PIROLISIS A BAJA TEMPERATURA DEL BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR PARA LA PRODUCCIÓN DE COMBUSTIBLES LÍQUIDOS

F. J. Neri Segura¹, R. Sandoval Jabalera², E. Arias Del Campo¹,
J. Salinas Gutiérrez¹, D. Delgado Vigil¹, A. López Ortiz¹,
V. Collins-Martínez¹*

¹ Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C., Departamento de Materiales Nanoestructurados, ² Universidad Autónoma de Chihuahua, Facultad de Ingeniería

Tel +52 614 4391129; Fax: +52 614 4391130, e-mail: <u>virginia.collins@cimav.edu.mx</u>

RESUMEN

De los procesos termoquímicos, la gasificación y la pirólisis tienen la ventaja de alcanzar mayor generación de productos altamente energéticos comparado con la combustión directa. La pirólisis ofrece una rápida ruta para el craqueo de la estructura polimérica de la biomasa para producir altos rendimientos de productos líquidos de gran valor. El objetivo de esta investigación fue determinar las condiciones óptimas de la pirólisis lenta a baja temperatura para generar el mayor rendimiento de volátiles condensables (MVC) y no condensables (MVNC) a partir del bagazo de caña de azúcar de origen mexicano, además de cuantificar y caracterizar los compuestos que constituyen la MVC y MVNC obtenida bajo estas condiciones. Los resultados indican que el rendimiento de la pirólisis a volátiles es fuertemente dependiente de la temperatura y en menor grado del tamaño de partícula, tiempo de residencia y velocidad de calentamiento. El mayor rendimiento se obtiene a una temperatura superior a 500 °C, una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, un tiempo de residencia de 60 minutos y un tamaño de partícula entre 420 y 840 mm. La cuantificación de los productos durante la pirólisis obtenida por isoterma, determina que para 550 °C la masa volátil no condensables es del 26 %; mientras que para la masa volátil condensable y masa del residuo sólido es del 57 y 16 %, respectivamente. Los compuestos mayoritarios detectados en la materia volátil corresponden a la deshidratación, depolimerización, desacetilación y formación de derivados fenólicos de los compuestos del bagazo de caña de azúcar.

1. Introducción

El uso de biomasa para la producción de energía es una de las fuentes renovables que pueden ser utilizadas para reducir el impacto ambiental del uso y producción de la misma. La recuperación de energía derivada de la biomasa y desechos sólidos, ha sido centro de procesos termoquímicos y bioquímicos [1]. En los procesos termoquímicos, la gasificación y pirólisis logran una mayor conversión de energía que la combustión directa. Durante la gasificación, las moléculas de combustible (H₂, CH₄, CO) son producidas mientras la biomasa es transformada a gases [2]. La pirólisis ofrece una ruta rápida para descomponer la estructura polimérica de la biomasa lo que genera productos líquidos de valor. [2,3]. Ha recibido un mayor interés desde que las condiciones del proceso pueden ser optimizadas para maximizar la producción de carbón sólido, líquidos o gases. La producción de líquidos pirolíticos ha sido particularmente investigada con la intensión de usar directamente el líquido producido como combustible o para la producción de combustibles refinados y otros productos químicos. El carbón sólido puede ser usado como combustible en forma de briquetas o como un lodo compuesto de aceite-carbón-agua, adicionalmente puede ser promovido a carbón activado y ser usado en procesos de purificación. Los gases generados tienen un poder calorífico de medio a bajo, pero contienen la suficiente energía como para proveer de los requerimientos de energía de una planta de pirólisis [1]. Las condiciones físicas de la pirólisis de biomasa, tal como, temperatura, rango de calentamiento y tiempo de residencia, han mostrado tener un profundo efecto en los rendimientos del producto y su composición [1, 4, 5]. La pirólisis de biomasa es una de las tecnologías de conversión termoquímica de aceites líquidos pirolítico más prometedoras. El aceite pirolítico tiene un valor estratégico debido a sus características de alto poder calorífico, almacenamiento y manejo, transportación y usos similares a los aceites derivados de combustibles fósiles. Además, pueden ser procesados para obtener hidrocarburos ligeros para transportar combustible. Comparados con la mayoría de los combustibles derivados del petróleo y carbón, el aceite de biomasa contiene niveles bajos de aromáticos y sulfuro [6].

