. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 25(12), 2378-2384.
- Mussatto, S. I., & Teixeira, J. A. (2010). Lignocellulose as raw material in fermentation processes, *Technology and Education Topics in Applied Microbiology and Microbial Biotechnology*, 2, 897-907.

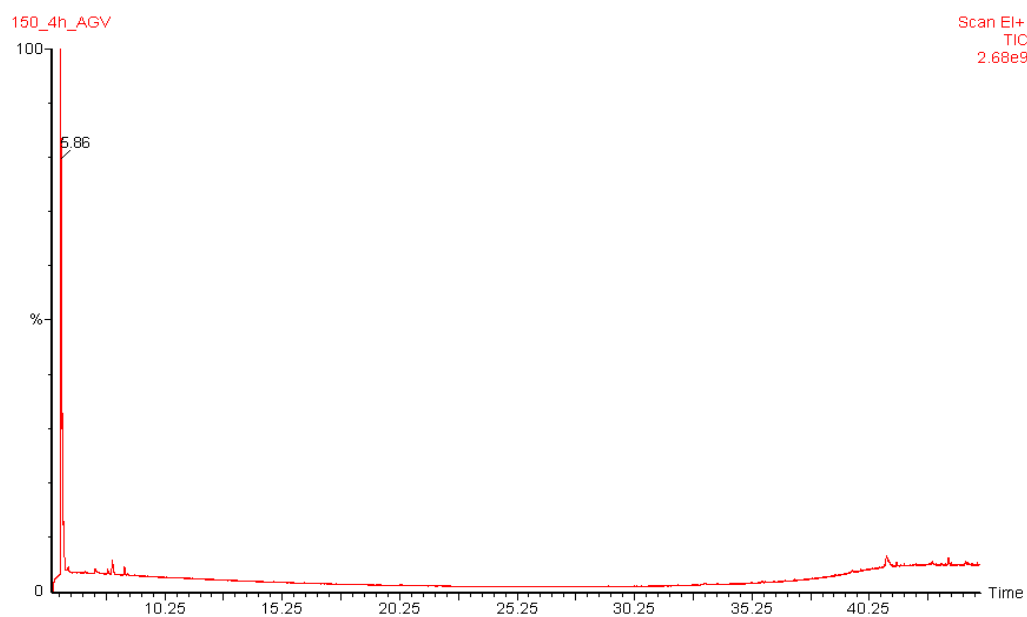
- Nieto, L. (2010), Síntesis de carbón activado a partir de bagazo de *Agave tequilana* Weber var. Azul y su aplicación en la remoción de contaminantes del agua, Universidad Autónoma de Chihuahua, Chihuahua.
- Parascanu, M. M., Sandoval-Salas, F., Soreanu, G., Valverde, J. L., & Sanchez-Silva, L. (2016). Valorization of Mexican biomasses through pyrolysis, combustion and gasification processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.
- Reyes, R, Mendez. J. (2009). Chromium (III) uptake by agro-waste biosorbents: chemical characterization, sorption–desorption studies, and mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 170(2), 845-854.
- Rowell, r. M. (ed.). (2012). Handbook of wood chemistry and wood composites. Crc press.
- Svärd, A., Brännvall, E., & Edlund, U. (2017). Rapeseed straw polymeric hemicelluloses obtained by extraction methods based on severity factor. *Industrial crops and products*, 95, 305-315.
- Toor, S. S., Rosendahl, L., & Rudolf, A. (2011). Hydrothermal liquefaction of biomass: a review of subcritical water technologies. *Energy*, 36(5), 2328-2342
- Velázquez-Jimenez, L. H., Pavlick, A., & Rangel-Mendez, J. R. (2013). Chemical characterization of raw and treated agave bagasse and its potential as adsorbent of metal cations from water. *Industrial Crops and Products*, 43, 200-206.
- Wise, I. E.; Murphy, M. And d'Addieco, A. A. : paper trade j. 122 (2), 35 (1946)
- Xiong, X., Iris, K. M., Cao, L., Tsang, D. C., Zhang, S., & Ok, Y. S. (2017). A review of biochar-based catalysts for chemical synthesis, biofuel production, and pollution control. *Bioresource technology*.

