



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS  
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL  
UNIDAD SALTILLO**

**“Desarrollo de un biocarbón funcionalizado a partir de  
dos residuos industriales”**

**TESIS**

**Que presenta**

**ING. ANDREA BELÉN FIGUEROA DÍAZ**

**Para obtener el grado de**

**MAESTRA EN CIENCIAS**

**EN**

**SUSTENTABILIDAD DE LOS RECURSOS NATURALES Y  
ENERGÍA**

**Directores de la Tesis:**

**María de Lourdes Virginia Díaz Jiménez**

**Salvador Carlos Hernández**





## **AGRADECIMIENTOS.**

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico recibido además de brindarme las herramientas necesarias para concluir mi investigación.

Quedo especialmente agradecida con mis directores de tesis la Dra. Lourdes Díaz Jiménez y al Dr. Salvador Carlos Hernández con su gran calidad científica y humana, ya que este trabajo no se habría podido realizar sin su colaboración. Agradezco cada uno de sus comentarios, consejos, sugerencias y las correcciones con las que he podido concluir dicha investigación.

De igual manera agradezco a mis lectores de tesis el Dr. Francisco Javier Rodríguez Varela y a la Dr. Ivonne Liliana Alonso Lemus por tomarse el tiempo para revisar mi tesis. Agradezco cada comentario, corrección y observación brindada.

Quiero agradecer a mi familia por alentarme a concluir cada uno de mis objetivos, en especial a mi mamá que siempre ha confiado en mí.

Agradezco a mis compañeros y amigos de laboratorio por brindarme sus conocimientos y apoyarme en cada situación que se presentó.

Quiero agradecer a mi novio Rodrigo Gutiérrez Ramírez que desde el comienzo de mis estudios de maestría me alentó, apoyo y motivo para concluir. Además, agradezco el apoyo brindado por su familia ya que ellos me brindaron su hogar y su apoyo durante mi estadía.

Agradezco al personal de caracterización del Cinvestav Unidad Saltillo por atenderme de manera amable y paciente.



## TABLA DE CONTENIDO.

TABLA DE CONTENIDO.....	IV
ÍNDICE DE TABLAS.....	VI
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VII
GLOSARIO.....	X
ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS .....	XII
RESUMEN.....	XIV
ABSTRACT.....	XV
<b>1. INTRODUCCIÓN.</b> .....	<b>1</b>
<b>2. ANTECEDENTES.</b> .....	<b>3</b>
<b>2.1 Residuos agroindustriales.</b> .....	<b>3</b>
<i>2.1.1 Guishe. el subproducto de la extracción de ixtle.</i> .....	<b>3</b>
<i>2.1.2 Glicerol crudo. El subproducto de la producción de biodiésel.</i> .....	<b>5</b>
<b>2.2 Biocarbón.</b> .....	<b>12</b>
<i>2.2.1 Materia prima para producción de biocarbón.</i> .....	<b>14</b>
<i>2.2.2 Producción de Biocarbón.</i> .....	<b>15</b>
<i>2.2.3 Biocarbón y sus propiedades fisicoquímicas.</i> .....	<b>16</b>
<i>2.2.4 Biocarbón catalítico.</i> .....	<b>19</b>
<i>2.2.5 Biocarbón como catalizador para la producción de biodiésel.</i> .....	<b>22</b>
<b>2.3 Transesterificación de grasas o aceites vegetales.</b> .....	<b>25</b>
<b>3. JUSTIFICACIÓN.</b> .....	<b>32</b>
<b>4. HIPÓTESIS.</b> .....	<b>32</b>
<b>5. OBJETIVOS.</b> .....	<b>33</b>
<i>5.1 General.</i> .....	<b>33</b>
<i>5.2 Específicos.</i> .....	<b>33</b>
<b>6. METODOLOGÍA</b> .....	<b>35</b>
<b>6.1 Materia prima</b> .....	<b>35</b>
<b>6.2 Etapa 1. Síntesis de biocarbón catalítico.</b> .....	<b>36</b>
<i>6.2.1 Mezclas glicerol crudo/guishe.</i> .....	<b>36</b>
<i>6.2.2 Preparación de biocarbón.</i> .....	<b>38</b>
<i>6.2.3 Funcionalización.</i> .....	<b>39</b>
<b>6.3 Etapa 2. Caracterización fisicoquímica.</b> .....	<b>40</b>
<i>6.3.1 Análisis proximal de guishe y glicerol.</i> .....	<b>41</b>

6.3.2 <i>Análisis elemental de glicerol crudo y guishe.</i> .....	43
6.3.3 <i>Determinación de las condiciones de pirólisis.</i> .....	43
6.3.4 <i>Análisis elemental y morfología.</i> .....	44
6.3.5 <i>Determinación de superficie específica (método BET).</i> .....	44
6.3.6 <i>Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).</i> .....	44
6.3.7 <i>Cuantificación de ésteres metílicos por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS).</i> .....	45
<b>6.4 Etapa 3. Evaluación de la actividad catalítica de los biocatalizadores.</b> .....	45
6.4.1 <i>Diseño experimental.</i> .....	45
6.4.2 <i>Reacción de transesterificación.</i> .....	47
<b>7. RESULTADOS Y DISCUSION.</b> .....	49
7.1 <i>Caracterización de glicerol crudo y guishe.</i> .....	49
7.1.1 <i>Análisis proximal de las materias primas.</i> .....	49
7.1.2 <i>Análisis elemental de glicerol crudo y guishe.</i> .....	50
7.1.3 <i>Análisis térmico.</i> .....	50
7.2 <i>Caracterización de biocarbón.</i> .....	55
7.2.1 <i>Análisis elemental y morfología.</i> .....	56
7.2.2 <i>Propiedades superficiales de los biocarbones.</i> .....	65
7.2.3 <i>Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR).</i> .....	67
7.3 <i>Obtención de biodiésel usando los biocarbones como catalizador heterogéneo.</i> ....	69
7.3.1 <i>Rendimiento de biodiésel.</i> .....	69
7.3.2 <i>Efecto del uso de biocarbones como catalizadores en la calidad de biodiésel.</i> .....	73
<b>8. CONCLUSIONES.</b> .....	82
<b>9. BIBLIOGRAFÍA.</b> .....	83

## ÍNDICE DE TABLAS.

<b>Tabla 1.</b> Composición química del <i>Agave lechuguilla</i> Torrey [17].	5
<b>Tabla 2.</b> Propiedades físicas de Biodiésel [24].	7
<b>Tabla 3.</b> Composición de glicerol crudo obtenido en transesterificación [32].	9
<b>Tabla 4</b> Revisión bibliográfica de materia prima utilizada para la producción de biocarbón.	14
<b>Tabla 5</b> Propiedades de diferentes tipos de biocarbón derivados de diversas materias primas [40, 43].	18
<b>Tabla 6</b> Diversas condiciones de activación de biocarbón.	20
<b>Tabla 7</b> Parámetros importantes para la funcionalización de diferentes tipos de biomasa y sus aplicaciones.	21
<b>Tabla 8</b> Biocarbones catalíticos utilizados en reacciones de transesterificación / esterificación en la producción de biodiésel.	24
<b>Tabla 9</b> Composición típica de ácidos grasos de aceites vegetales y grasas animales [71].	25
<b>Tabla 10</b> Relaciones de materias primas GC/GI para preparar los biocarbones.	38
<b>Tabla 11</b> Proporciones biocarbón/ácido sulfúrico usadas para la preparación de los biocarbones sulfonados [65].	39
<b>Tabla 12</b> Diseño experimental utilizado para evaluar el desempeño de los biocarbones sulfonados en la reacción de transesterificación de aceite de soya.	46
<b>Tabla 13</b> Condiciones experimentales de la reacción de transesterificación usando los biocarbones, de acuerdo al diseño experimental.	46
<b>Tabla 14</b> Condiciones experimentales de la reacción de transesterificación usando metóxido de sodio.	47
<b>Tabla 15</b> Análisis proximal de glicerol crudo y guishe (% p/p).	49
<b>Tabla 16</b> Composición elemental del glicerol crudo y guishe determinada por absorción atómica.	50
<b>Tabla 17</b> Comportamiento termoquímico de las muestras GC/GI, M-GCGI-25, M-GCGI-50, M-GCGI-75, M-GCGI-100.	55
<b>Tabla 18</b> Composición elemental de los biocarbones obtenidos a 800 °C.	61
<b>Tabla 19</b> Composición elemental de los biocarbones obtenidos a 800 °C sulfonados.	61
<b>Tabla 20</b> Composición elemental de las muestras GC/GI a 900 °C.	64
<b>Tabla 21</b> Composición elemental de muestras GC/GI a 900 °C sulfonadas.	65
<b>Tabla 22</b> Propiedades superficiales de los biocarbones antes de la sulfonación.	66
<b>Tabla 23</b> Resultados del análisis GC–MS del biodiésel producido usando el catalizador homogéneo (CH <sub>3</sub> NaO) control al 1 y 3 %.	73
<b>Tabla 24</b> Resultados del análisis GC–MS del biodiésel producido usando los catalizadores BS-GCGI-100-8 y BS-GCGI-25-8 al 1 y 3 %.	75
<b>Tabla 25</b> Resultados del análisis GC–MS del biodiésel producido usando los catalizadores BS-GCGI-50-8 y BS-GCGI-75-8 al 1 y 3 %.	77
<b>Tabla 26</b> Resultados del análisis GC–MS del biodiésel producido usando los catalizadores BS-GCGI-100-9 y BS-GCGI-25-9 al 1 y 3 %.	79
<b>Tabla 27</b> Resultados del análisis GC–MS del biodiésel producido usando los catalizadores BS-GCGI-50-9 y BS-GCGI-75-9 al 1 y 3 %.	80



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> a) Hojas de lechuguilla, b) y c) Obtención de ixtle por vía manual y mecánica, respectivamente. ....	3
<b>Figura 2.</b> Representación del porcentaje de ixtle y guishe que componen al <i>Agave lechuguilla</i> Torrey. ....	4
<b>Figura 3.</b> Proceso de producción de biodiésel a nivel laboratorio. ....	8
<b>Figura 4.</b> Clasificación de glicerol certificado por la USP, kosher/hala [22]. ....	10
<b>Figura 5.</b> Producción mundial de biodiésel y glicerol, datos obtenidos de la OCDE-FAO con un 17 % de subproducto. ....	10
<b>Figura 6</b> Representación de la estructura de un biocarbón [48]. ....	12
<b>Figura 7</b> Tendencia de las publicaciones sobre biocarbón registrados en la Web of Science. ....	13
<b>Figura 8</b> Tecnologías de conversión termoquímicas. ....	16
<b>Figura 9</b> Diagrama de la descomposición térmica de biomasa. ....	17
<b>Figura 10</b> Proceso de obtención de biocatalizador. ....	21
<b>Figura 11</b> a) Monoglicérido, b) Diglicérido, c) Triglicérido. ....	25
<b>Figura 12</b> Reacción de transesterificación de grasas vegetales. ....	26
<b>Figura 13</b> Ruptura de un triglicérido con catalizador homogéneo [84]. ....	27
<b>Figura 14</b> Mecanismo de ruptura de un triglicérido usando un catalizador heterogéneo [85]. ...	28
<b>Figura 15.</b> Representación de la secuencia general de la experimentación. ....	35
<b>Figura 16.</b> Esquema de la síntesis de biocarbón catalítico. ....	36
<b>Figura 17.</b> Pretratamiento de guishe: a) tamiz No 60, b) peso de guishe. ....	37
<b>Figura 18.</b> Pretratamiento de glicerol crudo/guishe: a) monitoreo de la temperatura, b) aspectos de las muestras M-GCGI-25, M-GCGI-50, M-GCGI-75 y M-GCGI-100, c) secado en estufa... 37	37
<b>Figura 19.</b> Tratamiento pirolítico: a) muestra M-GCGI-100 en reactor de cuarzo, b) horno tubular, c) biocarbones obtenidos. ....	39
<b>Figura 20.</b> Imágenes representativas de las etapas de la sulfonación de biocarbones: a) agitación de mezclas ácido/biocarbón, b) filtración de los biocarbones tratados, c) biocarbones sulfonados después de tratamiento térmico, d) catalizadores finales. ....	40
<b>Figura 21.</b> Esquema de técnicas de caracterización empleadas. ....	41
<b>Figura 22</b> Imágenes representativas de la determinación de humedad: a) guishe y glicerol crudo, b) crisoles en estufa a masa constante, c) muestras después del secado. ....	42
<b>Figura 23</b> Imágenes representativas de la determinación de cenizas: a) calcinación en mufla de las muestras, b) residuo de las muestras después de la calcinación. ....	43
<b>Figura 24</b> a) baño María, b) calentamiento de aceite de soya. ....	47
<b>Figura 25</b> a), b) sistemas de reacción en baño María, c) mezcla de fases con biocarbón catalítico, d) división de fases por centrifugado, e) separación de fases empleado el catalizador $\text{CH}_3\text{NaO}$ . ....	48
<b>Figura 26</b> Termogramas de las muestras GC, M-GCGI-25, M-GCGI-50, M-GCGI-75, M-GCGI-100. ....	51
<b>Figura 27</b> Termogramas TGA/DTG de las muestras: a) M-GCGI-100 y b) GC. ....	52
<b>Figura 28</b> Termogramas TGA/DTG de las muestras: a) M-GCGI-25, b) M-GCGI-50 y c) M-GCGI-75. ....	54
<b>Figura 29</b> Efecto de la temperatura en el rendimiento del biocarbón. ....	56
<b>Figura 30</b> Micrografía MEB a 1000x de GI. ....	57

<b>Figura 31</b> Micrografías de biocarbones obtenidos a 800°C: a) B-GCGI-100-8, b) BS-GCGI-100-8, c) B-GCGI-25-8, d) BS-GCGI-25-8. ....	58
<b>Figura 32</b> Micrografías de biocarbones obtenidos a 800°C: a) B-GCGI-50-8, b) BS-GCGI-50-8, c) B-GCGI-75-8, d) BS-GCGI-75-8. ....	60
<b>Figura 33</b> Micrografías de biocarbones obtenidos a 900°C: a) B-GCGI-100-9, b) BS-GCGI-100-9, c) B-GCGI-25-9, d) BS-GCGI-25-9. ....	62
<b>Figura 34</b> Micrografías de biocarbones obtenidos a 900°C: a) B-GCGI-50-9, b) BS-GCGI-50-9, c) B-GCGI-75-9, d) BS-GCGI-75-9. ....	63
<b>Figura 35</b> FT-IR del glicerol crudo. ....	67
<b>Figura 36</b> FT-IR de los biocarbones funcionalizados obtenidos a 800 °C. ....	68
<b>Figura 37</b> FT-IR de los biocarbones funcionalizados obtenidos a 900 °C. ....	69
<b>Figura 38</b> Efecto del catalizador a 800 °C en reacciones de transesterificación en el % de rendimiento de biodiésel. ....	71
<b>Figura 39</b> Efecto del catalizador a 900°C en reacciones de transesterificación en el % de rendimiento de biodiésel. ....	72



## **GLOSARIO.**

**Ácido de Brønsted:** Es cualquier especie capaz de donar un protón  $H^+$ .

**Aditivo para combustible:** Es una sustancia química agregada a un producto para mejorar sus propiedades fisicoquímicas.

**Alcóxido:** Compuesto químico tipo ROM, donde R es un grupo alquilo formado por una separación de un átomo de hidrógeno saturado, O es oxígeno y M es un ion metálico u otro tipo de catión.

**Aromaticidad:** Es una propiedad de los hidrocarburos cíclicos conjugados en la que los electrones de los enlaces dobles, libres de poder circular alrededor de un enlace a otro, ya sea enlace doble o simple, confieren a la molécula una estabilidad mayor que si dichos electrones permanecieran fijos en el enlace doble.

**Biomasa:** Se refiere a toda la materia vegetal que puede obtenerse de la fotosíntesis.

**Biomasa leñosa:** Es una mezcla de desechos de madera, madera blanca, corteza y virutas.

**Carbono aromático:** Compuesto orgánico cíclico conjugado que posee una mayor estabilidad debido a la deslocalización electrónica en enlaces  $\pi$ .

**Carbonización convencional:** Proceso termoquímico para la obtención de carbón. Usualmente es un tratamiento de pirólisis lenta.

**Deslocación electrónica:** Es el fenómeno que se produce cuando uno o varios electrones pueden distribuirse o moverse entre varios centros.

**Electrófilo:** Es un compuesto o reactivo químico con baja densidad electrónica y que tiende a ser atraído hacia zonas ricas en electrones, aceptando un par de electrones.

**Éster:** compuestos orgánicos derivados de petróleo o inorgánicos oxigenados en los cuales uno o más protones son sustituidos por grupos orgánicos alquilo (simbolizados por R').

**Funcionalización:** Es el proceso por el cual se agregan nuevas funciones, características, capacidades o propiedades a un material cambiando la química de la superficie del material.

**Furano:** El furano es un compuesto orgánico heterocíclico aromático de cinco miembros con un átomo de oxígeno.

**Glúcidos:** carbohidratos, hidratos de carbono o sacáridos son biomoléculas compuestas principalmente de carbono, hidrógeno y oxígeno, aunque algunos de ellos también contienen otros bioelementos tales como nitrógeno, azufre y fósforo.

**Grafeno:** Sustancia compuesta por carbono puro, con átomos organizados en un patrón regular hexagonal, similar al grafito.

**Monómero:** Es una molécula de pequeña masa molecular que está unida a otros monómeros, a veces cientos o miles, por medio de enlaces químicos, generalmente covalentes, formando macromoléculas llamadas polímeros.

**Monosacáridos:** También llamados azúcares simples, son los glúcidos más sencillos, no se hidrolizan, es decir, no se descomponen en otros compuestos más simples. Poseen de tres a siete átomos de carbono y su fórmula empírica es  $(CH_2O)_n$ , donde  $n \geq 3$ .

**Nucleofílico:** Es un compuesto químico que cede un par de electrones a un electrófilo combinándose y enlazándose covalentemente.

**Oleaginoso:** Material vegetal de cuya semilla o fruto puede extraerse aceite.

**Polisacáridos:** Son polímeros cuyos constituyentes (monómeros) son monosacáridos, los cuales se unen repetitivamente mediante enlaces glucosídicos. Estos compuestos llegan a tener un peso molecular muy elevado, que depende del número de residuos o unidades de monosacáridos que participen en su estructura.