Los residuos de la industria azucarera están incluidos entre las principales fuentes de biomasa. El proceso de manufactura de la caña de azúcar y el etanol genera una cantidad excesiva de material de desecho alto en fibra y de baja densidad, conocido como bagazo.

Por lo general, 1000 toneladas de caña de azúcar generan cerca de 100 toneladas de azúcar y aproximadamente 270 toneladas de bagazo. La composición del bagazo es similar a otros materiales lignocelulósicos: celulosa (40-50%), hemicelulosa (20-30%), lignina (20-25%), cenizas (1.5-3%) [7,8]. Hasta ahora, sólo una fracción de estos desechos de la agricultura son utilizados productivamente, por medio de su quema en calderas de los molinos de caña de azúcar para generar energía y calor [3]. Debido a que el poder calorífico del bagazo es bajo, aproximadamente 7350 KJ/Kg [9]; su consumo como combustible primario puede ser considerado desde un punto de vista energético como desperdiciado. Sin embargo, como combustible primario su uso puede ser justificado desde consideraciones prácticas y económicas. Actualmente, en algunos países tropicales, no existe una alternativa industrial de desecho para este material; aunado a lo anterior, la enorme cantidad de bagazo generado por la cosecha de las plantaciones de caña de azúcar, debe de ser rápidamente evacuado y a un bajo costo [3]. La transformación de este residuo en una fuente de energía secundaria de alta densidad, debe de incrementarse significativamente tanto para la producción total de energía como para la rentabilidad de las plantaciones de caña de azúcar. Por varias décadas, el bagazo ha sido utilizado como fuente primaria de energía para la industria de la caña de azúcar en países productores. Usualmente, es quemado en calderas para producir vapor y proveer el 90% de los requerimientos energéticos de la planta. El alto contenido de humedad del bagazo en el momento en que se quema, genera una eficiencia máxima del 26%, la cual también puede causar combustión inestable en (suspension-fired boilers), ya que la evaporación de la humedad retarda la ignición de la flama. Como combustible, este es el principal problema del uso de bagazo húmedo. La ignición de la flama y la estabilidad se obtienen de la combustión de volátiles liberados por el bagazo durante su calentamiento inicial durante la inyección a la cámara de combustión [10]. Numerosos trabajos se han realizado en pirólisis flash y al vacío, además sobre las condiciones del proceso, su rendimiento, etc. Sin embargo, la pirólisis lenta no ha sido objeto de esfuerzos similares, probablemente debido a que usualmente en este tipo de procesos, los residuos sólidos son el producto de interés y los productos condensables y no condensables son quemados o emitidos directamente a la atmósfera [11]. El objetivo de esta investigación es determinar las mejores condiciones de la pirólisis lenta a baja temperatura para generar el mayor rendimiento de la materia volátil del bagazo de caña de azúcar mexicano; además de

cuantificar y caracterizar la Materia Volátil Condensable (*MVC*) y la Materia Volátil No Condensable (*MVNC*) obtenida de la pirólisis del bagazo.

2. Experimentación

2.1. Materiales

Se emplearon muestras de bagazo de caña (*Saccharum officinarum*) procedentes del ingenio Mahuistlan, ubicado en el estado de Veracruz, México; las cuales fueron acondicionadas previamente a los estudios; se secaron a 105 °C hasta peso constante y se homogeneizaron moliendo en un molino de cuchillas (Laboratory Cutting Mill) y después tamizando para obtener las fracciones de tp<420 μ m, 420<tp<840 μ m y tp>840 μ m.