ANEXOS

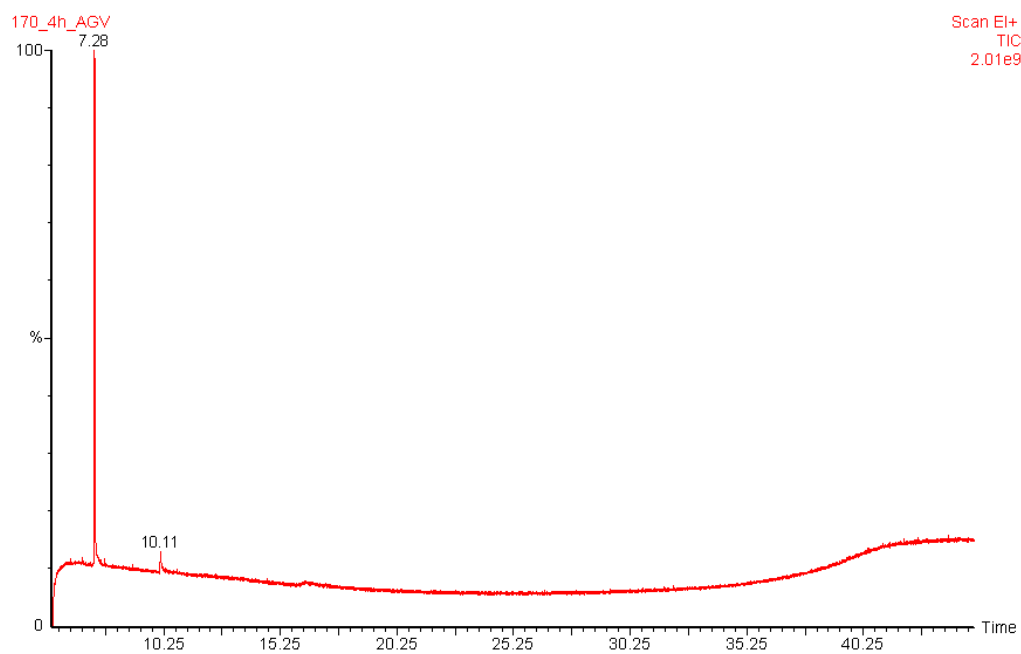
Cromatografía de gases masas



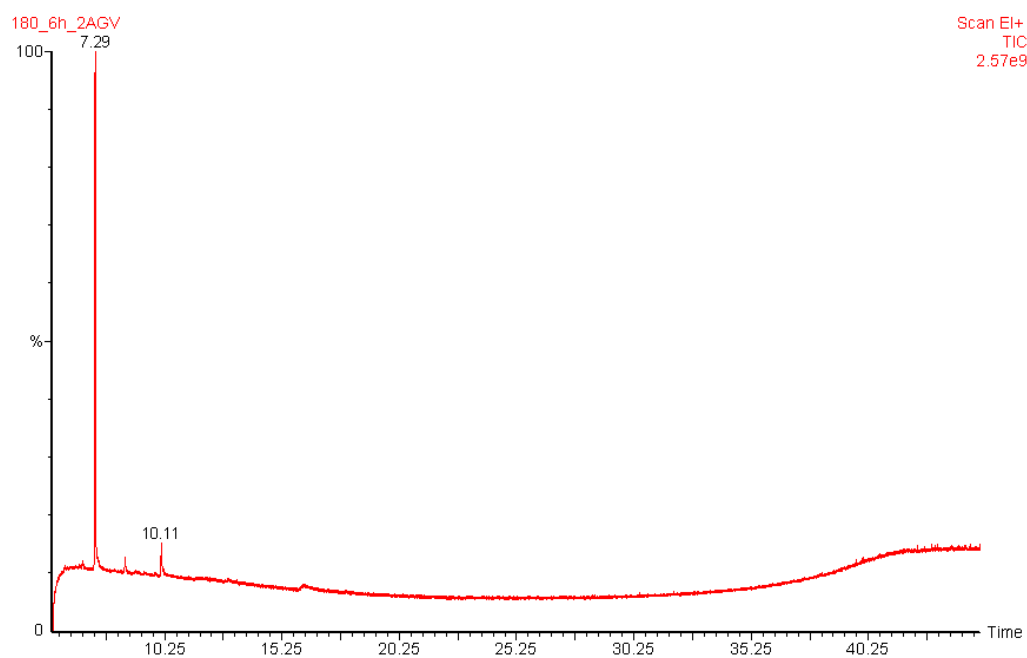
Anexo 1. Cromatograma CG/MS obtenido a condiciones de 140°C/2h.