**Semillas oleaginosas:** Son semillas de las que puede extraerse aceite, en algunos casos comestibles y en otros casos de uso industrial.

**Suelos someros:** Suelos poco profundos, especialmente presentes en zonas áridas que pueden desarrollar un horizonte petrocálcico (tan rígidos como una piedra), el cual se encuentra a pocos centímetros de la superficie del suelo.

**Syngas:** También conocido como gas de síntesis, es una mezcla de gas combustible que consiste principalmente en hidrógeno, monóxido de carbono y algo de dióxido de carbono.

**Transesterificación:** En química orgánica, la transesterificación es el proceso de intercambio del grupo orgánico R " de un éster con el grupo orgánico R 'de un alcohol. Estas reacciones a menudo se catalizan mediante la adición de un catalizador ácido o básico.

## ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

**AA:** Absorción atómica

**AG:** Ácidos grasos

**AGL:** Ácidos grasos libres

**ATG:** Análisis termogravimétrico

**B-GCGI-25-8:** Biocarbón obtenido a 800 °C de la mezcla glicerol crudo/guishe 3:1

**B-GCGI-50-8:** Biocarbón obtenido a 800 °C de la mezcla glicerol crudo/guishe 1:1

**B-GCGI-75-8:** Biocarbón obtenido a 800 °C de la mezcla glicerol crudo/guishe 1:3

**B-GCGI-100-8:** Biocarbón obtenido a 800 °C de la mezcla glicerol crudo/guishe 0:4

**B-GCGI-25-9:** Biocarbón obtenido a 900 °C de la mezcla glicerol crudo/guishe 3:1

**B-GCGI-50-9:** Biocarbón obtenido a 900 °C de la mezcla glicerol crudo/guishe 1:1

**B-GCGI-75-9:** Biocarbón obtenido a 900 °C de la mezcla glicerol crudo/guishe 1:3

**B-GCGI-100-9:** Biocarbón obtenido a 900 °C de la mezcla glicerol crudo/guishe 0:4

**BET:** Brunauer–Emmer–Teller

**BS-GCGI-25-8:** Biocarbón B-GCGI-25-8 sulfonado

**BS-GCGI-50-8:** Biocarbón B-GCGI-50-8 sulfonado

**BS-GCGI-75-8:** Biocarbón B-GCGI-75-8 sulfonado

**BS-GCGI-100-8:** Biocarbón B-GCGI-100-8 sulfonado

**BS-GCGI-25-9:** Biocarbón B-GCGI-25-9 sulfonado

**BS-GCGI-50-9:** Biocarbón B-GCGI-50-9 sulfonado

**BS-GCGI-75-9:** Biocarbón B-GCGI-75-9 sulfonado

**BS-GCGI-100-9:** Biocarbón B-GCGI-100-9 sulfonado

**DC:** Diesel convencional.

**DG:** Diglicéridos.

**DRX:** Difracción de rayos X.

**EMAG:** Ésteres metílicos de ácidos grasos.

**FT-IR:** Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier.

**GI:** Guishe

**GC:** Glicerol crudo.

**GC/GI:** Glicerol crudo/Guishe.

**GC-MS:** Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.

**GEI:** Gases de efecto invernadero.

**LH:** Langmuir-Hinshelwood.

**M-GCGI-25:** Mezcla GC/GI 3:1

**M-GCGI-50:** Mezcla GC/GI 1:1

**M-GCGI-75:** Mezcla GC/GI 1:3

**M-GCGI-100:** Muestra 0:4

**MG:** Monoglicéridos.

**MEB:** Microscopía electrónica de barrido.

**TG:** Triglicéridos.

## RESUMEN.

Como respuesta a la problemática generada por el uso irracional de combustibles fósiles se ha promovido la producción de biocombustibles, entre los que destaca el biodiésel. La creciente producción de biodiésel ha traído como consecuencia la generación de grandes volúmenes de glicerol crudo, lo cual representa una problemática adicional. Por otro lado, el residuo proveniente de la extracción de ixtle, conocido como guishe, no cuenta con un uso industrial sistemático generando problemas de contaminación ambiental. La obtención de un catalizador a partir de estos dos subproductos es una vía de aprovechamiento sustentable. En este trabajo se prepararon catalizadores con diferentes proporciones de los dos residuos mediante pirólisis seguida de funcionalización química con  $H_2SO_4$ . Los catalizadores se caracterizaron por MEB, FT-IR y BET, y se evaluó su desempeño en la transesterificación de aceite de soya. Se encontró que en los biocarbones obtenidos a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , la superficie específica es directamente proporcional a la cantidad de guishe. La funcionalización se corroboró con la presencia de bandas características de grupos sulfonados por FT-IR. Se obtuvieron biocarbones con desempeño similar al de un catalizador homogéneo convencional ( $CH_3NaO$ ). Se encontró que el biocarbón funcionalizado BS-GCGI-25-8 obtenido con una relación 3:1 (glicerol crudo/guishe) y pirolizado a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  en una proporción al 1% en la reacción dio el mayor rendimiento de biodiésel (99 %), superior al obtenido con el  $CH_3NaO$  (93 %).



## **ABSTRACT.**

Attending the issues generated by the irrational use of fossil fuels, the production of biofuels has been promoted, among which biodiesel stands out. The rising production of biodiesel has caused large volumes of crude glycerol, which represents an additional problem. On the other hand, the waste from the extraction of ixtle, known as guishe, does not have a systematic industrial use generating environmental pollution problems. Obtaining a catalyst from these two by-products is a sustainable use path. In this research, catalysts with different proportions of the two wastes were prepared by pyrolysis followed by chemical functionalization with  $H_2SO_4$ . The catalysts were characterized by SEM, FT-IR and BET, and their performance in the transesterification of soybean oil was evaluated. It was found that in the biocarbons obtained at  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , the specific surface area is directly proportional to the amount of guishe. The functionalization was corroborated with the characteristic signals of sulfonated groups in FT-IR. Biocarbons had similar performance that the obtained with conventional homogeneous catalyst ( $CH_3NaO$ ). It was found that the functionalized biocarbon BS-GCGI-25-8 obtained with a 3:1 ratio (crude glycerol/guishe) and pyrolyzed at  $800\text{ }^\circ\text{C}$  in 1% proportion in the reaction promoted the highest biodiesel yield (99% ), which is higher than that obtained with  $CH_3NaO$  (93%).



## 1. INTRODUCCIÓN.

La problemática relacionada con la contaminación ambiental es conocida a nivel mundial. Así, la contaminación del agua, aire, suelo y su efecto en la salud de seres vivos, son temas que han sido estudiados desde diversas perspectivas. Como resultado se han detectado algunos problemas globales, por ejemplo: alteraciones de los ciclos biogeoquímicos, cambio climático, desgaste en la capa de ozono, agotamiento de los recursos naturales, etc. [1–4]. Estos efectos se han atribuido a la acción antropogénica, por lo que la toma de decisiones a nivel internacional para prevenir la contaminación ambiental resulta ser trascendental.

En este sentido, iniciativas como: la disminución de gases de efecto invernadero (GEI) antropogénicos, la revaloración de residuos, la aplicación de fuentes de energías renovables y la remediación de agua, son estrategias sustentables que diversos países han abordado para el control de la contaminación [5]. México no es la excepción, en el año 2015 se unió al plan de acción climático en la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC). En este plan se estableció un plazo de 10 años para lograr sus objetivos, los que abarcan acciones de seguridad alimenticia, prevención de enfermedades vinculadas al cambio climático y la aplicación de normas para el cuidado del medio ambiente, entre otras [6].

Dentro de las tendencias actuales para minimizar el impacto ambiental, generado por actividades antropogénicas, se encuentra el aprovechamiento integral de los recursos con la implementación en energías renovables. De tal manera que los residuos industriales, agrícolas, urbanos y alimenticios han sido estudiados para su reutilización en la producción de biocombustibles. Se ha encontrado que tales residuos son aptos para la obtención de productos de valor agregado con aplicaciones en la elaboración de biocombustibles como biodiésel [7], biogás [8] y bioetanol [9].

Como una contribución a este esfuerzo, en la presente investigación se abordó la revaloración de dos residuos: guishe, proveniente de la extracción de ixtle y glicerol crudo generado en el proceso de obtención de biodiésel. Con esos dos residuos se desarrolló una serie de biocarbones catalíticos heterogéneos mediante un proceso de pirólisis seguido de una funcionalización química. Los biocarbones funcionalizados fueron probados en la

reacción de transesterificación de aceite de soya y se comparó su desempeño con un catalizador comercial (metóxido de sodio). Se encontró que el biocarbón sulfonado, preparado con una mezcla del 75 % (en peso) de glicerol crudo y 25 % (en peso) de guishe y pirolizado a 800 °C (BS-GCGI-25-8) dio mayor rendimiento de biodiésel (99 %) que el catalizador comercial (93 %). Con esto se demostró que los biocarbones obtenidos a partir del tratamiento termoquímico de glicerol crudo y guishe son una alternativa para sustituir a los catalizadores homogéneos convencionales.

## 2. ANTECEDENTES.

### 2.1 Residuos agroindustriales.

#### 2.1.1 *Guishe. el subproducto de la extracción de ixtle.*

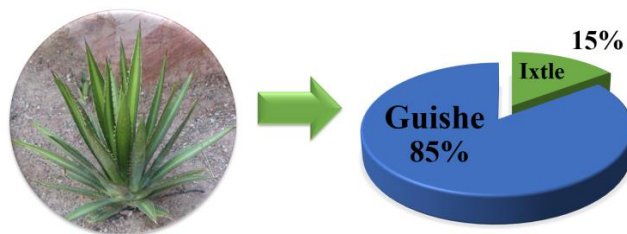
Dentro de la gran variedad de Agaves existentes en México, se encuentra el *Agave lechuguilla* Torrey (pequeña lechuga). Este es uno de los agaves con mayor distribución geográfica que abarca desde Texas hasta Hidalgo [10]. Es una especie que se crece en suelos someros poco desarrollados. El estado de Coahuila cuenta con las áreas más extensas de propagación de esta especie y es donde se reporta la mayor actividad de aprovechamiento, la cual consiste en la extracción de la fibra conocida como ixtle. Desde tiempos remotos, los indígenas del norte del país utilizaban el ixtle para fabricar cordeles y tejidos [11]. En la actualidad, se sigue utilizando la fibra para la elaboración de diversos utensilios domésticos, industriales, cosméticos y artesanales, generando beneficios socioeconómicos [12].

La obtención del ixtle se logra mediante el tallado de las hojas, con el auxilio de una tenaza con filo. Se ejerce presión sobre las hojas, jalando fuertemente para liberar la fibra. En este proceso, se genera un residuo succulento conocido como guishe (GI) (**Figura 1**). Esta técnica de “tallado” de lechuguilla ha ido mejorando con los años, ya que inicialmente se realizaba de forma manual y ha sido remplazada por el uso de máquinas motorizadas que facilitan la producción [11-13].



**Figura 1.** a) Hojas de lechuguilla, b) y c) Obtención de ixtle por vía manual y mecánica, respectivamente.

La extracción de ixtle es una actividad importante para los pobladores de diversos ejidos de Coahuila ya que representa la única fuente de ingresos económicos. Sin embargo, de acuerdo con el periódico “El diario de Coahuila”, para el 2017 el precio de venta de ixtle osciló entre 7 y 12 pesos por kilogramo, lo que dificulta el abastecimiento de las necesidades básicas de los recolectores de lechuguilla. Es importante señalar que la fibra extraída representa sólo el 14.6 % peso de la planta, mientras que el residuo en forma de pulpa llega a alcanzar hasta el 85.4 % peso (**Figura 2**). En el estado de Coahuila se producen alrededor de 6,700 toneladas de ixtle por año, teniendo como resultado cerca de 38,000 toneladas de GI. Este residuo no tiene un aprovechamiento sistemático y comúnmente es incinerado a campo abierto, provocando contaminación [14]; por lo que plantear alternativas de aprovechamiento de este residuo puede contribuir a atender la problemática económica de la región además de reducir el impacto ambiental.



*Figura 2. Representación del porcentaje de ixtle y guishe que componen al Agave lechuguilla Torrey.*

Por otro lado, los principales constituyentes del GI son los polisacáridos celulosa, hemicelulosa y lignina (**Tabla 1**); los que le confieren propiedades aptas para diversificar sus aplicaciones, por ejemplo, en la obtención de biocarbón por tratamiento térmico. Las propiedades del biocarbón dependerán de la composición del GI y de las condiciones del tratamiento debido a la naturaleza de los polisacáridos; la descomposición térmica de hemicelulosa ocurre a bajas temperaturas entre 220-315 °C, la celulosa es térmicamente más estable, por lo que su descomposición se da entre los 280 y 400 °C, mientras que la lignina es una macromolécula tridimensional compleja, por lo que su descomposición térmica sucede tanto a bajas como a altas temperaturas (200-900 °C), esto debido la variedad de enlaces que se encuentran en los grupos funcionales que la componen [15,16].

Así mismo, el rendimiento del biocarbón también se ve afectado por la concentración de estos componentes.

**Tabla 1.** Composición química del *Agave lechuguilla* Torrey [17].

<i>Componentes Químicos</i>	<i>Composición (% base seca)</i>
<i>Celulosa</i>	17.72
<i>Hemicelulosa</i>	17.15
<i>Lignina</i>	7.32
<i>Cenizas</i>	12.45
<i>Extractivos</i>	45.34

En el Laboratorio de Revaloración de Residuos (LARR) se ha trabajado por varios años en la búsqueda de alternativas para dar valor agregado al GI. En este sentido, en una primera instancia se han extraído metabolitos de interés farmacéutico y agronómico [10, 18]. También se ha evaluado el potencial de generación de energía por métodos termoquímicos y se han obtenido materiales carbonosos adsorbentes. Continuando con esta línea de estudio, se ha propuesto la evaluación de los biocarbones funcionalizados como catalizadores.

Finalmente, las investigaciones publicadas en la base de datos Web of Science relacionadas con diferentes tipos de *Agave*, están dirigidas en gran medida, al tratamiento de agua para eliminar metales pesados, o para su aplicación en suelos [19, 20]. Publicaciones que estén relacionadas con el valor añadido de los residuos generados del procesamiento de obtención de ixtle, en específico del *A. lechuguilla* Torrey no han sido reportadas.

### **2.1.2 Glicerol crudo. El subproducto de la producción de biodiésel.**

#### **Biodiésel.**

El desarrollo social ha provocado un uso desmedido de combustibles fósiles, lo que ha llevado a una disminución de las reservas de combustibles fósiles. En el mismo sentido, los carburantes comúnmente utilizados para la generación de energía son los derivados del petróleo (gas licuado, gasolina y diésel), los cuales son emisores de CO<sub>2</sub> y otros GEI

que contribuyen al cambio climático. Por lo anterior, el desarrollo de biocombustibles juega un papel crucial para la disminución de la dependencia mundial de los combustibles fósiles. El biodiésel evidencia ser una alternativa para disminuir el uso del diésel convencional (DC) ya que puede usarse directamente en motores de diésel sin modificaciones importantes; además es biodegradable y renovable, por consiguiente, es amigable con el medio ambiente. Por otro lado, se ha demostrado que las emisiones de dióxido de carbono durante su combustión, son 78% menores en comparación con el DC [21]; además es un combustible que cuenta con aprobación industrial.

La producción comercial de biodiésel comenzó en 1985 en Austria a través de la empresa BDI-BioEnergy la cual ha construido 31 plantas de biodiésel a nivel mundial, de las cuales 26 utilizan catalizadores homogéneos de potasio [22]. En cuanto a la materia prima, más del 95% del biodiésel obtenido mundialmente, se obtiene a partir de aceites vegetales, esto debido al alto contenido de materiales lipídicos como triglicéridos (TG), diglicéridos (DG) y monoglicéridos (MG), que resultan ser buenas fuentes de hidrocarburos con propiedades similares al petróleo. El aceite de soya, colza y palma fueron mayormente utilizados para la producción mundial de biodiésel en el año 2013, dicho lo anterior, países como Alemania, Francia, Italia y Australia han adoptado iniciativas políticas en donde legislaciones específicas promueven y regulan el uso del biodiésel [23].

El biodiésel no es inflamable y a diferencia del DC no es explosivo, con un punto de inflamación de 423 K para el biodiésel en comparación con 337 K para el DC. En la **Tabla 2** se presentan las propiedades más relevantes del biodiésel.

El biodiésel se encuentra disponible en el mercado en diversas mezclas como B100 (puro) para el caso de motores con ligeras modificaciones, B20-B30 (mezcla) para uso en motores sin modificar, B5 (aditivo) y B2 (lubricante), en donde la cantidad numérica después de la letra B representa la concentración en porcentaje de biodiésel, la concentración restante corresponde al DC [24].



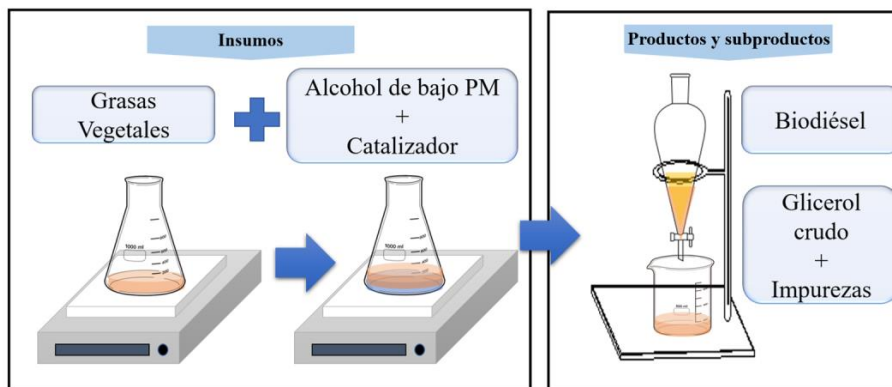
**Tabla 2. Propiedades físicas de Biodiésel [24].**

Nombre común	Biodiésel
Nombre químico común	Ácido graso (m) éster etílico
Gama de fórmulas químicas	$C_{14}-C_{24}$ ésteres metílicos o $C_{15-25}H_{28-48}O_2$
Rango de viscosidad cinemática ( $mm^2 s^{-1}$ a 39.85 K)	3.3–5.2
Rango de densidad ( $kg m^{-3}$ a 14.85 °C)	860–894
Rango de punto de inflamación (°C)	146.85–176.85
Solubilidad en agua	Insoluble en agua
Apariencia física	Amarillo claro a oscuro, líquido claro
Biodegradabilidad	Más biodegradable que el DC
Reactividad	Estable, pero evita los agentes oxidantes fuertes

Entre las ventajas del biodiésel destacan las siguientes [24]:

- se degrada cuatro veces más rápido que el DC,
- su alto contenido de oxígeno ayuda a su combustión completa (siendo menores las emisiones dañinas al medio ambiente),
- se ha reportado que los ésteres metílicos de aceites vegetales no son tóxicos y son fácilmente biodegradables,
- es mejor lubricante por lo que el desgaste habitual en piezas metálicas se disminuye.