2.2. Caracterización

El poder calorífico del bagazo fue determinado de acuerdo a ASTM D 2015. La densidad del bagazo fue encontrada siguiendo la ASTM D 873-82. Se realizó un análisis cuantitativo de los elementos para determinar carbón, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y sulfuro (CHONS) en un analizados elemental Carlo Erba EA modelo 1110. El contenido de lignina, celulosa y hemicelulosa en el bagazo se determinó usando técnicas gravimétricas, descritas en la ASTM D1696-95 y ASTM D1721-95. La humedad, materia volátil y contenido de ceniza se determinaron de acuerdo al procedimiento descrito en ASTM 1348-94, ASTM 872-82 y ASTM 1755-95, respectivamente y el contenido fijo de carbón fue calculado por diferencia. Se realizó un análisis elemental de la ceniza usando un espectrómetro de emisión atómica acoplado con plasma (AES- ICP). La determinación de la cantidad de producto extraíble en agua y etanol se realizó en acuerdo con ASTM D1110-84 y ASTM 1690-95 respectivamente.

2.3. Pirolisis del bagazo de la caña de azúcar.

2.3.1. Determinación de los parámetros de la pirolisis de bagazo.

Los parámetros de operación que afectan directamente la pirólisis de biomasa [4] son: temperatura, tamaño de particular (d_p) , velocidad de calentamiento y tiempo de residencia. La generación de mayor cantidad de materia volátil fue el criterio aplicado para determinar el valor de estos parámetros. Las pruebas para determinar los parámetros de operación fueron realizados por análisis termogravimétrico (TGA), en un Hi-Res TGA 2950, Thermogravimetric Analyzer, TA Instruments. Las condiciones del TGA para encontrar los valores óptimos para la temperatura y el tamaño de partícula fueron: flujo de N₂ a 150 cm³/min y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Para verificar el efecto de la velocidad de calentamiento en la generación de materia volátil, 3 muestras de bagazo con un mismo tamaño de partícula, fueron sometidas a distintas velocidades (10, 20 y 40 °C/min). El tiempo de residencia, el cual se definió como el tiempo que requiere el material para devolatilizarse en un 90%, se determinó variando el tiempo de permanencia a diferentes temperaturas (pirólisis en etapas) [12], esto se llevó a cabo combinando los modos dinámico e isotérmico del TGA, bajo las siguientes condiciones: tamaño de partícula de 420 < tp < 840 mm, rampa de calentamiento de 10 °C/min, flujo de N₂ de 100 cm³/min, isotermas a 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550 °C y tiempos de permanencia

2.3.2. Cuantificación de los productos de la pirólisis

El porcentaje de residuo carbonoso (RC) fue obtenido de la pirólisis fraccionada realizada en el TGA utilizando un tiempo de residencia de 60 minutos. La materia condensable fue cuantificada gravimétricamete durante la pirólisis fraccionada desarrollada en un termoreactor tubular de lecho fijo, acoplado a un sistema de condensación (Figura 1) cuenta con un termopozo concéntrico (0.3 cm de diámetro) y una placa de vidrio poroso para sostener una muestra de 0.7g de bagazo. El reactor esta insertado verticalmente en un horno tubular eléctrico, equipado con un monitor y controlador de temperatura, el suministro de nitrógeno se reguló a 100 cm³/min mediante un controlador de flujo másico. Los productos volátiles condensables son atrapados en un serpentín de cobre de 40 cm de largo por 0.4 cm de diámetro y enfriados a ~ -15 °C. A fin de determinar la cantidad de masa de los productos volátiles condensables, el intercambiador es pesado antes y después de cada etapa de la pirólisis en una balanza analítica. El porcentaje de materia volátil condensable (% MVC) para cada isoterma se estima de acuerdo con:

$$\% MVC = MVC / MB_1 \times 100 \tag{1}$$

Donde:

 $MB_1 = Masa de bagazo inicial$

El porcentaje de la masa volátil no condensable (% MVNC) se obtiene del balance de materia de la pirólisis:



Figura 1. Esquema del termoreactor para pirólisis acoplado al sistema de condensado.