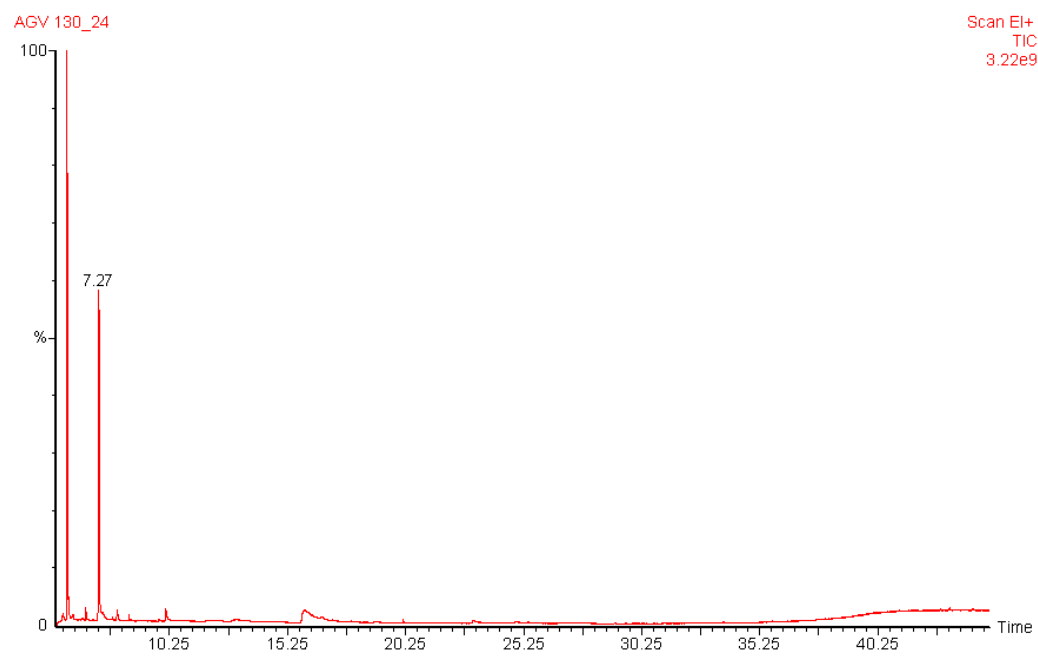
Anexo 2. Cromatograma CG/MS obtenido a condiciones de 150°C/4h.