El biodiésel se puede producir por dos tipos de reacción: la transesterificación de aceites vegetales y la esterificación de ácidos grasos libres (AGL). Un proceso de producción de biodiésel por transesterificación comienza con la recolección de grasas vegetales como aceite residual, doméstico o industrial. El aceite vegetal se añade a una mezcla de alcohol de bajo peso molecular (metanol, etanol, etc.) a una temperatura entre 55 y 80 °C. La reacción precisa de un catalizador ácido o alcalino, generalmente  $CH_3NaO$ ,  $KOH$  o  $NaOH$ , y produce una mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos (EMAG) o biodiésel [25]. Para finalizar, se requiere de un proceso de separación de fases, en donde usualmente se utiliza la destilación (**Figura 3**).



**Figura 3.** *Proceso de producción de biodiésel a nivel laboratorio.*

Sin embargo, durante el proceso de obtención de este biocombustible surge una problemática, la generación de grandes cantidades de glicerol crudo (GC) como subproducto derivado de la reacción de transesterificación [26, 27]. En un proceso típico de transesterificación de aceite vegetal, 100 kg de aceite reaccionan con 10 kg de metanol, lo que produce alrededor de 100 kg de biodiésel y 10 kg de GC, el cual representa el 9.09 % de la producción total [28, 29]. Este porcentaje varía dependiendo de las grasas usadas, por ejemplo, en el caso de aceite de coco la proporción en peso de GC es del 17 % y para el aceite de soya es del 10 % [30]. Tan sólo en el año 2016, se produjeron en el mundo alrededor de 31 millones de m<sup>3</sup> de GC, donde Estados Unidos y Brasil llevaron la delantera [28].

Cuando el GC se genera como subproducto, las limitaciones en el mercado se hacen presentes debido a las impurezas que contiene [31]. El mayor mercado de éste se encuentra en la alimentación animal; se ha comprobado que al combinar 7.5 % de GC con forraje se incrementa la ingesta del alimento mejorando el peso del ganado. Sin embargo, la producción de GC rebasa la demanda del mercado, esto puede llegar a generar afectaciones al medio ambiente, como la contaminación sufrida por el río Alabama Black Warrior en 2007 en donde se vertió GC [21, 22].

El GC está compuesto aproximadamente por un 65-85 % (en peso) de glicerol, el resto representa impurezas como sales inorgánicas, materia orgánica no glicerol (ésteres metílicos de ácidos grasos, tri-, di- y mono-glicéridos, varios tipos de ácidos grasos libres,

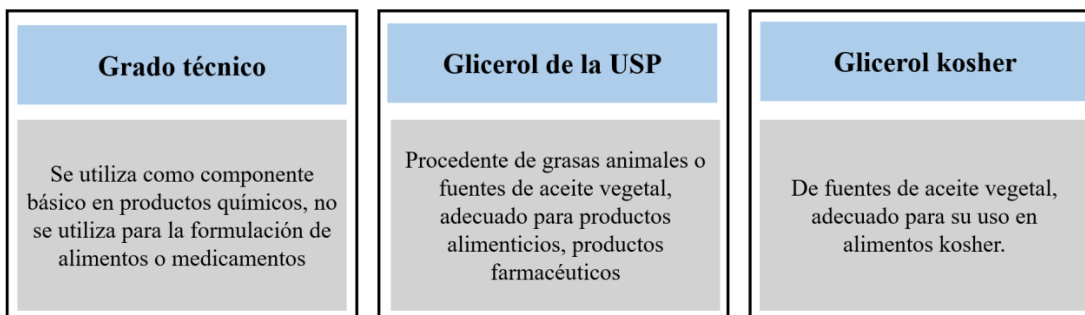
metanol o etanol) y agua en trazas. Además, tiene un color que va del amarillo a marrón oscuro (**Tabla 3**); cuando es obtenido por transesterificación de aceite vegetal residual contiene más jabones e impurezas que uno obtenido a partir de aceite puro [22, 32]. Aunque el contenido de glicerol es alto, las impurezas limitan sus aplicaciones.

**Tabla 3.** Composición de glicerol crudo obtenido en transesterificación [32].

Componente	% peso
Glicerol	75
Cenizas	10
Agua	10
MONG	5
Trietilenglicol	1

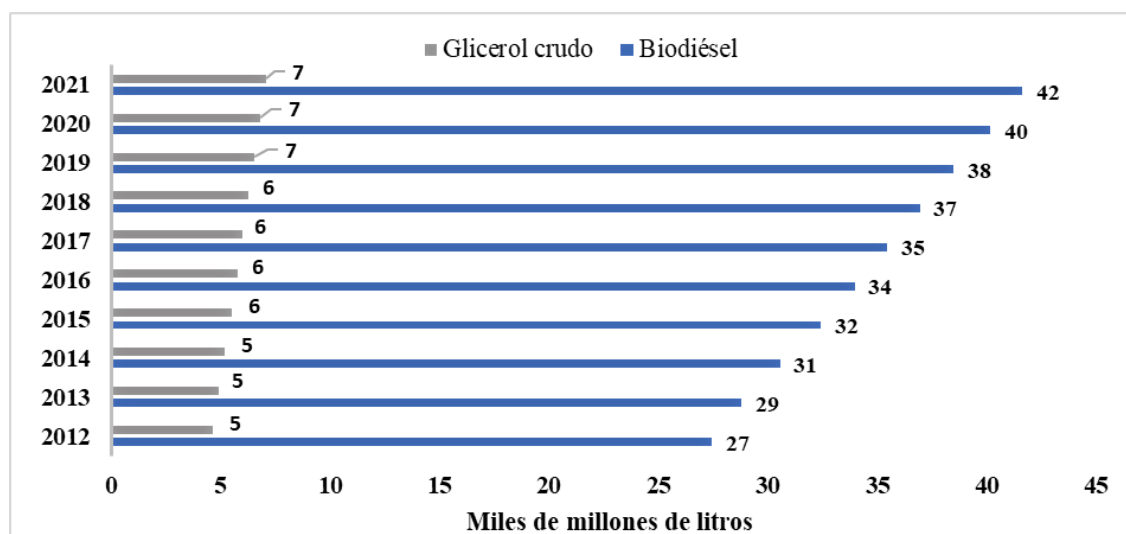
MONG (Material orgánico no glicerol)

Para que se reconozca el valor comercial del glicerol, éste debe contar con una pureza determinada. El glicerol se clasifica según su grado de pureza en tres tipos: glicerol grado técnico, glicerol grado USP (grado alimenticio) y glicerol Kosher, que se ajusta regulaciones dietéticas específicas (**Figura 4**). Por lo tanto, para que el GC no representa una limitante en la producción de biodiésel, es necesario pasar por un proceso de purificación. En este sentido, el refinamiento de GC es una opción para aumentar sus aplicaciones en el mercado. No obstante, el GC no puede ser refinado utilizando las técnicas convencionales de destilación debido a que su alcalinidad (pH~10) e impurezas [34] puede ocasionar daños a los equipos. Por esta razón, se requieren procesos especiales con los que se alcanza un grado de pureza no mayor al de “calidad técnica” [22]. Así, su valor económico disminuye. Por ejemplo, en el año 2014 el precio del glicerol puro alcanzó US\$ 900 ton<sup>-1</sup>, mientras que el del glicerol crudo fue de US\$ 240 ton<sup>-1</sup> [32].



**Figura 4.** Clasificación de glicerol certificado por la USP, kosher/hala [22].

Según la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCDE) y la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO), en 2018 se produjeron alrededor de 37 mil millones de litros de biodiésel en el mundo, donde Estados Unidos y Brasil llevaron la delantera en producción. Considerando un rendimiento de GC de 17 %, tan sólo en ese año se produjeron 6 mil millones de litros de GC (**Figura 5**), lo que da una idea de la dimensión de la problemática de este subproducto. El caso de Estados Unidos es particular, ya que, debido a la implementación de la Ley de Política Energética en 2005, se observó un incremento considerable en la producción de biodiésel y, por ende, en la generación de GC. En respuesta, el gobierno ha promovido el desarrollo de investigaciones relacionadas con la obtención de productos a partir de GC [2, 33].



**Figura 5.** Producción mundial de biodiésel y glicerol, datos obtenidos de la OCDE-FAO con un 17 % de subproducto.

En México, en el año 2016 se tuvo una producción de biodiésel de 5,630 m<sup>3</sup> repartida entre nueve empresas, de las cuales seis eran del sector público y sólo tres del sector privado [34]. Sin embargo, con la aprobación en 2008 de la Ley de Promoción y Desarrollo de los Bioenergéticos (LPDB) se dio impulso a la producción y uso de biocombustibles, tales como el biodiésel. De esa manera se ha generado un interés creciente en inversionistas para incursionar en este mercado, con lo que se prevé una importante generación de GC que necesitará alternativas de revaloración.

Por medio de procesos químicos o biológicos el GC puede convertirse en productos de valor añadido, tales como: etanol, hidrógeno, 3-propandiol, dihidroxiacetona, ácido láctico, ácido succínico y ácido cítrico. Por otra parte, la conversión termoquímica del glicerol muestra potenciales interesantes, ya que podrían evitarse las desventajas de la catálisis química homogénea, por ejemplo, la baja especificidad del producto, el uso de altas presiones y/o temperaturas y la imposibilidad de usar glicerol con altos niveles de contaminantes.

Las empresas productoras de biodiésel, al igual que los mercados de GC, están a la espera del desarrollo de nuevas tecnologías y procesos que puedan brindar una conversión a productos de valor agregado, ya sea por necesidades ambientales o razones económicas. En la búsqueda de nuevas aplicaciones para la reutilización de éste, la pirólisis podría ser una solución prometedora [29]. Actualmente, se desarrollan estudios donde es utilizado como aditivo en biomasa para mejorar sus propiedades. Otras investigaciones han evaluado la producción de pellets utilizando glicerol crudo (20 y 40 % en peso) y aserrín, obteniendo buenos rendimientos energéticos debido a su poder calorífico relativamente alto (16.1 a 22.6 MJ kg<sup>-1</sup>) [35, 36].

En el Laboratorio de Revaloración de Residuos del Cinvestav Saltillo se han atendido diversos aspectos de la transesterificación: el uso de catalizadores heterogéneos, la evaluación de materias primas no convencionales, la propuesta de alternativas para la revaloración de subproductos sólidos y la evaluación del impacto ambiental. Recientemente, en el LARR se ha abordado la transformación de glicerol crudo hacia bioetanol usando procesos fermentativos [34].

## 2.2 Biocarbón.

En la búsqueda de la revaloración de una amplia variedad de biomasa residual nace el biocarbón, el cual se obtiene por medio de la descomposición termoquímica de los principales constituyentes de la biomasa (lignina, celulosa y hemicelulosa), en una atmósfera carente de oxígeno y a temperaturas entre 400-900 °C. Con frecuencia, los biocarbones exhiben una mezcla de fases carbonatadas y no carbonatadas (**Figura 6**). El biocarbón además de ser rico en carbono también suele contener calcio, fósforo, a veces magnesio y también nitrógeno [37].



*Figura 6 Representación de la estructura de un biocarbón [48].*

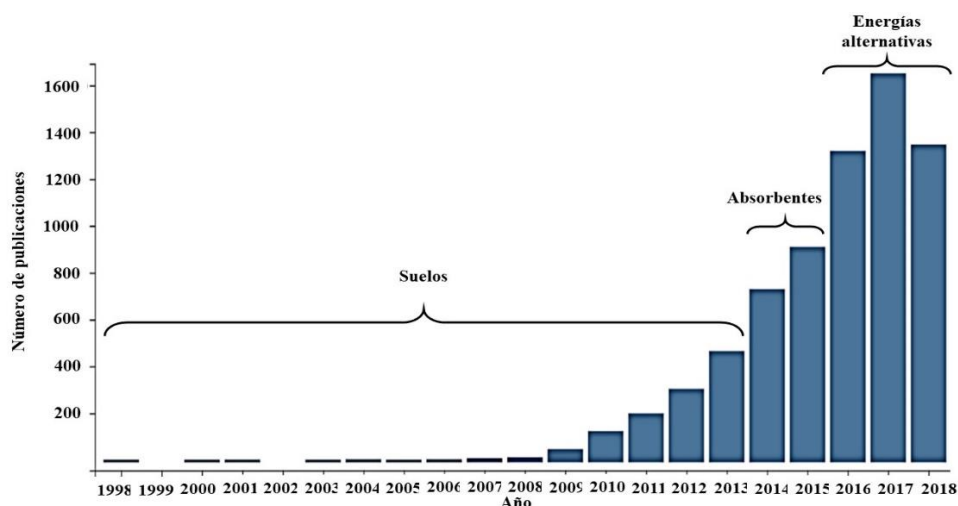
La biomasa lignocelulósica se considera como uno de los precursores más ventajosos para obtener materiales ricos en carbón [38]. Algunos ejemplos de biocarbón son los provenientes de residuos de aserrín, mazorca de maíz, cáscara de pistache, etc. [39-41].

En la literatura varía la definición de biocarbón. La International Biochar Initiative (IBI) define el biocarbón como: “Un material sólido obtenido de una conversión termoquímica de biomasa en un ambiente limitado de oxígeno”. Otra definición dada por Beesley y colaboradores [42], menciona que un biocarbón es “Residuos biológicos quemados en condiciones de bajo oxígeno, dando como resultado un material poroso, de baja densidad y rico en carbón”. Autores como Shackley y colaboradores [37] relacionan la definición con la aplicación exclusiva en suelos debido su capacidad como almacenador de nitrógeno: “El sólido carbonoso poroso producido por la conversión termoquímica de materiales orgánicos en una atmósfera sin oxígeno que tiene propiedades fisicoquímicas

adecuadas para el almacenamiento seguro y a largo plazo de carbono en el medio ambiente”. Sin embargo, el biocarbón es destinado a una amplia variedad de aplicaciones por lo que dar una definición que implique una sola aplicación podría confundir al lector. Algunas de las aplicaciones son como mejorador de suelos, en la captura de metales pesados para la limpieza de agua, en la producción de energía como soporte en celda de combustible o catalizador en reacciones de esterificación y transesterificación [7, 21].

La distinción entre el carbón vegetal clásico y el biocarbón también genera un conflicto. El término carbón (char) se utiliza para denotar cualquier producto sólido resultante de la descomposición del material orgánico natural y sintético. La distinción entre biocarbón y carbón vegetal clásico se encuentra en el uso final, el uso del carbón vegetal clásico es como combustible, mientras que el biocarbón muchas veces se dirige hacia la gestión ambiental [37].

La literatura reportada en la Web of Science relacionada con biocarbón llega a 7,129 publicaciones, en el periodo comprendido entre 1998 y 2018. En el presente año, se han publicado más de 1,300 documentos relacionados con esta temática. En la **Figura 7** se aprecia la tendencia creciente en las publicaciones, lo que demuestra que el biocarbón es un tema de investigación activo en el contexto internacional. En el periodo de 2009-2013 las publicaciones se dirigen a aplicaciones en suelos, en el 2013-2016 las aplicaciones se dan como absorbente de gases o metales pesados y en los últimos años (2017-2018) se diversifica, contando con aplicaciones en celdas de combustible o como catalizador.



**Figura 7** Tendencia de las publicaciones sobre biocarbón registrados en la Web of Science.

### 2.2.1 *Materia prima para producción de biocarbón.*

La producción apropiada de biocarbón está vinculada ampliamente con la biomasa seleccionada, el término biomasa hace referencia a un material orgánico que proviene de organismos capaces de almacenar energía (principalmente carbón) [43]. Es importante mencionar que no todos los residuos son materia prima idónea para producirlo. Si el biocarbón compite con otros usos de la biomasa que impliquen mayores ingresos económicos, la viabilidad de éste disminuye, por lo que es importante considerar todos los usos de la biomasa seleccionada. Existe una amplia variedad de biomasa residual que puede ser utilizada para la producción de biocarbón (**Tabla 4**), en donde la cáscara de arroz, los residuos madereros como el aserrín y algas marinas son los que cuentan con el mayor número de publicaciones.

**Tabla 4** *Revisión bibliográfica de materia prima utilizada para la producción de biocarbón.*

<b>Materia prima</b>	<b>Título del artículo</b>	<b>Referencia</b>
Cáscara de arroz	Production of biochar and bioenergy from rice husk: Influence of feedstock drying on particulate matter and the associated polycyclic aromatic hydrocarbon emissions.	Dunnigan et al. [44].
Aserrín	Sawdust-Derived Biochar Much Mitigates VFAs Accumulation and Improves Microbial Activities to Enhance Methane Production in Thermophilic Anaerobic Digestion.	Wang et al. [45].
Cáscara de pistache	Novel and high-performance biochar derived from pistachio green hull biomass: Production, characterization, and application to Cu (II) removal from aqueous solutions.	Jalayeri et al. [46].
Microalgas	Biochar production from microalgae cultivation through pyrolysis as a sustainable carbon sequestration and biorefinery approach.	Yu et al. [47].
Mazorca de maíz	Pyrolysis of chemically treated corncob for biochar production and its application in Cr (VI) removal.	Gupta et al. [48].