2.3.3. Identificación de la mayoría de los compuestos que existen en el material volátil.

Pruebas de pirolisis a mayor escala fueron desarrolladas con el fin de recolectar suficiente materia condensable para su caracterización. Una muestra de 10g de bagazo seco fue pirolizada en un termoreactor cilíndrico de lecho fijo acoplado a un tren de condensación (Figura 2). El termoreactor fue fabricado en acero inoxidable de 50 cm de largo por 5 cm de diámetro, cuenta con un portamuestras cilíndrico de malla de acero inoxidable (diámetro de 4.5 cm y una longitud de 13 cm), está provisto de un difusor de gas y un termopozo localizados concéntricamente. El reactor se colocó horizontalmente en un horno tubular eléctrico (Tube Furnace 21 100, Termolyne), equipado con monitor y controlador de temperatura, el suministro de nitrógeno se reguló a 300 cm³/min mediante un controlador de flujo másico. El vapor de agua y de los compuestos orgánicos se condensaron en una serie de trampas interconectadas que se conservan a ~ -15 ° C. Los compuestos más abundantes de la materia volátil fueron separados e identificados por medio de cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG – EM), utilizando un cromatógrafo de gases GC 8000 CE Instruments acoplado a un espectrómetro de masas modelo Voyager marca Finnigan. La detección de gases no condensables se realiza simultáneamente con el

proceso de devolatilización. Los productos condensables fueron recolectados y almacenados por isoterma y analizados posteriormente.



Figura 2. Esquema del sistema para la identificación de los productos de la pirólisis

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización fisicoquímica del bagazo

En la tabla 7 se presentan los resultados de la caracterización fisicoquímica realizada al bagazo de caña de azúcar. Estos resultados son comparables a los reportados en la literatura relacionada con las características bagazo de caña [2, 3,13-20].

La Figura 3 muestra las curvas de TGA dinámicas para cada fracción de tamaño de partículas de bagazo. Se observa que el intervalo de 420 a 840 µm es el tamaño que permite generar mayor cantidad de materia volátil. La diferencia en la generación de volátiles, por el efecto de dimensión se debe a dos razones principales: para partículas mayores de 840 µm, durante su proceso de devolatilización, se presentan problemas de transferencia de masa y de calor [4], mientras que para las menores de 420 µm, la disminución en la producción de volátiles se debe a la existencia de mayor contenido de material inorgánico inherente, como se observa en la determinación de cantidad de ceniza por tamaño de partícula (Tabla 1). Esto coincide con las observaciones de Lou y Stanmore [19].

Parámetro	Unidades	Magnitud
Análisis elemental ^a		
С	%	44.62
Н	%	5.99
Ν	%	0.51
S	%	0.25
0	%	48.62
Análisis composicional ^{a,b}		
Celulosa	%	40.88
Hemicelulosa	%	20.70
Lignina	%	22.80
Análisis proximal ^c		
Humedad ^d	%	4.42
Materia volátil	%	81.66
Carbón fijo	%	8.82
Ceniza (tp<420, 420 < tp < 840, tp>840)	%	(8.00, 5.10, 2.94)
Composición de la ceniza		
Al ₂ O ₃	%	6.64
SiO ₂	%	65.30
TiO ₂	%	0.21
Fe ₂ O ₃	%	2.93
CaO	%	1.87
MgO	%	1.81
Na ₂ O	%	1.26
K ₂ O	%	10.02
SO_3	%	1.97
P ₂ O ₅	%	1.79
Extraíbles		
Etanol	%	3.10
Agua	%	3.00
Propiedades físicas		
Densidad	Kg/m ³	184.48
Poder calorífico	KJ/Kg	7639.18