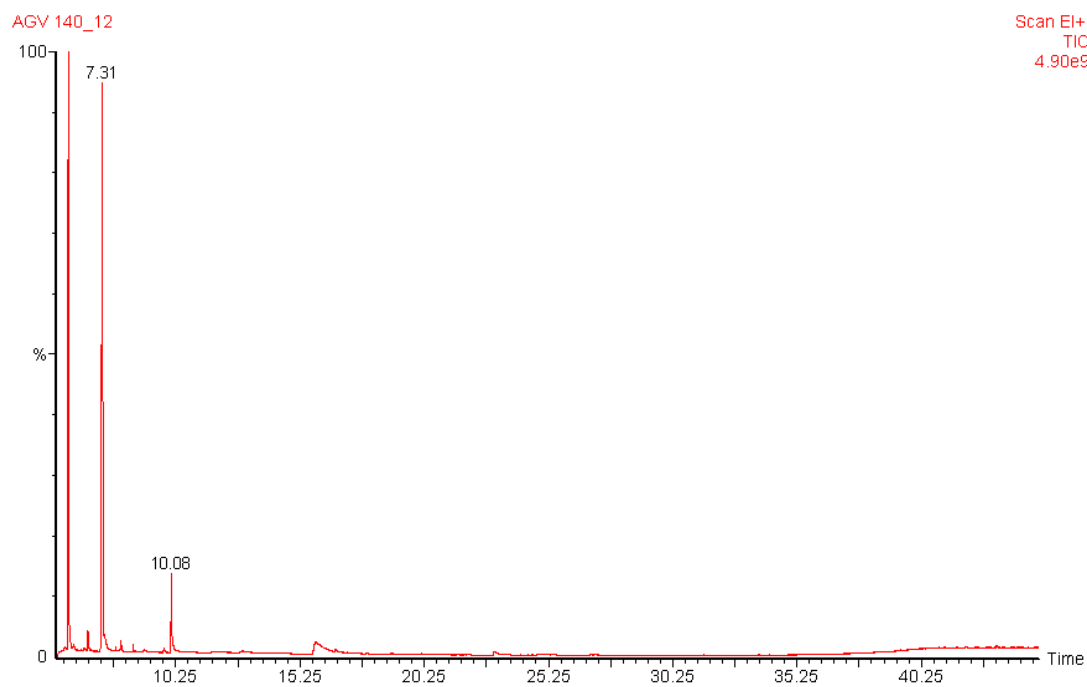
Anexo 3. Cromatograma CG/MS obtenido a condiciones de 170°C/4h.



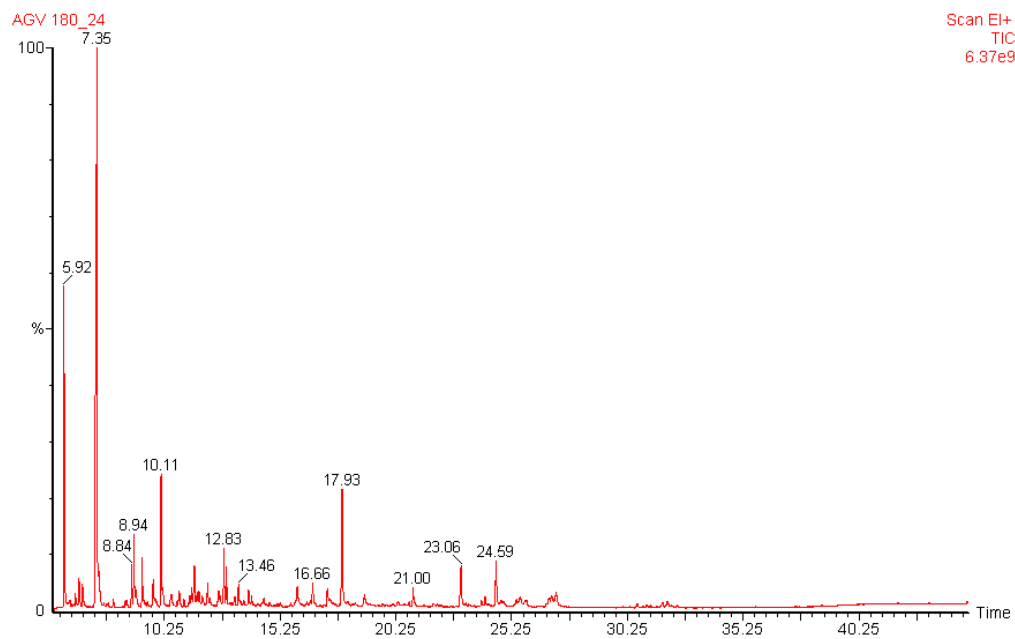
Anexo 4. Cromatograma CG/MS obtenido a condiciones de 180°C/6h.



Anexo 5. Cromatograma CG/MS obtenido a condiciones de 130°C/24h.



Anexo 6. Cromatograma CG/MS obtenido a condiciones de 140°C/12h.



Anexo 7. Cromatograma CG/MS obtenido a condiciones de 180°C/24h.