Las propiedades fisicoquímicas del biocarbón están dadas por los componentes orgánicos que conforman la biomasa, se ha comprobado que el contenido de lignina influye considerablemente en la estabilidad del biocarbón. Otros factores, como las características del suelo (minerales, organismos, humedad), también influyen directamente en las propiedades físicas y químicas del biocarbón [49]. Una de las medidas tomadas para

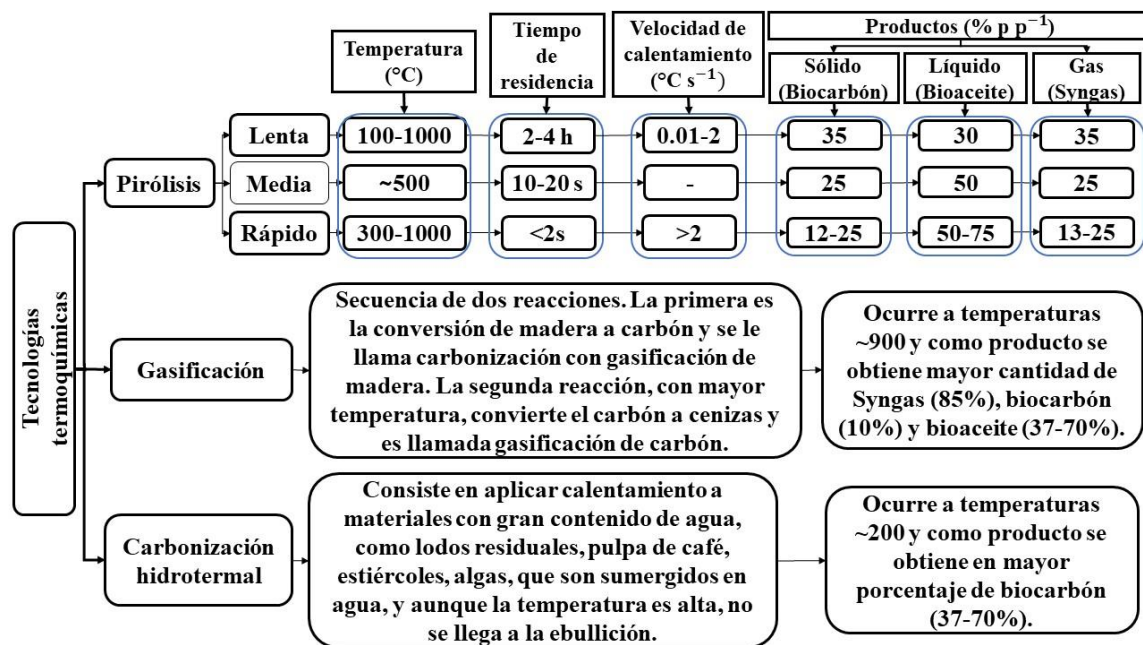


contrarrestar las desventajas que pueden llegar a tener algunos tipos de biomasa es mezclarla con otros materiales, de tal manera que se complementen y generen como producto un biocarbón con mejores propiedades fisicoquímicas [50]. En congruencia con lo anterior, la mezcla de las materias primas guishe y glicerol crudo se encuentran dentro de las posibilidades de mejorar las propiedades fisicoquímicas de biocarbón teniendo en cuenta la aplicación final.

### ***2.2.2 Producción de Biocarbón.***

Existen diferentes tecnologías termoquímicas para la transformación de la biomasa y otros materiales orgánicos (**Figura 8**). Según la materia prima y el proceso termoquímico utilizados, los productos y sus propiedades varían [37]. El proceso de transformación es controlado por parámetros como: temperatura, velocidad de calentamiento, atmósfera y tiempo de residencia. La pirólisis y la carbonización hidrotérmica son de las tecnologías comúnmente usadas para obtener biocarbón. La carbonización hidrotérmica es una tecnología nueva [38, 51] que se encuentra en desarrollo. La pirólisis es la más utilizada, lo cual se demuestra en la gran cantidad de investigaciones donde se ha reportado que el biocarbón es uno de los compuestos de mayor proporción en el producto final [51].

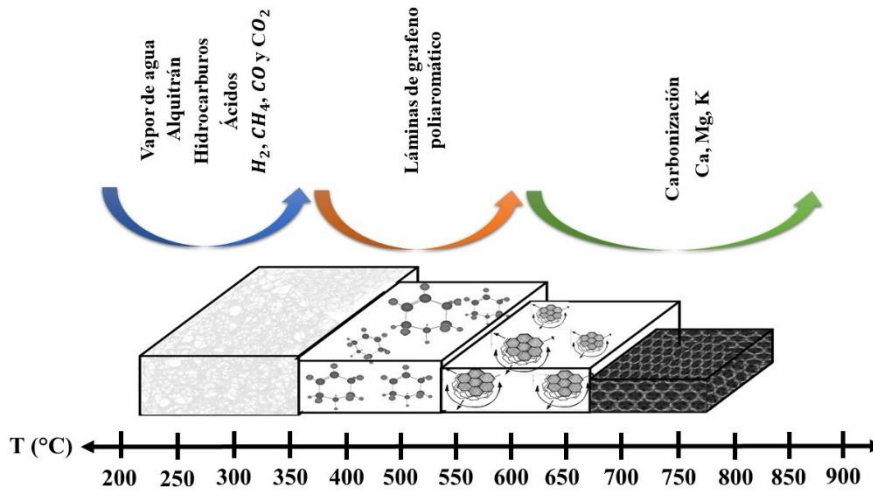
Dentro de los diferentes tipos de pirólisis, la pirólisis lenta se ha evidenciado como la tecnología termoquímica con la que se obtienen los mayores porcentajes de productos sólidos con aproximadamente un 35 % de biocarbón como producto, cambiando de forma irreversible la composición química y el estado físico de la biomasa [38]. El proceso se caracteriza por contar con largos tiempos de residencia ( $> 1$  h), velocidades de calentamiento lentas ( $5-7$  °C  $\text{min}^{-1}$ ), atmósfera inerte ( $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ) y presión atmosférica. Además, existe una amplia variedad de tipos de reactores, por ejemplo, en el Laboratorio de Revaloración de Residuos el reactor es un horno tubular de cuarzo horizontal con gas circulante. Con el propósito de mejorar las tecnologías termoquímicas para la producción de biocarbón las investigaciones recientes se centran en la mejora de las tecnologías termoquímicas para eficientizar el proceso de producción [52].



*Figura 8 Tecnologías de conversión termoquímicas.*

### 2.2.3 Biocarbón y sus propiedades fisicoquímicas.

La descomposición térmica por pirólisis involucra una serie de reacciones complejas. Dependiendo del material orgánico de partida y de las condiciones del proceso, el biocarbón va adquiriendo propiedades específicas que le diferencian. La pirólisis involucra la pérdida de peso de la biomasa a lo largo del proceso; comienza con la descomposición de la celulosa dando lugar a compuestos volátiles como vapor de agua, alquitrán, hidrocarburos, ácidos, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO y CO<sub>2</sub>, resultando una matriz de carbono amorfa y rígida. Al continuar aumentando la temperatura se incrementa la proporción relativa de carbono aromático por la pérdida de compuestos volátiles y se lleva a cabo la conversión de carbonos, de oxialquilos a arilos y oxiarilos cuyas estructuras son semejantes a la del furano. Alcanzando los 330 °C las láminas de grafeno poliaromático empiezan a crecer lateralmente, a expensas de la fase de carbono amorfo y eventualmente coalescen. A 600 °C, el proceso dominante es la carbonización, lo que provoca la remoción de la mayoría de los átomos no carbonosos como Ca, Mg, K, aumentando la proporción relativa de carbono. Al finalizar el proceso de pirólisis, el volumen de la biomasa se ve reducido más del 50 % (**Figura 9**) [38].



*Figura 9* Diagrama de la descomposición térmica de biomasa.

Cuando la biomasa es sometida a tratamientos termoquímicos, el material orgánico lábil es destruido de manera efectiva ya que no se requieren de altas temperaturas en comparación con el carbón fijo mineralizado (debido a la composición de la celulosa), el cual permanece intacto. Sin embargo, si la temperatura a la que se expone la biomasa es muy alta, una cantidad de carbón lábil se va perdiendo (aproximadamente lo correspondiente a material volátil), resultando un carbón con contenido final de arreglos de carbón orgánico fijo similar a la concentración de cenizas. Por consiguiente, la biomasa que cuenta con mayor contenido de material lignocelulósico suele contener mayor concentración de material volátil y carbón en comparación con las especies herbáceas (residuos agrícolas). Xie y colaboradores hicieron una recolección de datos sobre las propiedades de diferentes biocarbones, en donde se comprueba que a mayor contenido de polisacáridos mayor contenido de carbón (**Tabla 5**) [43].

Por lo tanto, a mayor temperatura y duración de tratamiento termoquímico, mayor contenido de cenizas y menor contenido de material volátil, esto sólo en el caso en donde el material lignoceluloso se encuentre en mayor concentración en la materia prima. Las propiedades del biocarbón como el área específica y el volumen de poro aumentan al aumentar la temperatura del proceso termoquímico, esto debido a los materiales volátiles

que libera la biomasa. Sin embargo, el rendimiento del biocarbón se ve afectado, pero es compensado por las ventajas de las nuevas propiedades adquiridas [60, 61].

**Tabla 5** Propiedades de diferentes tipos de biocarbón derivados de diversas materias primas [40, 43].

Residuos agrícolas				Elementos (%)									Ref.
Materia prima	Temp. (°C)	Cenizas (%)	Volátiles (%)	C	H	N	O	P	S	Ca	Mg	K	
Paja de arroz	400	36.2	24.7	71.3			1.46		0.21				Peng et al. [53].
Fibra de coco	220	69.8	6.2	62.4	5.28	0.9	31.09		0.26				Liu et al. [54].
Desechos <i>Conocarpus</i>	200	4.53	51.33	64.2	3.96	0.69	26.6	0.84	2.28	43.4	3.43	0.38	Al Wabel et al. [55].
Residuos Madereros				Elementos (%)									Ref.
Aserrín	600	7.2			1.8	0.4	14.4	0.1					Abdullah [56].
<i>Pinus ponderosa</i>	400	1.4	36.4	74.1	4.95	0.06	20.9						Keiluweit et al. [57].
Otros				Elementos (%)									Ref.
Algas	414	29.2		25.7	1.9	3.9					4.32	3.78	Bird et al. [58].
Estiércol de cerdo	600	51.2	55.6	33.8	1	3.8		3.18				1.61	Hernández-Mena et al. [59].

Como se ha mencionado previamente, las condiciones de operación de la pirólisis influyen en las propiedades del biocarbón de cualquier materia prima. Además, el pretratamiento de la biomasa (secado, trituración, activación química, etc.) y el postratamiento (trituración, tamizado, activación, etc.) también influyen en las propiedades del biocarbón [42].

Así, es posible obtener biocarbones con diversas propiedades fisicoquímicas, entre las que destacan: relaciones altas carbono/nitrógeno, elevada porosidad que puede situarse en el intervalo de los materiales micro, meso y macroporosos y actividad química para combinarse con otros elementos para funcionalizarse, entre otras [37, 38]. El biocarbón posee una abundancia de grupos funcionales en su superficie, los cuales resultan ser útiles para su funcionalización, además de mejorar el rendimiento en ciertas reacciones. Algunos de estos grupos son hidroxilo (*OH*) y carboxilo (*COOH*) [62].

#### ***2.2.4 Biocarbón catalítico.***

El 95 % de los productos industriales se obtiene a través de procesos que involucran materiales inorgánicos como catalizadores heterogéneos, ya sea como soporte o como catalizadores directos. Sin embargo, debido a los costos de producción y la cuestión ambiental, los biocarbones resultan ser una alternativa para remplazar a los catalizadores inorgánicos convencionales [63].

El biocarbón catalítico surge de la necesidad de conferir mejores propiedades al biocarbón, ya que este último presenta limitantes como baja reactividad y selectividad. Así, la modificación de algunas propiedades fisicoquímicas como el tamaño de canales, la hidrofobicidad y que sea favorable a las reacciones de ácido Brønsted a Lewis, brindan al biocarbón una manera de diversificar sus aplicaciones [61]. Para poder conferir dichas propiedades y que el biocarbón actúe como catalizador se requiere de métodos como la activación (física o química) o la funcionalización. La activación con gases, la impregnación de metales y la sulfonación, son algunos de los métodos que se han utilizado para conferirle estas cualidades (**Tabla 6**). Dichos tratamientos pueden realizarse antes (pre), durante o después (post) de la síntesis de biocarbón. El método debe ser seleccionado dependiendo de la aplicación que se le quiera dar [61]. Por ejemplo, la impregnación de metales y el tratamiento con ácido fosfórico son métodos pre-síntesis, mientras que la sulfonación, activación con gas y el tratamiento con una base como KOH son pos-síntesis. El biocarbón catalítico cuenta con aplicaciones como catalizador en

procesos de refinera, produccion de biodiesel o produccion de hidrogeno y en el control de la contaminacion atmosferica (como adsorbente), entre otros [30, 61].

**Tabla 6** *Diversas condiciones de activacion de biocarbon.*

<b>Materia prima</b>	<b>Condiciones de activacion</b>	<b>Ref.</b>
Rastrojo de maiz	$H_2SO_4$ ; 150 °C; 24 h.	Li et al. [64]
Cascara de maní	99 % $H_2SO_4$ ; 100 °C; 18 h.	Kastner et al. [65]
Astillas de madera de alamo	$O_2$ ; 280 °C; 16 h	Ducousso et al. [66]
Madera de pino	3M $KOH$ ; 80 °C; 2 h.	Hugginns et al. [67]

De igual manera, el biocarbon por sí mismo puede actuar como catalizador ya que los elementos inorganicos (*Ca*, *K*, *P*, *Mg*) se concentran despues de la pirólisis y pueden actuar como sitios activos para la catálisis [61].

### **Biocarbon funcionalizado**

La funcionalizacion de biocarbon hace referencia a la inclusion de grupos funcionales en su superficie que le confieren propiedades especificas. Dependiendo del metodo aplicado, los grupos funcionales pueden actuar como atractor de especies; por ejemplo, en un biocarbon utilizado como soporte de precursores metalicos, los grupos funcionales de superficie aseguran a los cationes metalicos. Otro ejemplo lo constituyen los catalizadores solidos acidos, donde los grupos funcionales fenolicos, *-OH*, *-C-O-C* y *-COOH* funcionan como sitios de adsorcion [62].

La sulfonacion de biocarbon es una forma de funcionalizacion con grupos acidos a temperatura alrededor de 150 °C [65, 68-70] para conferir propiedades cataliticas eficaces para reacciones conducidas por acidos. Ademas de agregar grupos funcionales de acido sulfurico fuertes, se crean grupos de acidos debiles (hidroxilo, carboxilo y fenolico) actuando en conjunto como sitios activos de acido Brønsted que sirven para catalizar procesos de esterificacion y transesterificacion. Los grupos sulfonicos *-SO<sub>3</sub>H* gobiernan la eficiencia del catalizador: al aumentar el numero de estos grupos, el rendimiento del biodiesel es mayor [62].

Sin embargo, la sulfonación no siempre involucra una mejora en la actividad catalítica de un biocarbón. Una sulfonación excesiva puede ocasionar efectos negativos; por ejemplo, se ha reportado que el área específica puede disminuir hasta un 98 % [61].

Algunas de las aplicaciones de los catalizadores sólidos ácidos son: la hidrólisis de polisacáridos, la deshidratación de azúcar, producción de biodiésel, soportes de catalizador, control de contaminación de aire, etc. (**Tabla 7**) [68].

**Tabla 7** *Parámetros importantes para la funcionalización de diferentes tipos de biomasa y sus aplicaciones.*

<b>Materia prima</b>	<b>Parámetros</b>	<b>Aplicación</b>	<b>Ref.</b>
Residuos forestales de madera	$H_2SO_4$ ; 150 °C; 24 h.	Hidrólisis y deshidratación del azúcar.	Xiong et al. [69]
Polvo de celulosa	98 % $H_2SO_4$ ; 170 °C; 18 h; $N_2$	Hidrólisis del bagazo de caña	Chen et al. [70]
Cáscara de maní	99 % $H_2SO_4$ ; 100 °C; 18 h.	Esterificación catalítica de ácidos grasos	Kastner et al. [65]
Mazorca de maíz	$H_2SO_4$ ; 150 °C; 15 h.	Producción de furfural a partir del licor de pre-hidrólisis	Cao et al. [68]

En la **Figura 10** se esquematiza las etapas generales para la obtención de biocarbón catalíticos por pirólisis y funcionalización a partir de biomasa. Se ha encontrado que la mezcla de diferentes tipos de biomasa puede mejorar algunas de las propiedades fisicoquímicas del biocarbón [31].



**Figura 10** *Proceso de obtención de biocatalizador.*

### ***2.2.5 Biocarbón como catalizador para la producción de biodiésel.***

#### **Catalizadores homogéneos.**

Actualmente, los catalizadores homogéneos alcalinos son los más utilizados para la preparación de biodiésel. El hidróxido y los metóxidos de sodio o potasio son los preferidos por la industria debido a su disponibilidad, bajo costo, y a que requieren bajas relaciones molares aceite/alcohol (generalmente 1:6). Sin embargo, cuando un aceite o grasa vegetal excede concentraciones del 10 % en AGL los catalizadores alcalinos homogéneos forman jabones, los cuales requieren de procesos adicionales para separar el producto; de esa manera, los costos aumentan y obligan al productor a utilizar aceites vegetales altamente refinados cuyo precio puede representar el 60-75 % del costo final del biodiésel [71].

Por otro lado, los catalizadores ácidos homogéneos pierden factibilidad debido a que las reacciones ocurren 4000 veces más lentas que las catalizadas por álcalis. Sin embargo, cuentan con la ventaja de no ser afectados por la presencia de AGL, catalizando simultáneamente reacciones de esterificación y transesterificación. Por lo tanto, el uso de aceites y grasas residuales que comúnmente cuentan con  $\geq 6$  % de AGL pueden ser utilizados para la generación de biodiésel [71]. Ambos procesos requieren de agua para separar el catalizador del producto, además de una etapa de neutralización del catalizador con lo que aumentan los residuos generados. En consecuencia, las investigaciones se han centrado en buscar alternativas catalíticas para superar estas dificultades y reducir los costos de producción.

Algunas de las condiciones que se han variado para obtener mejores rendimientos son: la temperatura de reacción, porcentaje en peso del catalizador (1-5 %), relación molar aceite/alcohol, tipo de catalizador (alcalino o ácido), grado de refinamiento del aceite utilizado, condiciones de agitación, etc. Por ejemplo, al variar la temperatura de reacción de aceite de soya con metanol utilizando ácido sulfúrico (1% peso) como catalizador, se encontró que a 117 °C se alcanzó una conversión completa en 3 h, mientras que a 77 °C se logró a las 20 h [72]. En otra investigación la variación del catalizador de 1 a 5 % en peso en transesterificación de grasas con metanol afectó el rendimiento del producto: con



1 % de catalizador se alcanzó un rendimiento de 72.7 % mientras que al usar 5 % de catalizador el rendimiento aumentó hasta 95 % [73].