Tabla 1. Características fisicoquímicas del bagazo de caña de azúcar.

a Base secab Libre de extraíblesc Cantidades relativas de compuestos ligeros (orgánicosvolátiles) comparada a el carbón fijo (orgánicos no volátiles) [FAO, 1993]d Base húmeda



Figura 3. Determinación del tamaño de partícula

Las curvas experimentales de los TGA obtenidas para el bagazo bajo diferentes velocidades de calentamiento son presentadas en la Figura 4, en las que se observa que la velocidad de 10 °C/min es la que produce mayor cantidad de volátiles.



Figura 4. Determinación de la rampa de calentamiento.

Cuando la velocidad de calentamiento disminuye, el tiempo necesario para alcanzar cierta temperatura aumenta, facilitando las reacciones de deshidratación, depolimerización, carbonilación, carboxilación y transglicosilación y por consecuencia la cantidad de materia devolatilizada alcanzada a esta temperatura también aumenta. Las curvas obtenidas a diferentes velocidades de calentamiento, después de una etapa de descomposición de alta velocidad, alcanzan un valor común para la masa de residuo sólido. Estos comportamientos concuerdan con lo reportado en la literatura [21].

Como puede observarse en la Figura 4, de 200 a 550 ° C se tiene la mayor pérdida de peso de la muestra, la cual puede ser atribuida al proceso de devolatilización. Analizando este comportamiento, la pérdida de peso que se presenta a 200 °C se relaciona, según la literatura [22], al inicio de la pirólisis tanto de la lignina como de la hemicelulosa contenidas en el bagazo. A partir de 250 y hasta ~ 400 °C, aparece la etapa de descomposición a alta velocidad donde se encuentra la máxima devolatilización de la hemicelulosa, celulosa y lignina; las moléculas remanentes de estos compuestos generan la siguiente pérdida de peso que corresponde a la temperatura (hasta los 550 °C) en la que la reacción finaliza.

Examinando el comportamiento del bagazo que presenta a diferentes tiempos de residencia (Figura 5), se observa que a una temperatura dada y a mayor tiempo, la cantidad de volátiles generada es mayor. Sin embargo, la relación de la cantidad devolatilizada con respecto al tiempo se reduce drásticamente después de 60 minutos; esto puede ser explicado considerando que transcurrido este tiempo y a una isoterma dada la cantidad de material volatilizable se ha liberado casi en su totalidad.

Por otro lado, el hecho de que la pérdida de peso en los tiempos de residencia disminuye considerablemente a partir de la isoterma de 350°C, indica que el proceso de desvolatilización del bagazo casi ha concluido.



Figura 5. Efecto del tiempo de residencia por isoterma (a) 200 - 350°C y (b) 350 - 550°C

3.2. Identificación de los compuestos volátiles más significativos

La degradación térmica del bagazo a los productos volátiles y al residuo sólido bajo atmósfera inerte implica una serie de reacciones y una variedad de productos, de los cuales los mayoritarios fueron identificados. Los compuestos detectados en la materia volátil no condensable fueron el CO₂ y CO (cerca de 75% del total). La lista de los compuestos más abundantes de la fracción condensable se presenta en la tabla 2.

Tabla 2.	<i>Compuestos</i>	volátiles co	ndensabl	les id	lentificad	os de	la piróli	sis del	bagazo
----------	-------------------	--------------	----------	--------	------------	-------	-----------	---------	--------