### **Biocarbón como catalizador.**

La producción de biodiésel empleando catalizadores carbonosos heterogéneos, tanto ácidos como alcalinos, ha logrado la aceptación por los productores. Estos catalizadores se posicionan como posibles sustituyentes de catalizadores homogéneos convencionales por su facilidad de separación del producto sin necesidad de agua, no requieren neutralización, son económicamente viables, son reutilizables, contienen grupos funcionales superficiales favorables y en el caso de catalizadores heterogéneos ácidos, logran reacciones de esterificación y transesterificación simultáneamente [71]. Estos pueden ser activados o funcionalizados para consecutivamente ser utilizados en reacciones de transesterificación o esterificación de grasas, siendo los biocarbones catalíticos sulfonados los más utilizados para la producción de biodiésel ya que se puede obtener rendimientos de hasta un 99 % [62, 68]. De igual manera, el uso de catalizadores carbonosos alcalinos provenientes de biomasa, que por naturaleza son ricos en calcio, resultan ser viables para las reacciones de transesterificación. La biomasa residual como el hueso bovino, caparazón de cangrejo y cascarón de huevo han sido utilizados para la preparación de catalizadores de  $CaO$ ; los cuales han sido evaluados en la obtención de biodiésel alcanzando rendimientos de 97, 94 y 97 %, respectivamente [62]. En la **Tabla 8** se presenta una revisión bibliográfica de diferentes biocarbones utilizados en la producción de biodiésel.

**Tabla 8** Biocarbones catalíticos utilizados en reacciones de transesterificación / esterificación en la producción de biodiésel.

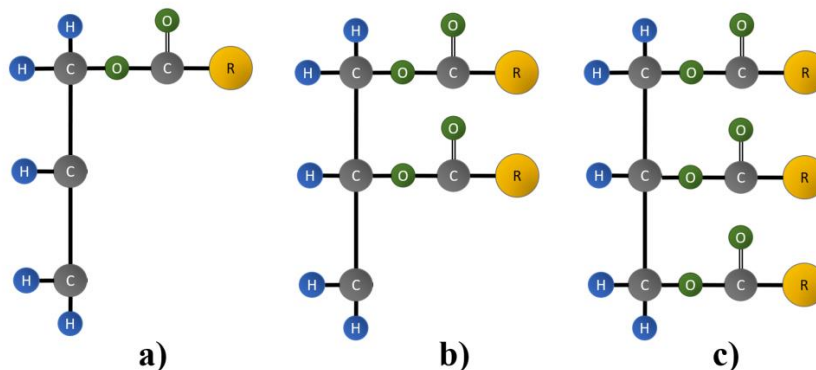
Biomasa precursora de biocarbón	Parámetros de funcionalización	Aceites o grasas vegetales	Parámetros de reacción	Rendimiento de Biodiésel (%)	Ref.
Cascarilla de avena	$H_2SO_4$ (98 %); microondas 140 °C; 30 min.	Residuos de aceites de cocina.	140 °C; 30 min (microondas); $CH_3OH$ / aceite (10:1).	72	Gonzales et al. [74]
Diferentes materias primas	$H_2SO_4$ (99 %); 150 °C; 24 h.	Aceite	30 °C; 3 h; $C_2H_5OH$ / aceite (18: 1).	77-89	Dehkhoda et al. [75]
Biomasa leñosa	$H_2SO_4$ ; 150 °C; 15 h	Aceite de canola	65 °C; 24 h; $CH_3OH$ / aceite (15:1); 5 % peso de catalizador.	18.9	Yu et al. [76]
Cáscara de coco	$H_2SO_4$ (98 %); 100 °C; 15 h;	Aceite de palma	60 °C; 6 h; $CH_3OH$ / aceite (30:1); 6 % peso de catalizador.	88.03	Endut et al. [77]
Cáscara de pomelo	$KOH$ ; 2 h.	Aceite de palma	65 °C; 2.5 h; $H_3OH$ / aceite (8:1); 6 % peso de catalizador; 800 rpm.	>98	Zhao et al. [78]
Aserrín	$H_2SO_4$ (95 – 98 %); 90 °C; 1 h.	Aceite de Pongamia	85 °C; 2 h; $CH_3OH$ / aceite (9:1); 2 % peso de catalizador	95.6	Chellappan et al. [79]
Cascarilla de arroz	$H_2SO_4$ (98%); 105 °C; 0.5 h.	Residuos de aceites de cocina	110 °C, 15 h, $CH_3OH$ / aceite (20:1).	87.6	Li et al. [80]
Cáscara de maní	$KOH$	Aceite de girasol	65 °C; 2h, $CH_3OH$ /aceite (9:1); 3% peso cat.	99.8	Kostic et al. [81]

La estructura del biocarbón (micro, meso y nanoporosa) de igual manera favorece a las reacciones de transesterificación, ya que los TG con dimensiones promedio de 5.8 nm y las moléculas de AGL con dimensiones menores que los TG, les permite acceder a la mayoría de los sitios activos de su superficie y reaccionar con el alcohol. Además, la fase de carbono hidrofóbico permite que sea selectivo, ya que las cadenas orgánicas interactúan con la superficie, mientras que limita la formación de agua que puede llegar a producirse. Los sitios activos hidrofóbicos de la superficie  $C=O$  o incluso  $-SO_3H$  en biocarbones sulfanados pueden acelerar las reacciones de transesterificación [82].

Es importante mencionar que los aceites de baja calidad generalmente contienen grandes cantidades de AGL los cuales afectan a la velocidad de reacción y al rendimiento del biodiésel. Por ello, es deseable desarrollar catalizadores capaces de catalizar simultáneamente reacciones de esterificación y transesterificación [62].

### 2.3 Transesterificación de grasas o aceites vegetales.

Los aceites vegetales están compuestos principalmente por alrededor del 95 % de triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos y AGL; los cuales son obtenidos a partir de diversas fuentes, como semillas oleaginosas (soya, colza, ricino etc.). En la **Figura 11** se representa la estructura química de los principales glicéridos encontrados en los aceites vegetales.



**Figura 11** a) Monoglicérido, b) Diglicérido, c) Triglicérido.

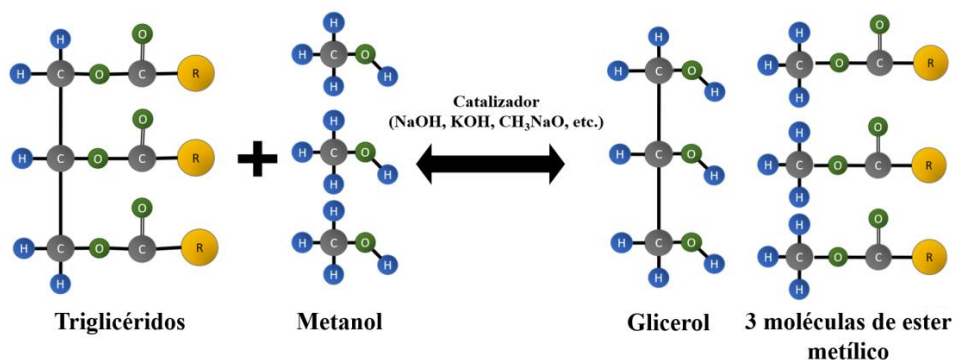
Los ácidos grasos (AG) también conocidos como ácidos carboxílicos, representan el 95 % de los TG, éstos están formados por cadenas largas lineales de átomos de carbono y son clasificados como ácidos saturados (con ausencia de dobles enlaces en la estructura, como el ácido palmítico  $C_{16:0}$  y el esteárico  $C_{18:0}$ ), ácidos insaturados (con dobles enlaces) en los que se distinguen los monoinsaturados ( $C_{18:1}$ ) y los poliinsaturados ( $C_{18:2}$ ) (**Tabla 9**) [25].

**Tabla 9** Composición típica de ácidos grasos de aceites vegetales y grasas animales [71].

Aceite o grasa	Composición de ácidos grasos, % en peso						
	Mirístico 14:00	Palmítico 16:00	Palmitoleico 16:01	Esteárico 18:00	Oleico 18:01	Linoleico 18:02	Linoléico 18:03
Aceite de colza		3.5		0.9	64.4	22.3	8.2
Aceite de olivo virgen		9.2	0.8	3.4	80.4	4.5	0.6
Aceite de soya	0.1	10.6		4.8	22.5	52.3	8.2
Aceite de girasol		6.0		4.2	18.7	69.3	
Manteca de cerdo	1.7	17.3	1.9	15.6	42.5	9.2	0.4

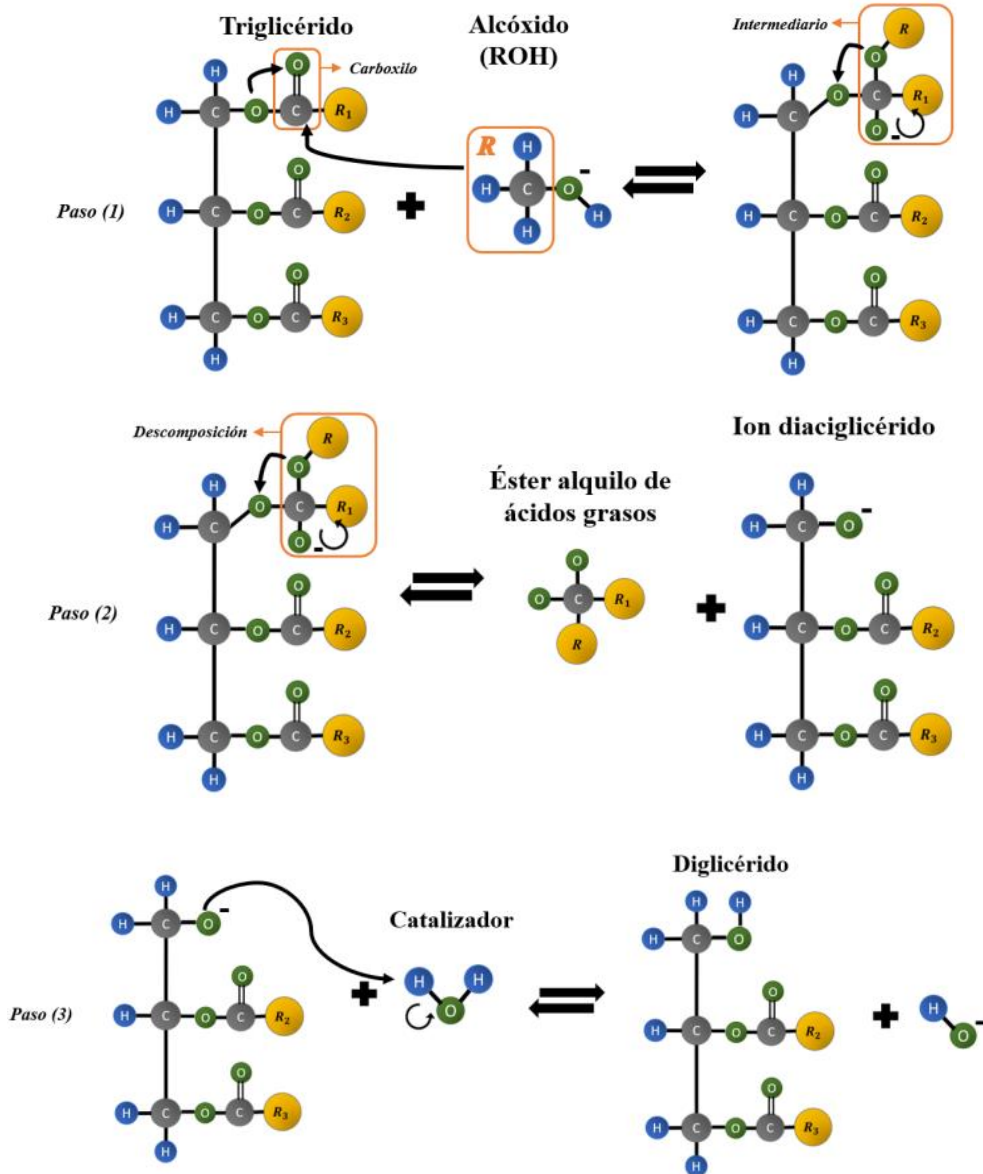
Dentro del proceso de producción de biodiésel se llevan a cabo las reacciones de transesterificación, las cuales consisten en el intercambio de grupos funcionales en donde son utilizados diversos aceites vegetales tanto usados como puros o grasas animales, entre otros lípidos. Según la American Standard for Testing and Materials (ASTM) el biodiésel se define como la mezcla de ésteres monoalquílicos de AG de cadenas largas [25, 83]. Los aceites de colza, soya y palmítico tienen las características fisicoquímicas más adecuadas para la transesterificación a biodiésel [21].

El mecanismo general de reacción de transesterificación es reversible y secuencial, se fundamenta en las propiedades nucleofílicas y electrofílicas del grupo carbonilo de los triglicéridos y el alcohol. La reacción estequiométrica requiere 1 mol de triglicérido y 3 mol de alcohol en presencia de un catalizador, tal como se observa en la **Figura 12**.



**Figura 12** Reacción de transesterificación de grasas vegetales.

Para llevar a cabo la ruptura del triglicérido con catalizadores homogéneos básicos se requieren de tres pasos. En el primer paso se lleva a cabo la formación de un intermediario tetraédrico causado por el ataque nucleofílico del alcóxido al carbono electrofílico del grupo carbonilo. En el segundo paso, el intermediario se descompone para formar un ion diaciglicérido y éster alquilo del ácido graso. Por último, se recupera el catalizador por transferencia de un protón formando un diglicérido. Al repetir estos pasos se forma un monoglicérido y consecutivamente el glicerol, por último, se obtienen las tres moléculas de éster alquílico de ácido graso (biodiésel) (**Figura 13**) [83, 84].

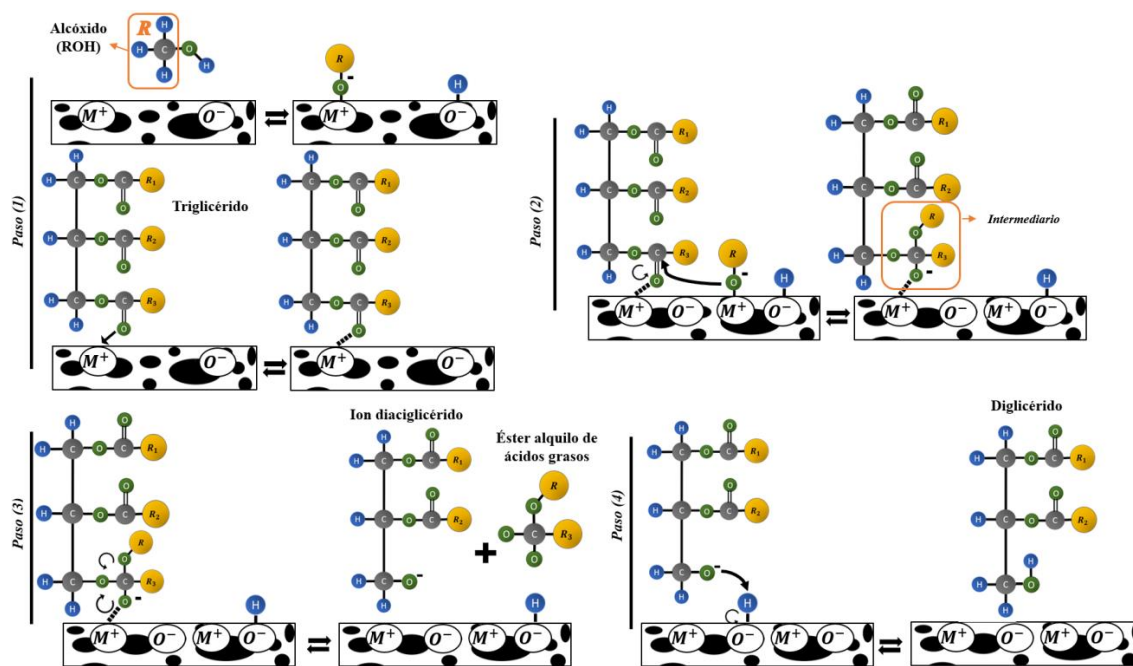


**Figura 13** Ruptura de un triglicérido con catalizador homogéneo [84].

En cuanto a catalizadores ácidos homogéneos, la reacción comienza con la protonación del grupo carbonilo debido a la acción del catalizador ácido, consecutivamente sufre el ataque del alcohol formando un intermediario tetraédrico inestable que se descompone en éster de ácido graso y el ion diaciglicérido. Esta reacción se diferencia de la catálisis básica debido a que el carbón de los grupos carbonilo se vuelve más electrofílico y susceptible a ser atacado por el alcohol, haciendo el proceso más lento [84].

En cuanto a las reacciones de transesterificación con catalizadores heterogéneos, en la superficie del catalizador la adsorción de especies y desorción de productos se hace

presente. Se han propuesto dos hipótesis sobre el mecanismo de reacción de la ruptura de triglicéridos con catalizadores heterogéneos ácidos. El primero es el tipo Eley-Rideal (mecanismo de un solo sitio), en éste un carbonilo del triacilglicérido se adsorbe en el sitio activo del catalizador y luego es atacado por el alcohol en la fase líquida. El segundo es el del modelo Langmuir-Hinshelwood (LH), en donde los dos reactantes (triacilglicéridos y alcohol) se adsorben en sitios activos del catalizador de manera que la reacción ocurre con las dos especies adsorbidas (**Figura 14**) [85]. De acuerdo con el modelo LH, el mecanismo que sigue la transesterificación de triglicéridos usando óxido de magnesio como catalizador heterogéneo básico consta de 4 pasos: el primer paso se divide en dos secciones que corresponden a la difusión de los dos reactantes. En el segundo paso se produce el intermediario tetraédrico a partir del grupo alcóxido. En el tercer paso se produce un éster de ácido graso y en el último paso el producto es un diacilglicérido [84, 85].



**Figura 14** Mecanismo de ruptura de un triglicérido usando un catalizador heterogéneo [85].

Como ya se mencionó, a nivel industrial, los catalizadores que suelen usarse para llevar a cabo la transformación de grasas o aceites vegetales a biodiésel son los catalizadores homogéneos básicos [21].

Sin embargo, a pesar de que la reacción de transesterificación con catalizadores homogéneos se verifica en periodos de tiempo cortos dando conversiones altas, se han observado algunos inconvenientes entre los que destacan los siguientes: *i)* el catalizador debe ser separado del producto final y no puede ser reutilizado desechándose como una corriente de residuo de sal acuosa, *ii)* se genera como subproducto un glicerol de bajo grado de pureza y *iii)* se obtienen grandes cantidades de aguas residuales que requieren de un tratamiento previo a su disposición final [60, 86].

De esta manera, debido a las restricciones ambientales cada vez más estrictas por parte de las normas gubernamentales, se ha puesto más atención en el estudio de la eficiencia de catalizadores heterogéneos. Así, se han probado catalizadores heterogéneos ácidos (resinas sulfónicas, zirconias sulfatadas o con óxidos de tungsteno y zeolitas, entre otros) [87, 88], heterogéneos básicos (MgO, CaO, NaOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), o enzimáticos (lipasas de *Candida*, *Penicillium*, *Pseudomonas*, etc.) [89]. De igual modo, en los últimos años las tendencias en investigaciones se dirigen a catalizadores que provienen de biomasa residual (cáscara de huevo, conchas de moluscos, huesos de animales) los cuales previamente reciben procedimientos de síntesis para su funcionamiento [90]. Como mejora para estos catalizadores se ha frecuentado el uso de derivados de ácidos más activos, lo cual se consigue con catalizadores sólidos ácidos modificados químicamente. Se ha observado que al utilizar catalizadores ácidos de tipo Brönsted (ácidos sulfúrico y sulfónico), se obtienen rendimientos altos en la producción de ésteres alquílicos [90]. Algunas ventajas del uso de catalizadores heterogéneos es que pueden tolerar niveles altos de impurezas, la separación de producto es fácil, son tolerantes a alto contenido de agua y son reutilizables.

Del análisis bibliográfico hasta aquí realizado, se concluye que los aspectos más relevantes en las reacciones de transesterificación son:

- El metanol es el alcohol más adecuado para la reacción, debido a que es de cadena corta que, además de contar con excelentes propiedades de polaridad, reacciona rápidamente con los triglicéridos y su costo es bajo [84].
- La temperatura de reacción debe estar por debajo del punto de ebullición del alcohol utilizado, mientras más cerca de la temperatura límite más rápido se llevará a cabo la reacción, las temperaturas comúnmente utilizadas son entre 40-70 °C.
- Los tiempos de reacción varían entre 2 y 5 h [90].
- El exceso de alcohol ayuda a facilitar la separación del glicerol obtenido como subproducto además de alcanzar un mayor rendimiento del éster metílico (biodiésel).
- Se recomienda utilizar un catalizador alcalino cuando el contenido de AGL es inferior al 1 %, de lo contrario la conversión a biodiésel no sucede debido a la generación de jabón que inhiben la separación del biodiésel y glicerol [84].





### **3. JUSTIFICACIÓN.**

La economía de algunas poblaciones rurales de diferentes estados en el norte del país, incluyendo Coahuila, depende de la extracción del ixtle del *Agave lechuguilla*, lo que les genera ingresos que no logran abastecer sus necesidades. El contenido de ixtle representa sólo el 15% de la planta, mientras que el 85 % es un residuo (guishe) que no cuenta con una ruta de aprovechamiento, careciendo de valor comercial. No obstante, el guishe contiene diferentes compuestos que lo hacen candidato para ser empleado como materia prima para la obtención de productos con valor agregado.

Entre los productos que pueden obtenerse a partir del guishe se encuentran los biocarbones, los cuales pueden aplicarse como adsorbentes, soportes de microorganismos y catalizadores, entre otros. En la actualidad, la demanda de catalizadores de alta eficiencia y bajo costo se ha elevado debido a las aplicaciones asociadas con la producción de energía a partir de fuentes renovables. Además, la investigación relacionada con la obtención de catalizadores provenientes de guishe es escasa y no se han encontrado reportes formales sobre esta temática. En este sentido, también se visualiza un área de oportunidad para la generación de conocimiento.

Por otro lado, el glicerol crudo proveniente de la obtención de biodiésel representa riesgos ambientales puesto que su disposición involucra métodos contaminantes como la incineración. También, la disposición del glicerol crudo representa costos adicionales que pueden llevar a pérdidas económicas provocando incluso el cierre de las empresas productoras de biodiésel. En este sentido, la revaloración del glicerol crudo es una alternativa para atender la problemática de su disposición.

Así, el aprovechamiento de estos dos residuos en la obtención de un biocarbón que pueda aplicarse como catalizador en la obtención de biodiésel, contribuirá en la minimización del impacto ambiental que se genera en la disposición de estos dos materiales.

### **4. HIPÓTESIS.**

La adición de glicerol crudo a guishe en la preparación de un biocarbón puede mejorar la porosidad del biocarbón obtenido y mejorar su actividad catalítica en la reacción de transesterificación de aceite de soya.

## **5. OBJETIVOS.**

### ***5.1 General.***

Evaluar la actividad catalítica de biocarbones obtenidos a partir de glicerol crudo y guishe en la reacción de obtención de biodiésel, para ofrecer una alternativa de revaloración a esos residuos.

### ***5.2 Específicos.***

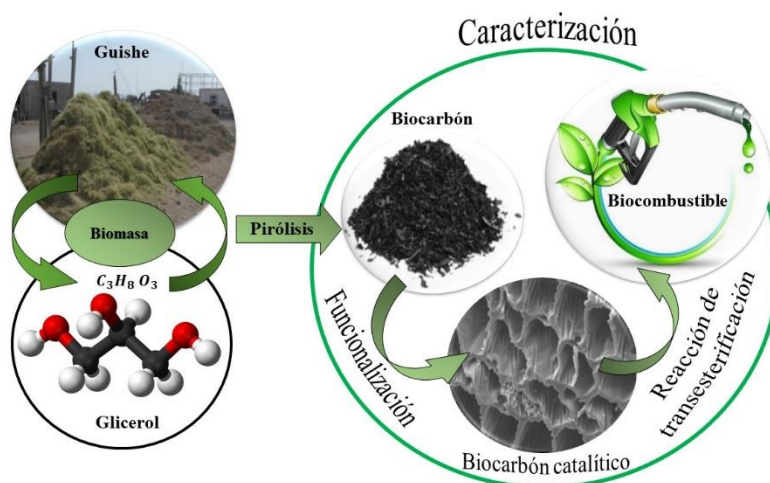
- Determinar el efecto de diferentes proporciones de glicerol crudo y guishe en las características fisicoquímicas de los biocarbones desarrollados.
- Evaluar el desempeño de biocarbones de glicerol crudo y guishe como catalizadores en la reacción de transesterificación de aceite de soya.
- Determinar el efecto del uso de biocarbones de glicerol crudo y guishe en la calidad del biodiésel.



## 6. METODOLOGÍA

El desarrollo experimental se desglosa en tres etapas: la síntesis de biocarbones catalíticos, la caracterización fisicoquímica de los mismos y la evaluación de su actividad catalítica usando como reacción modelo la transesterificación de aceite de soya.

En la **Figura 15** se presenta un diagrama de la secuencia general de las actividades realizadas en la parte experimental de este proyecto. El flujo inició con la adquisición y pretratamiento de las materias primas (glicerol crudo y guishe); se continuó con un tratamiento pirolítico del que se obtuvieron los biocarbones, seguido de la funcionalización con ácido. Se continuó con la caracterización de los biocarbones y se finalizó con la evaluación del desempeño de los catalizadores en la reacción de transesterificación de aceite de soya para la obtención de biodiésel.



*Figura 15. Representación de la secuencia general de la experimentación.*

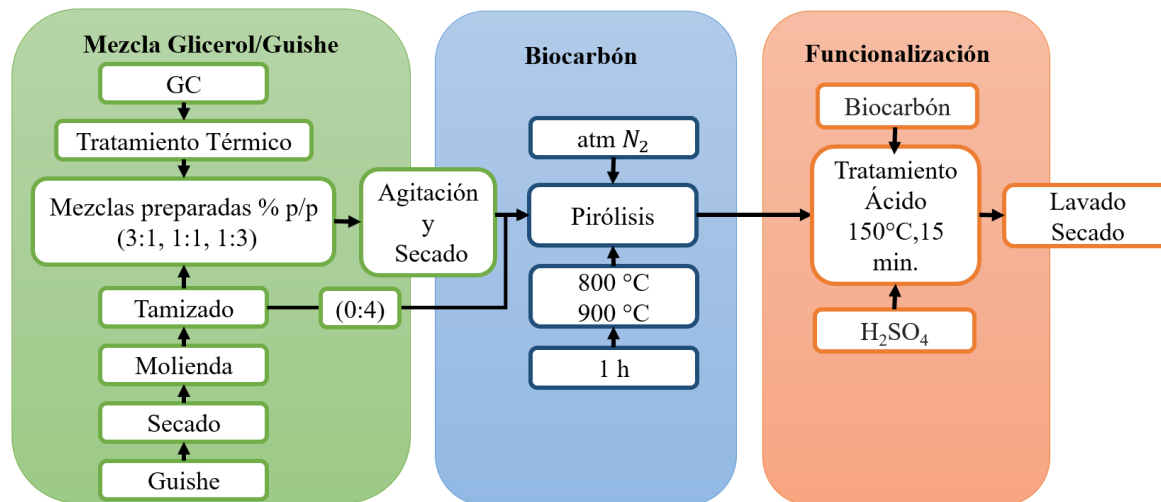
### 6.1 Materia prima

El GC fue proporcionado por la empresa mexicana Enremex S. de R.L. de C.V., ubicada en Tijuana, Baja California, éste se usó sin tratamiento previo. Por otro lado, el GI utilizado proviene de la zona de producción de ixtle de Ramos Arizpe Coahuila; éste fue previamente secado en estufa a 60 °C durante 48 h y molido hasta polvo en molino de cuchillas del Laboratorio de Biotecnología de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Coahuila. El ácido sulfúrico utilizado es con grado de pureza

del 97.70 % marca Fraga Lab. El metóxido de sodio ( $\text{CH}_3\text{ONa}$ ) utilizado como catalizador de control se adquirió de Fermont.

## 6.2 Etapa 1. Síntesis de biocarbón catalítico.

La síntesis de biocarbón catalítico se divide en tres secciones, como se ilustra en la **Figura 16**. Se utilizaron cuatro muestras de biomasa compuestas de mezclas glicerol crudo/guishe (GC/GI).



**Figura 16.** Esquema de la síntesis de biocarbón catalítico.

### 6.2.1 Mezclas glicerol crudo/guishe.

#### Pretratamiento de materia prima.

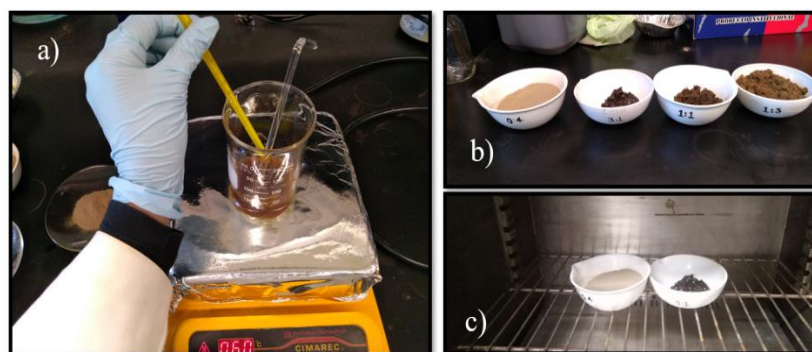
**Guishe:** A fin de homogeneizar el tamaño de partícula, 1 kg de guishe previamente molido se tamizó con una malla No. 60 (0.250 mm). Posteriormente, 50 g del material tamizado se sometieron a secado a una temperatura de 60 °C durante 4 h para eliminar humedad. En la **Figura 17** se presentan fotografías del guishe utilizado.

**Glicerol crudo:** Con el objetivo de evaluar el potencial de glicerol crudo obtenido directamente del proceso de producción de biodiésel, este residuo se usó sin tratamiento previo.



*Figura 17. Pretratamiento de guishe: a) tamiz No 60, b) peso de guishe.*

**Mezclas de residuos:** con la finalidad de evaluar el efecto de la composición de la mezcla GC/GI en el biocarbón, se prepararon tres mezclas con diferentes proporciones en masa (3:1, 1:1, 1:3) los cuales fueron identificados como M-GCGI-25, M-GCGI-50 y M-GCGI-75 respectivamente. Además, se preparó un material constituido únicamente por guishe (0:4) el cual se identificó como M-GCGI-100. El procedimiento fue el siguiente: en una balanza analítica se pesaron 50 g de GC, los cuales se calentaron a 30 °C durante 15 min en una parrilla de calentamiento con agitación manual; la temperatura se monitoreó con un termómetro de mercurio. El calentamiento tuvo como objetivo disminuir la viscosidad y homogenizar al GC. En la **Figura 18** se ilustra el monitoreo de la temperatura y el aspecto de las muestras.



*Figura 18. Pretratamiento de glicerol crudo/guishe: a) monitoreo de la temperatura, b) aspectos de las muestras M-GCGI-25, M-GCGI-50, M-GCGI-75 y M-GCGI-100, c) secado en estufa.*

Consecutivamente, se prepararon las mezclas descritas en la **Tabla 10**, en donde se adicionó el GI (molido y seco) a su respectiva concentración de GC. Las mezclas se homogenizaron durante 2-3 min con ayuda de una varilla de vidrio. Una vez concluido el proceso, las mezclas y el guishe se sometieron a secado en estufa a 60 °C durante 4 h (**Figura 18c**).

**Tabla 10** Relaciones de materias primas GC/GI para preparar los biocarbones.

<i>GC/GI (p/p)</i>	<i>Acrónimos</i>	<i>GC/GI (% p/p)</i>	<i>GC/GI (g)</i>
3:1	M-CGGI-25	75/25	37.5/12.5
1:1	M-CGGI-50	50/50	25/25
1:3	M-CGGI-75	25/75	12.5/37.5
0:4	M-CGGI-100	0/100	0/50

### 6.2.2 Preparación de biocarbón.

La obtención de los biocarbones se realizó utilizando un método descrito en la bibliografía [39, 59]. Así, se llevó a cabo un proceso de pirólisis lenta en un horno tubular horizontal HT-1100° C (VICHI). Las muestras (M-GCGI-25, M-GCGI-50, M-GCGI-75 y M-GCGI-100) después del secado se sometieron a tratamiento termoquímico (800 y 900 °C) durante 1 h en atmósfera de nitrógeno con una rampa de calentamiento de 7 °C min<sup>-1</sup> (**Figura 19**). Una vez transcurrido el tiempo, los biocarbones se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente en un desecador.

Considerando que el tratamiento termoquímico para la preparación de biocarbones se realizó empleando dos temperaturas (800 y 900 °C), en total se prepararon 8 biocarbones.

Los biocarbones obtenidos a 800 °C se identificaron como B-GCGI-25-8, B-GCGI-50-8, B-GCGI-75-8 y B-GCGI-100-8, mientras que los obtenidos a 900 °C se identificaron como B-GCGI-25-9, B-GCGI-50-9, B-GCGI-75-9 y B-GCGI-100-9.





**Figura 19.** Tratamiento pirolítico: a) muestra M-GCGI-100 en reactor de cuarzo, b) horno tubular, c) biocarbones obtenidos.

### 6.2.3 Funcionalización.

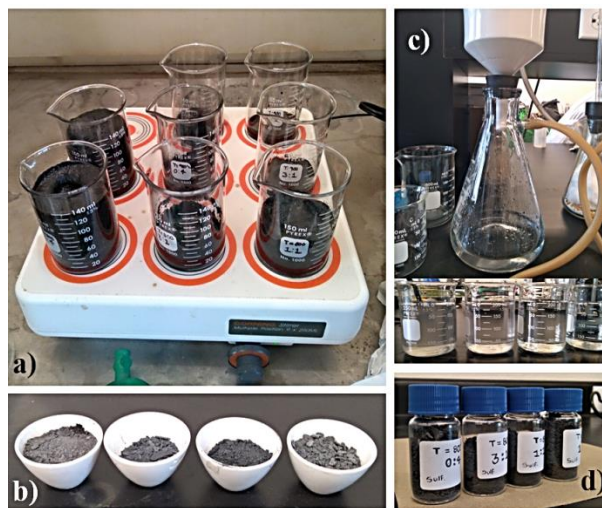
La funcionalización de los biocarbones se realizó por el tratamiento químico tradicional conocido como sulfonación [91, 92], descrito a continuación: en primer lugar, los biocarbones obtenidos anteriormente se trituraron con ayuda de un mortero de ágata para disminuir el tamaño de partícula; posteriormente, se pesaron las cantidades de biocarbón indicadas en la **Tabla 11** [65], se colocaron en un vaso de precipitado y se pusieron en contacto con el ácido sulfúrico concentrado.

**Tabla 11** Proporciones biocarbón/ácido sulfúrico usadas para la preparación de los biocarbones sulfonados [65].

<i>Biocarbón usado</i>	<i>Cantidad de biocarbón (g)</i>	<i>Cantidad de ácido sulfúrico (ml)</i>
<i>B-GCGI-25-8</i>	4.25	7
<i>B-GCGI-50-8</i>	5	9
<i>B-GCGI-75-8</i>	5	9
<i>B-GCGI-100-8</i>	5	9
<i>B-GCGI-25-9</i>	1.57	3
<i>B-GCGI-50-9</i>	1.92	3.2
<i>B-GCGI-75-9</i>	1.92	3.2
<i>B-GCGI-100-9</i>	5	9

El ácido se mezcló con el biocarbón manteniendo la agitación constante durante 15 min en un agitador múltiple marca Corning modelo 440836 (**Figura 20a**). Transcurrido el tiempo, se eliminó el exceso de ácido por decantación. El material resultante fue lavado con agua destilada. El sólido remanente se colocó en crisol para pasarse a una mufla

(Thomas Scientific modelo FB1315M-TS), donde se sometió a 100 °C durante 15 h (**Figura 20b**).