COMPUESTO			
Ácido acético	1,2 Benzenediol		
Ácido propanóico	2,3 Dihidroximetil-2-furancarboxaldehido		
2-Furancarboxaldehído	3-Metil-1-2-benzenediol		
1-(2-Furanil) etanona	4-Etil-2- metoxifenol		
Furanona	2,6- Dimetoxifenol		
Butenal	Eugenol		
5 Metil-2-furoncarboxaldehído	Ácido vainíllico		
3 Metil 2-furanona	2 Metoxi-4(1-propenil) fenol		
Fenol	1-(4 Hidroxi-3- mutoxifenol) etanona		
3 Metil-2,4 imidazolidinediona	1-6 Anhidro-β-glucopironosa		
Ácido Metiléster-3-furancarboxílico	Hidroquinona		
2-Metoxifenol	2,6 Dimetoxi-4(2-propenil) fenol		
Maltol	Ácido hexadecanóico		
1,4:3,6Dianhidro-α-D-glucopiranosa	1,2,4-Trimetoxi-5-(1propenil)benceno		
2,3 Dihidrobenzofurano	5 Hidroximetil-2-furancarboxaldehido		

La composición encontrada de los productos no condensables y la de los condensables concuerda con la información reportada por otros estudios del bagazo que fueron realizados bajo condiciones similares de pirólisis [2, 8]. Entre las series de reacciones que se llevan a cabo durante este proceso se incluyen: inicialización del radical libre deshidratación, depolimerización, por ejemplo la producción de 1,6 anhidro- β -glucopiranoso proveniente de la celulosa; formación de grupo carbonilos y carboxilo tal como la desacetilación de la hemicelulosa siendo en la pirólisis el principal precursor del ácido acético, mientras que para los derivados fenólicos su formador es la lignina. La evolución de CO₂ y CO, condensación de los productos insaturados y división de cadenas laterales a través de mecanismos de radicales libres conduce a residuo carbonoso [8, 23].

3.3 Rendimiento de las fracciones de la pirólisis de bagazo de caña de azúcar

En la Tabla 3 se presenta el porcentaje de cada una de las fases de los productos de la pirolisis del bagazo obtenidos en cada isoterma (residuo carbonoso, productos condensables y no condensables).

Temperatura (°C)	MVNC (%)	MVC (%)	<i>RC</i> (%)
200	2.76	1.43	95.81
250	17.58	6.97	75.45
300	47.46	21.37	31.17
350	32.12	43.04	24.84
400	32.69	44.96	22.35
450	24.85	54.86	20.29
500	25.11	56.60	18.29
550	26.14	57.43	16.43

Tabla 3. Producciones de carbón, materia volátil condensable y no condensable para la pirólisis del bagazo de caña de azúcar a varias isotermas.

Generalmente, los estudios de la pirolisis del bagazo de caña de azúcar que reportan el rendimiento de cada una de las fracciones fueron desarrollados únicamente a la temperatura

máxima de trabajo (500 y 600 °C). Un comparativo de los rendimientos experimentales obtenidos en este trabajo con los reportados en la literatura [2, 20] se presenta en la Tabla 4. En esta Tabla se puede observar que los valores experimentales a la temperatura de 550°C, están muy cercanos a los publicados a pesar de, las ligeras diferencias en las condiciones en las que se lleva a cabo la pirólisis (temperatura, velocidad de calentamiento, y tiempo de residencia).

Tabla 4. Comparativo del rendimiento experimental de la pirolisis del bagazo de caña de azúcar a 550°C obtenidos para el residuo carbonoso, materia volátil condensable y no condensable con los publicados en la literatura.

	Parámetro	Zandersons [20]	García-Pérez [2]	Experimental
Tempera	atura (°C)	520	530	550
Velocida	nd de calentamiento (°C/min)	10	12	10
Tiempo	de residencia (min)	45	60	60
MVNC	(%)	21.6	18.6	26.2
MVC	(%)	57.7	62.0	57.4
RC	(%)	20.7	19.4	16.4