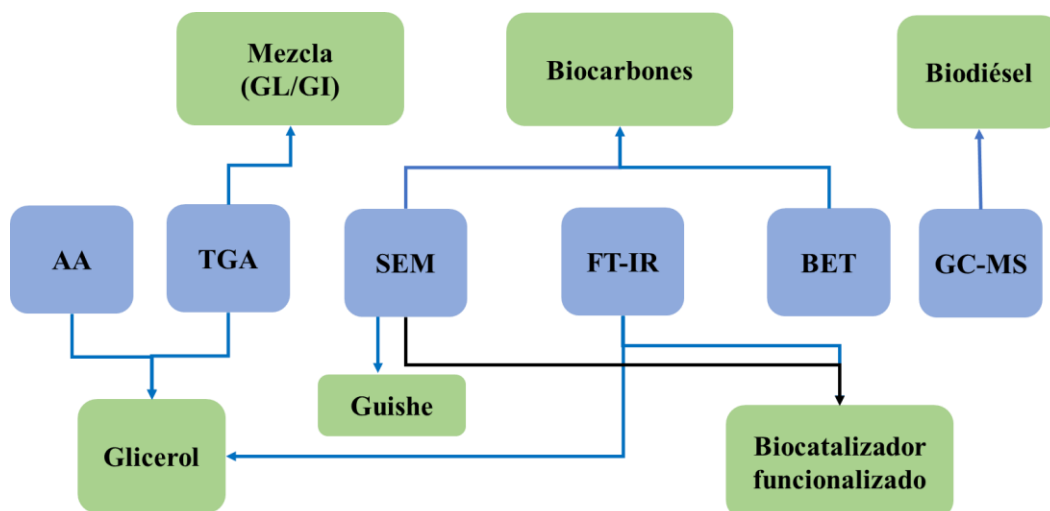


**Figura 20.** Imágenes representativas de las etapas de la sulfonación de biocarbones: a) agitación de mezclas ácido/biocarbón, b) filtración de los biocarbones tratados, c) biocarbones sulfonados después de tratamiento térmico, d) catalizadores finales.

Después, se realizó un lavado con agua destilada (de 8-19 repeticiones con 200 ml por cada repetición) hasta alcanzar pH neutro (potenciómetro Thomas Scientific Orion Star A211, **Figura 20c**). Una vez neutralizado el pH del biocarbón, éste se sometió a secado en estufa a 110 °C durante 12 h obteniéndose así el biocarbón sulfonado (**Figura 20d**). Este procedimiento se realizó para los ocho biocarbones los cuales fueron identificados después de la sulfonación como; BS-GCGI-25-8, BS-GCGI-50-8, BS-GCGI-75-8 y BS-GCGI-100-8 para los sometidos a 800 °C y BS-GCGI-25-9, BS-GCGI-50-9, BS-GCGI-75-9 y BS-GCGI-100-9 para los de 900 °C.

### 6.3 Etapa 2. Caracterización fisicoquímica.

En la **Figura 21** se indican las técnicas analíticas que se utilizaron en la caracterización fisicoquímica de las muestras.



**Figura 21.** Esquema de técnicas de caracterización empleadas.

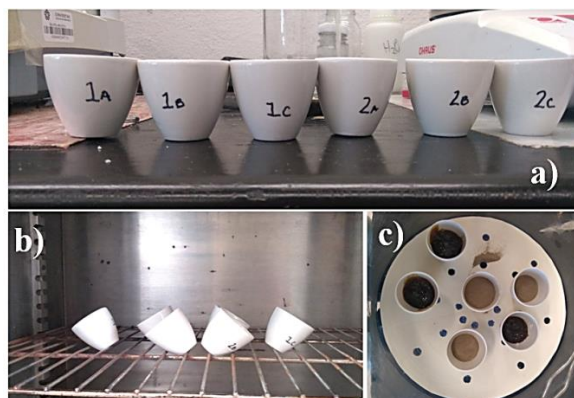
### 6.3.1 Análisis proximal de guishe y glicerol.

Se realizó un análisis proximal a las materias primas, determinando el contenido de humedad (ISO 18134-2:2015), cenizas (ISO 18122:2015), volátiles (ISO 18123:2015) y carbón fijo. El procedimiento se realizó por triplicado.

El porcentaje de humedad se obtuvo por gravimetría a través de la comparación entre masas de la muestra sin someterse a secado y la misma muestra después de someterse a secado a 65 °C por 24 h (**Figura 22**). El porcentaje de humedad se calculó empleando la ecuación (1).

$$W_m (\%) = \left( \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \right) \times 100 \quad (1)$$

donde  $W_m$  es la humedad,  $m_1$  representa la masa constante del crisol,  $m_2$  es la masa del crisol con la muestra antes del secado y  $m_3$  es la masa del crisol con la muestra luego del secado.



**Figura 22** Imágenes representativas de la determinación de humedad: a) guishe y glicerol crudo, b) crisoles en estufa a masa constante, c) muestras después del secado.

Posterior a la obtención del porcentaje de la humedad, se obtuvo el contenido de volátiles. Para ello, se partió de los materiales a los que se determinó humedad y se sometieron a calcinación a 550 °C durante 3.5 h. Después de la calcinación, las muestras se dejaron enfriar dentro del horno hasta llegar a temperatura ambiente y posteriormente se pasaron al desecador. Al final las muestras se pesaron y se calculó el contenido de volátiles utilizando la ecuación (2):

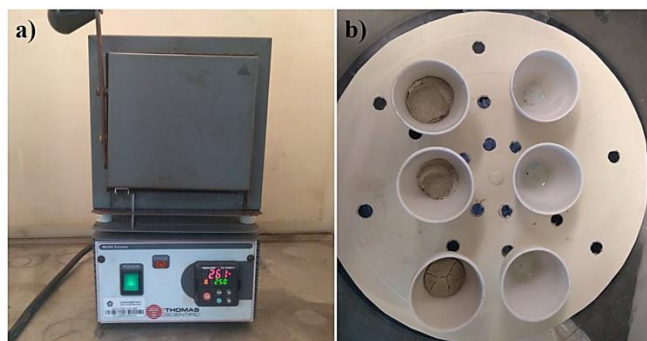
$$V (\%) = \left( \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \right) \times 100 \quad (2)$$

donde  $V$  es el contenido de volátiles,  $m_1$  representa la masa constante del crisol,  $m_2$  es la masa del crisol con la muestra después del secado y  $m_3$  es la masa del crisol con la muestra después de la calcinación.

Para la determinación de cenizas, la muestra resultante de la determinación de volátiles se colocó en la mufla a 900 °C. Después las muestras se dejaron enfriar para posteriormente trasladarlas al desecador hasta alcanzar temperatura ambiente (**Figura 23**). Una vez alcanzada la temperatura se procede a pesar las muestras y con los datos obtenidos se utiliza la ecuación (3) para la obtención de cenizas:

$$Cenizas (\%) = \left( \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \right) \times 100 \quad (3)$$

donde  $m_1$  es la masa del crisol a peso constante,  $m_2$  la masa del crisol después de la determinación de volátiles y  $m_3$  peso del crisol con cenizas.



**Figura 23** Imágenes representativas de la determinación de cenizas: a) calcinación en mufla de las muestras, b) residuo de las muestras después de la calcinación.

El contenido de carbón fijo expresado como porcentaje en base seca se calculó por diferencia de las determinaciones realizadas, de acuerdo con la ecuación (4):

$$C (\%) = 100 - \left[ \frac{W_m (\%)}{100 - W_m (\%)} + V (\%) + Cenizas (\%) \right] \quad (4)$$

Finalmente, para determinar el pH se utilizó un potenciómetro (Thermo Scientific™ Orion™ Star A211), el cual se calibró cada vez que se realizó la determinación. Esta determinación sólo se realizó al glicerol crudo.

### **6.3.2 Análisis elemental de glicerol crudo y guishe.**

Para el GC se utilizó espectrofotometría de emisión por plasma, modelo OPTIMA 8300 (PerkinElmer) para la cuantificación de K, Ca, y Mg. En el caso del GI se realizó análisis semicuantitativo de fluorescencia de rayos X en un espectrómetro Bruker S4 Pioneer.

### **6.3.3 Determinación de las condiciones de pirólisis.**

Se aplicó la técnica de análisis termogravimético (ATG) a los materiales M-GCGI-25, M-GCGI-50, M-GCGI-75 y M-GCGI-100 (antes de la pirólisis) para elegir las condiciones del tratamiento térmico. Con fines de comparación, además de las mezclas GC/GI, se analizó el GC y el GI por separado. El ATG se realizó en un equipo SDT-Q600 (TA Instruments). Se procesaron 20 mg de las muestras y se calentaron desde 30 °C hasta 900 °C a una velocidad de 7 °C min<sup>-1</sup>. El análisis se efectuó bajo atmósfera de nitrógeno con

un caudal de 100 ml min<sup>-1</sup>. Con los resultados obtenidos se realizó un análisis termogravimétrico diferencial (DTG) con ayuda del programa OriginPro 8. En base a los resultados obtenidos se realizó una comparación con el rendimiento de biocarbón obtenido a 800 y 900 °C, el cual fue calculado mediante la ecuación (5) la cual requiere de datos que se obtienen durante el proceso de producción de biocarbón.

$$\text{Rendimiento de biocarbón} = \frac{\text{Peso del biocarbón}}{\text{Peso de la muestra libre de humedad}} \times 100 \quad (5)$$

#### **6.3.4 Análisis elemental y morfología.**

La composición elemental junto con la morfología se analizó por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) en combinación con espectroscopía de dispersión de energía (EDS) en el equipo XL-30 ESEM (Philips). Este análisis se realizó al GI, a los biocarbones (B-GCGI-25-8, B-GCGI-50-8, B-GCGI-75-8, B-GCGI-100-8, B-GCGI-25-9, B-GCGI-50-9, B-GCGI-75-9 y B-GCGI-100-9) y a los biocarbones funcionalizados (BS-GCGI-25-8, BS-GCGI-50-8, BS-GCGI-75-8, BS-GCGI-100-8, BS-GCGI-25-9, BS-GCGI-50-9, BS-GCGI-75-9 y BS-GCGI-100-9).

#### **6.3.5 Determinación de superficie específica (método BET).**

La medición del área específica, el diámetro de poro promedio y el volumen de poro de los biocarbones (B-GCGI-25-8, B-GCGI-50-8, B-GCGI-75-8, B-GCGI-100-8, B-GCGI-25-9, B-GCGI-50-9, B-GCGI-75-9 y B-GCGI-100-9), se realizó por el método de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> a su temperatura de ebullición, utilizando el equipo Autosorb 1C (Quantachrome Instruments). Previo a las determinaciones, las muestras fueron desgasificadas durante 18 h a 150 °C hasta una presión residual de 10<sup>-6</sup> mm Hg.

#### **6.3.6 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).**

El análisis se realizó en un equipo Frontier FT-IR/NIR (PIKE Technologies Inc.) a una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>. Los espectros se normalizaron al pico más alto en la región de la huella dactilar entre 4000 y 550 cm<sup>-1</sup>. Este análisis se realizó al GC y a los biocarbones funcionalizados (BS-GCGI-25-8, BS-GCGI-50-8, BS-GCGI-75-8, BS-GCGI-100-8, BS-GCGI-25-9, BS-GCGI-50-9, BS-GCGI-75-9 y BS-GCGI-100-9) con la finalidad de determinar los grupos funcionales de superficie.

### ***6.3.7 Cuantificación de ésteres metílicos por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS).***

El porcentaje de ésteres metílicos se determinó mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (Agilent Technologies), usando una columna Agilent 19091S-933E HP-1MS (30 mm × 250 μm × 0.25 μm). El gas portador fue helio (99.99 %) con un caudal de 1.1 ml min<sup>-1</sup>. La temperatura inicial del horno de columna se mantuvo en 140 °C durante un minuto, luego se incrementó la temperatura a una razón de 8 °C min<sup>-1</sup> hasta 210 °C, después a 2 °C min<sup>-1</sup> hasta 260 °C, al final se continuo el calentamiento a 30 °C min<sup>-1</sup> hasta 280 °C. El volumen de inyección de las muestras fue 2 μl. La cuantificación se realizó por medición de las áreas de los cromatogramas correspondientes. La identificación de los ésteres metílicos se realizó por comparación con la base de datos del equipo.

### ***6.4 Etapa 3. Evaluación de la actividad catalítica de los biocatalizadores.***

Las condiciones que se emplearon en la síntesis de biodiésel se tomaron de datos reportados previamente [81]: relación molar aceite/metanol 1:9, porcentaje en peso de catalizador 1 y 3 %, temperatura de reacción 65 ±2 °C y tiempo de reacción 4 h. Como catalizador de referencia se consideró el metóxido de sodio (CH<sub>3</sub>NaO).

#### ***6.4.1 Diseño experimental.***

La determinación de las cantidades de cada componente involucrado en la reacción de transesterificación se obtuvo siguiendo un diseño experimental factorial (2×4) con tres réplicas, tal como se indica en la **Tabla 12**, considerando que:

- la masa molar del metanol es 32.04 g mol<sup>-1</sup> y la del aceite de soya 871 g mol<sup>-1</sup> [93],
- el porcentaje de catalizador es de 1 y 3 %,
- la relación de aceite/metanol es 1:9,
- la temperatura de reacción es 800 y 900 °C
- las pruebas se realizaron por triplicado.

De esa manera se tuvo un total de 54 unidades experimentales (**Tablas 13 y 14**).

**Tabla 12** Diseño experimental utilizado para evaluar el desempeño de los biocarbones sulfonados en la reacción de transesterificación de aceite de soya.

	Concentración de catalizador (1 % peso)							
Concentración de catalizador (3 % peso)	Temperatura de pirólisis (800 °C)				Temperatura de pirólisis (900 °C)			
	Relación GC/GI (% peso)							
	BS-GCGI-50-8	BS-GCGI-50-8	BS-GCGI-75-8	BS-GCGI-100-8	BS-GCGI-25-9	BS-GCGI-50-9	BS-GCGI-75-9	BS-GCGI-100-9
	Metóxido de sodio CH <sub>3</sub> NaO							

**Tabla 13** Condiciones experimentales de la reacción de transesterificación usando los biocarbones, de acuerdo al diseño experimental.

Cat. (% peso)	Tem. (°C)	Muestra (GC/GI)	Rep.	Met. (g)	Ace. (g)	Cat. (g)	Cat. (% peso)	Tem. (°C)	Muestra (GC/GI)	Rep.	Met. (g)	Ace. (g)	Cat. (g)
1 %	800 °C	BS-GCGI-25-8	B1	2.65	8	0.11	3 %	800 °C	BS-GCGI-25-8	J1	2.65	8.00	0.32
			B2							J2			
			B3							J3			
		BS-GCGI-50-8	C1	4.3	13	0.17			BS-GCGI-50-8	K1	4.3	13.00	0.52
			C2							K2			
			C3							K3			
		BS-GCGI-75-8	D1	4.63	14	0.19			BS-GCGI-75-8	L1	4.63	14.00	0.56
			D2							L2			
			D3							L3			
	BS-GCGI-100-8	A1	3.31	10	0.13	BS-GCGI-100-8		I1	3.31	10.00	0.40		
		A2						I2					
		A3						I3					
	900 °C	BS-GCGI-25-9	F1	1.49	4.5	0.06		900 °C	BS-GCGI-25-9	Ñ1	1.49	4.50	0.18
			F2							Ñ2			
			F3							Ñ3			
		BS-GCGI-50-9	G1	1.85	5.6	0.07			BS-GCGI-50-9	O1	1.85	5.60	0.22
			G2							O2			
			G3							O3			
BS-GCGI-75-9		H1	4.47	13.5	0.18	BS-GCGI-75-9	P1		4.47	13.50	0.54		
		H2					P2						
		H3					P3						
BS-GCGI-100-9	E1	3.48	10.5	0.14	BS-GCGI-100-9	M1	3.48	10.50	0.42				
	E2					M2							
	E3					M3							

Cat.: Catalizador, Tem.: Temperatura, Met.: Metanol, Ace.: Aceite.



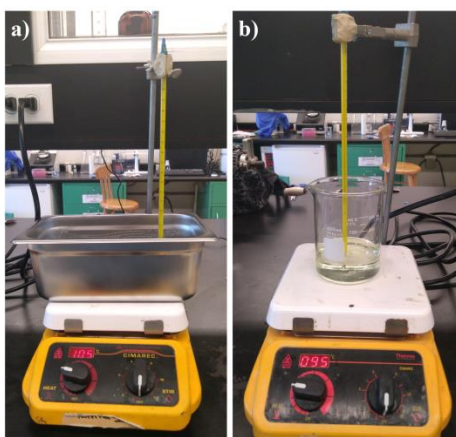
**Tabla 14** Condiciones experimentales de la reacción de transesterificación usando metóxido de sodio.

Cat. (% peso)	Muestra	Rep.	Met. (g)	Ace. (g)	Cat. (g)	Cat. (% peso)	Rep.	Met. (g)	Ace. (g)	Cat. (g)
1%	CH <sub>3</sub> NaO	AB1	1.66	5.00	0.07	3%	BC1	1.66	5.00	0.20
		AB2					BC2			
		AB3					BC3			

Cat.: Catalizador, Met.: Metanol, Ace.: Aceite.

#### 6.4.2 Reacción de transesterificación.

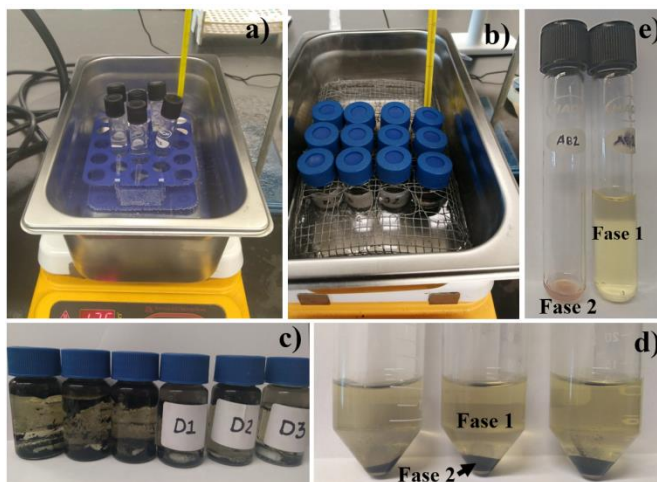
Para llevar a cabo las reacciones de transesterificación, en primer lugar, se calentó el aceite de soya en baño María a 70 °C con ayuda de una parrilla magnética marca Thermo Scientific; el monitoreo de la temperatura se realizó utilizando un termómetro de mercurio (Figura 24).