4. Conclusión

El rendimiento de la pirólisis de bagazo de caña de azúcar originario de Veracruz, México es fuertemente dependiente de la temperatura y en menor grado del tamaño de partícula, tiempo de residencia y velocidad de calentamiento. Para obtener el rendimiento más alto de materia volátil durante la pirolisis la temperatura final debe ser superior a 500°C, empleando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, un tiempo de residencia de 60 minutos y un tamaño de partícula entre 420 y 840 µm. La cuantificación del rendimiento de los productos de la pirólisis para cada fase fue obtenida por isoterma. Para 550°C la masa volátil no condensable 26%, material volátil condensable 57% y el residuo sólido el 16%. Los compuestos detectados en la materia volátil pertenecen a las reacciones de deshidratación, despolimerización, formación y destrucción de grupos carbonilo y

carboxilo y formación de derivados fenólicos de los componentes del bagazo de la caña de azúcar.

5. Reconocimientos

Los autores agradecen al M en C. Lardizábal, Ing. Miranda, y Dra. Moreno por su ayuda en el trabajo experimental.

6. Referencias

- [1] O. Onay, Ö M. Koçkar, Renew Energ. 28, 2417 (2003).
- [2] M. García-Pérez, A. Chaala, C. Ror, J. Anal. Appl. Pyrol. 65, 111 (2002).
- [3] A. R. F. Drummond and I W. Drummond, Ind. Eng. Chem. Res. 35, 1263 (1996).
- [4] C.A. Koufopanos, G. Maschio, A. Lucchesi, Can. J. Chem. Eng. 67, 75 (1989).
- [5] J. M. Encinar, J. F. González, J. González, Fuel Process. Technol. 68, 209 (2000).
- [6] Ö. M. Koçkar, O. Onay, A. E. Pütün, E. Pütün, Energ. Source, 22, 913 (2000
- [7] G. Várhegy, M. J. Antal, T. Szekely, P. Szabo, Energ. Fuel. 3, 329 (1989).
- [8] F. Shafizadeh, J. Anal. Appl. Pyrol. 3, 283 (1982).
- [9] S. Ramjatun, J. Gukhool, D. Seebaluck, Sci. Tech. 4, 55 (1999).
- [10] J. F. Stubington, S. Aiman, Energ. Fuel. 8, 194 (1994).
- [11] L. E. Brossard, L. A. B. Cortez, M. Penedo, G. Bezzon, E. Olivares, Energ. Convers. Manage. 41, 223 (2000).
- [12] P. Uden, Pure Appl. Chem. 65, 2405 (1993).
- [13] L. A. B. Cortez, E. O. Gómez, Braz. J. Chem. Eng. 15, 59 (1998).
- [14] V. Minkova, M. Rasvigorova, E. Bjornbom, R. Zanzi, T. Budinova N. Petrov, *Fuel Process. Technol.* 70, 53 (2001).
- [15] P. J. Villegas, P. R. Bonelli, M. C. Casanello, A. L. Cukierman, B. M. Bucki, J. Quincoces, C. Llópiz, *Averma*, 4, 1 (2000).
- [16] M. García-Pérez, A. Chaala, J. Yang, C. Roy, Fuel, 80, 1245 (2001).
- [17] H. Lutz, K. Esuoso, M. Kutubuddin, E. Bayer, Biomass Bioenerg. 15, 155 (1998)
- [18] M. G. Rasul, V. Rudolph, M. Carsky, Fuel, 78, 905 (1999).
- [19] M. Luo, M. Stanmore, Combustion characteristics of bagasse. Proceedings of Australian Society of Sugar Cane Technologists, 316 (1992).
- [20] J. Zandersons, J. Gravits, A. Kokorevics, A. Zhurinsh, O. Bikovens, A. Tardenaka, B. Spince, *Biomass Bioenerg*. 17, 209 (1999).
- [21] S. Yougun, S. Sensöz, Ö M. Kockar, Biomass Bioenerg. 20, 141 (2001).
- [22] A. Ouensanga, C. Picard, Thermochim. Acta, 1, 89 (1988).
- [23] K. Bilba, A. Ouensanga, J. Anal. Appl. Pyrol. 38, 61 (1996).