**Figura 24** a) baño María, b) calentamiento de aceite de soya.

La reacción de transesterificación se realizó de la siguiente manera. En tubos de ensayo roscado se adicionó el catalizador, seguido del metanol y del aceite. A cada tubo se le agregó un núcleo magnético para mantener el sistema en agitación. Los tubos se colocaron en el baño maría a 70 °C en agitación magnética durante 4 h (Figuras 25a-b). Una vez transcurrido el tiempo de reacción, las muestras se retiraron del baño María y se dejaron en reposo durante 24 h para la separación de productos (fases). En el caso de las reacciones

empleando biocarbón, fue necesario usar centrifugación (SOLBAT, modelo C600A) para lograr la separación de fases (**Figuras 25c-e**).



**Figura 25** a), b) sistemas de reacción en baño María, c) mezcla de fases con biocarbón catalítico, d) división de fases por centrifugado, e) separación de fases empleado el catalizador  $\text{CH}_3\text{NaO}$ .

La separación de fases se llevó a cabo por decantación y se sometieron a secado en estufa a  $65\text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 h, con la finalidad de eliminar el metanol residual. Posteriormente, se midió el volumen de las fases obtenidas para la determinación del rendimiento del biodiésel (ecuación 6). Al final los productos se almacenaron hasta su caracterización por cromatografía.

$$\text{Rendimiento} = \frac{\text{Volumen del biodiésel}}{\text{Volumen del aceite}} \times 100 \quad (6)$$

## 7. RESULTADOS Y DISCUSION.

### 7.1 Caracterización de glicerol crudo y guishe.

#### 7.1.1 Análisis proximal de las materias primas.

En la **Tabla 15** se muestran los resultados del análisis proximal realizado a las materias primas. El contenido de humedad del GC fue del 1.74 %, el cual concuerda con el reportado en otros estudios [94]; este bajo valor es normal ya que el GC es un residuo libre de humedad que cuenta con mayor contenido de alcohol e impurezas [22]. En cuanto al porcentaje de cenizas, se determinó un valor de 6.25 %, el cual es mayor al reportado por Pachapur et al. (3.06 %) [94], este parámetro puede variar dependiendo del origen del aceite usado durante la transesterificación. En el presente trabajo se utilizó un glicerol crudo con alto contenido de impurezas debido a que proviene de un proceso de obtención de biodiésel en el que se usó aceite residual como materia prima. Por otro lado, el carbón fijo es aproximadamente el contenido de cenizas como es reportado en literatura [52], este valor es mayor que el reportado por Pachapur et al. por la misma razón de la alta concentración de impurezas en el aceite residual usado durante la transesterificación.

En el caso del GI, el contenido de humedad también coincide con lo reportado [17]. El bajo contenido de humedad es conveniente porque requiere una aplicación menor cantidad de energía durante el tratamiento térmico. Por su parte, el porcentaje de cenizas (32.2 %) coincide con lo esperado, ya que se trata de biomasa de residuos agrícolas y su cantidad de lignina, celulosa y hemicelulosa es menor que el de biomasa de residuos madereros. En cuanto al carbón fijo del guishe resultó ser bajo en comparación de los reportados para biomasa de residuos agrícolas [17], sin embargo es congruente con su alta concentración en cenizas.

**Tabla 15** Análisis proximal de glicerol crudo y guishe (% p/p).

Muestra	Humedad (%)	Cenizas (%)	Volátiles (%)	Carbón fijo (%)
GI	4.15	32.15	19.33	48.48
GC	1.74	6.25	19.01	74.73

### 7.1.2 Análisis elemental de glicerol crudo y guishe.

Los resultados obtenidos a partir del análisis por absorción atómica del GC y GI se presentan en la **Tabla 16**. En el GC se identificó la presencia de potasio, la cual es debida al catalizador homogéneo utilizado durante la transesterificación de grasas residuales (KOH) que no se logra eliminar con el lavado del producto. Teniendo en cuenta lo anterior, se puede esperar la presencia de potasio en los biocarbones sintetizados. El bajo contenido de Mg y Ca denota la ausencia de jabones, esto se debe a que la empresa realiza una serie de lavados a sus productos para eliminar jabones y aumentar la pureza del biodiésel. Por otra parte, en el caso del GI, es notable la concentración de Ca, la cual es directamente proporcional con el contenido de oxalato de calcio en la planta. La presencia de calcio en altas concentraciones en uno de los residuos usados para el desarrollo del biocarbón, puede ser una ventaja ya que se ha reportado que catalizadores conteniendo calcio dan buen desempeño en la producción de biodiésel [95-96]

**Tabla 16** Composición elemental del glicerol crudo y guishe determinada por absorción atómica.

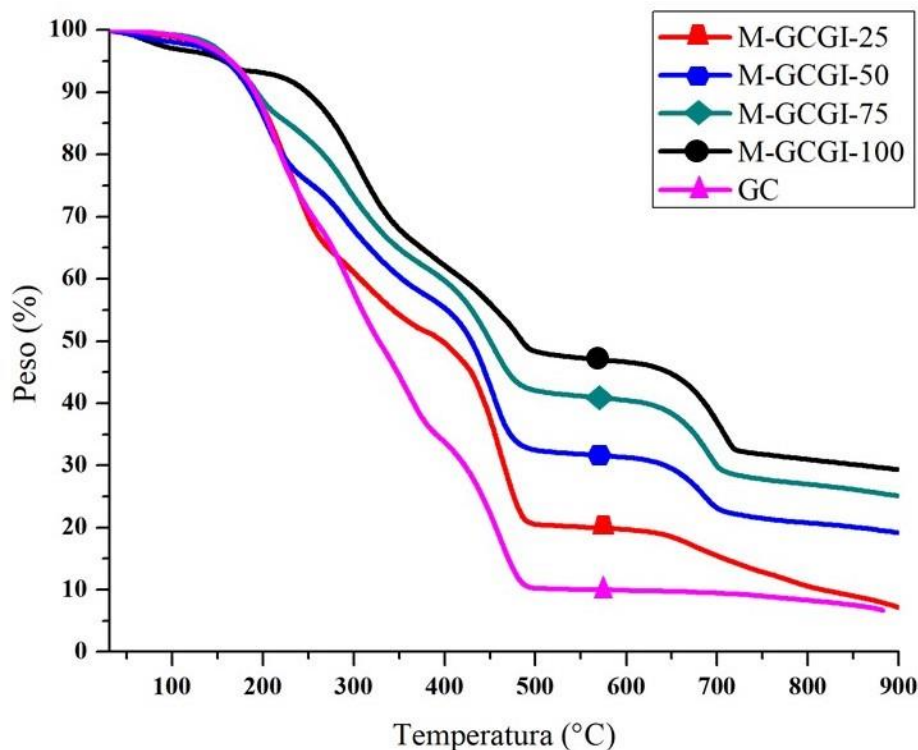
Muestra	Composición química (% peso)							
	Ca	K	Mg	Si	Fe	Al	S	P
Glicerol crudo	<0.001	3.13	<0.001	ND	ND	ND	ND	ND
Guishe	28.56	0.692	0.392	0.997	0.445	0.397	0.283	0.267

ND- no determinado

### 7.1.3 Análisis térmico.

En la **Figura 26** se presentan los termogramas de las diferentes mezclas GC/GI. El comportamiento de las mezclas es diferente debido a sus diferentes composiciones. Por ejemplo, para el caso del GC sin mezclar, es notable una transformación más rápida que las demás.

En la región 0-200 °C se aprecia con claridad la mayor pérdida de peso de la muestra correspondiente al guishe (M-GCGI-100, línea negra); también se observa que el GC (línea rosa) es la muestra que presenta menor pérdida de peso. Esto coincide con el contenido de humedad encontrado en el análisis proximal.



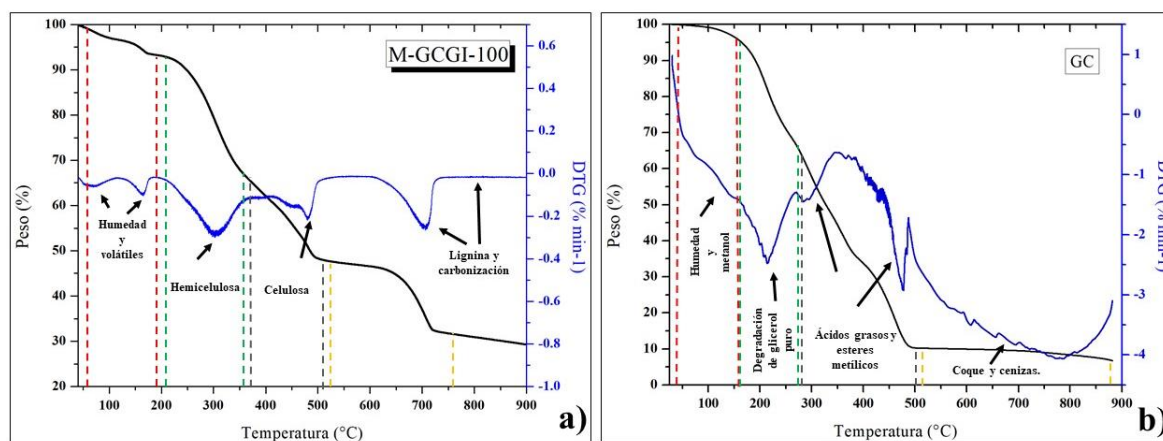
**Figura 26** Termogramas de las muestras GC, M-GCGI-25, M-GCGI-50, M-GCGI-75, M-GCGI-100.

En las **Figuras 27** y **28** se presentan los análisis detallados del comportamiento termogravimétrico de cada mezcla, asociándolos a su correspondiente DTG.

En la **Figura 27a** se presenta el ATG/DTG del GI (M-GCGI-100), es decir, del material constituido exclusivamente por guishe. La primera pérdida de peso, que se observa entre los 50-170 °C, se puede deber a la evaporación del agua, que corresponde a la señal endotérmica observada en el DTG a 80 °C. El pico endotérmico observado a 170 °C puede deberse a la materia volátil y representa una pérdida de masa del 5 %, lo cual se corrobora con el análisis proximal mencionado anteriormente. En el rango de temperatura de 200-350 °C (fase 2) se presenta la descomposición de la hemicelulosa (pico DTG a 300 °C) siendo la principal pérdida de masa, ya que como se mencionó con anterioridad, la hemicelulosa es uno de los componentes de la biomasa que se encuentra en mayor proporción. De la misma manera, la celulosa (fase 3), se descompone en un rango de 400-550 °C (pico DTG a 450 °C), donde compuestos volátiles como H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO y CO<sub>2</sub> se hacen presentes, quedando una matriz de carbono amorfa y rígida [38]. Sin embargo,

puesto que el GI es un material rico en calcio, se puede esperar que el biocarbón obtenido no sea del todo amorfo. Por último, en la (fase 4), a temperatura entre 600 y 750 °C se presenta la degradación de la lignina, donde domina la carbonización aumentando la proporción relativa de carbono y eliminando algunos de los átomos no carbonosos como el Ca, Mg y K.

Por otro lado, teniendo en cuenta que los principales componentes del GC son glicerol puro, metanol, sales y agua, los termogramas obtenidos para este material (**Figura 27b**) se analizaron comparativamente con los resultados reportados por Dou et al. [97], quienes realizaron un estudio detallado de la cinética termogravimétrica de glicerol. En la primera fase se observó una pérdida de masa de 3 % en un rango de 30-150 °C, lo que se puede deber a la eliminación de agua y de algunos volátiles como el metanol, el cual se encuentra presente debido a la reacción de transesterificación. En cuanto a la fase 2, entre el rango comprendido entre 160 y 270 °C, se puede llevar a cabo la descomposición de los principales componentes del glicerol puro (pico DTG a 230 °C). Entre el rango de temperatura de 280-500 °C en la fase 3, la mayoría de la masa del GC posiblemente se ha perdido, por lo que la degradación térmica de impurezas como los ácidos grasos, los ésteres metílicos, alquitrán y residuos del glicerol puro de la fase anterior pueden degradarse en este rango de temperatura generando mayor cantidad de gases y dejando menor material residual. Por último, entre los 510-900 °C posiblemente se obtiene un residuo final de coque y cenizas.

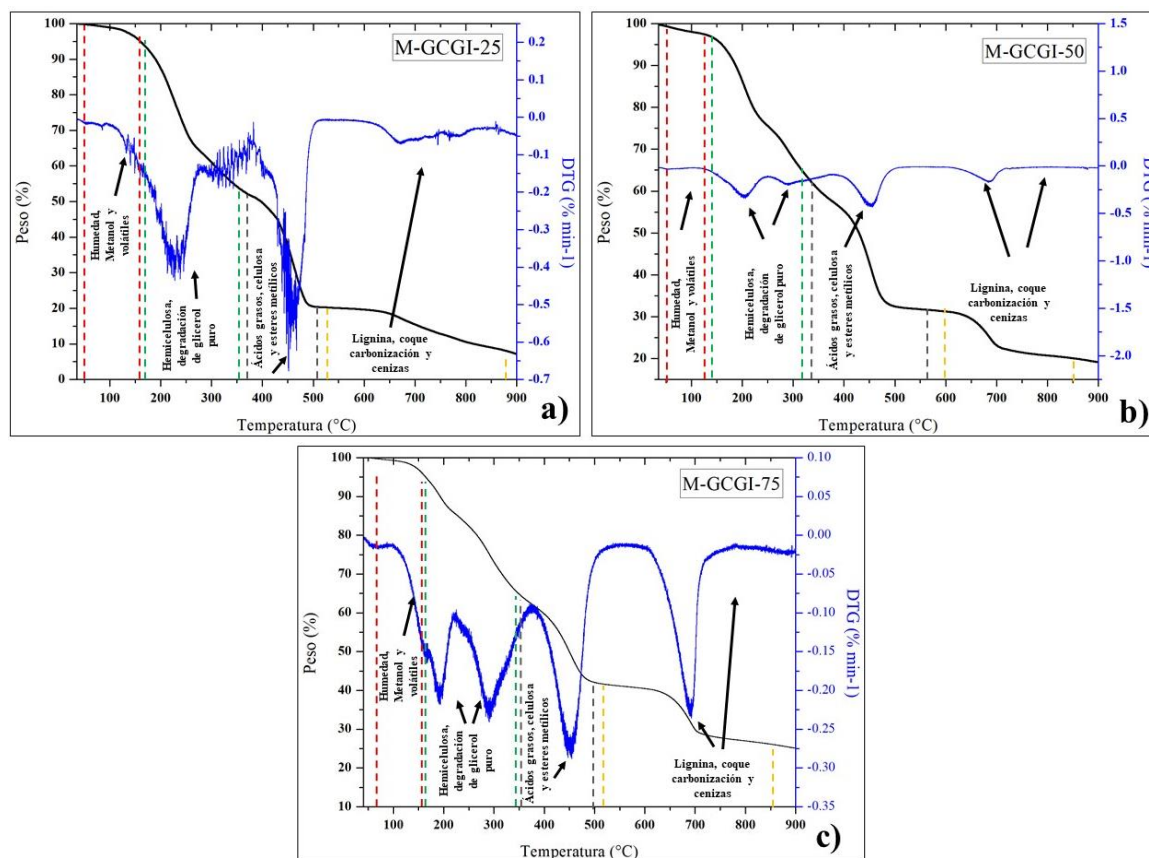


**Figura 27** Termogramas TGA/DTG de las muestras: a) M-GCGI-100 y b) GC.

La mezcla con mayor contenido de GC (M-GCGI-25) se presenta en la **Figuras 28a**; la degradación comienza en el rango de temperaturas entre 40-150 °C, que se asocia a la evaporación de metanol y agua, además de algunos volátiles del guishe. En la fase 2 (150-350 °C) se presenta la mayor pérdida de masa del material (54 % peso), mayor incluso que la del GC. De acuerdo con el DTG, el pico máximo se encuentra a 220 °C donde se observa que la mayor contribución del pico corresponde a la descomposición del GC. La fase 3 muestra que la degradación de la celulosa se ve desfasada, ya que su degradación se presenta a los 480 °C, que son 30 °C menos que el GI; al igual que la fase 2 el tamaño del pico máximo es mayor que el de las muestras por separado en donde posiblemente se dé lugar a la descomposición de ácidos grasos, ésteres metílicos y la celulosa. Por último, en la fase 4, en un rango de temperatura de 520-900 °C, la lignina es la primera en degradarse (pico DTG a 650 °C) y consecutivamente el coque, obteniéndose cenizas como producto.

En la **Figura 28b** se presenta el termograma de la muestra formada por partes iguales de GC/GI (M-GCGI-50), en donde el parecido con el termograma del GI es notorio. En la fase 1, en un rango de 50-130 °C la degradación de metanol agua y los primeros volátiles se pueden observar con una pérdida en masa del 2 %. Consecutivamente, en la fase 2 (140-320 °C) se puede observar la degradación del glicerol puro (pico DTG a 230 °C) y la hemicelulosa (pico DTG a 300 °C), esta observación no se notó en la mezcla (M-GCGI-25). En la fase 3 (340-510 °C), la degradación de la celulosa se aprecia con mayor claridad que la de los ácidos grasos y ésteres metílicos, ya que el pico máximo se encuentra en 450 °C. Por último, en la fase 4, entre 600 y 850 °C, se puede observar la degradación de lignina y como producto una baja cantidad de cenizas.

Por último, en la muestra con mayor contenido de GI (**Figura 28c**) las fases en la descomposición de la muestra son parecidas a las mencionadas con anterioridad, con la diferencia en menores pérdidas de masa, además de obtener como producto menor cantidad de coque y cenizas que en la muestra con igual proporción GC/GI (M-GCGI-50).



**Figura 28** Termogramas TGA/DTG de las muestras: a) M-GCGI-25, b) M-GCGI-50 y c) M-GCGI-75.

El porcentaje de las pérdidas de masa de los 5 materiales por cada fase localizada se presenta en la **Tabla 17**. La tasa de pérdida de masa de la muestra M-GCGI-25 fue mayor que la del GC, lo que podría deberse a la presencia del GI, el cual puede promover el adelantamiento de la degradación debido a las interacciones químicas entre los materiales, según lo reportado por Delgado et al. [29]. Se puede observar en las muestras M-GCGI-25, M-GCGI-50, M-GCGI-75 interacciones en todo el proceso de degradación en diferentes grados, dependiendo de las proporciones de las mezclas de GC/GI, en el caso de la muestra con mayor contenido de GI, se observa un comportamiento parecido a la muestra M-GCGI-25, ya que en vez de adelantar la degradación ayuda a retrasarla obteniendo así mayor cantidad de producto.

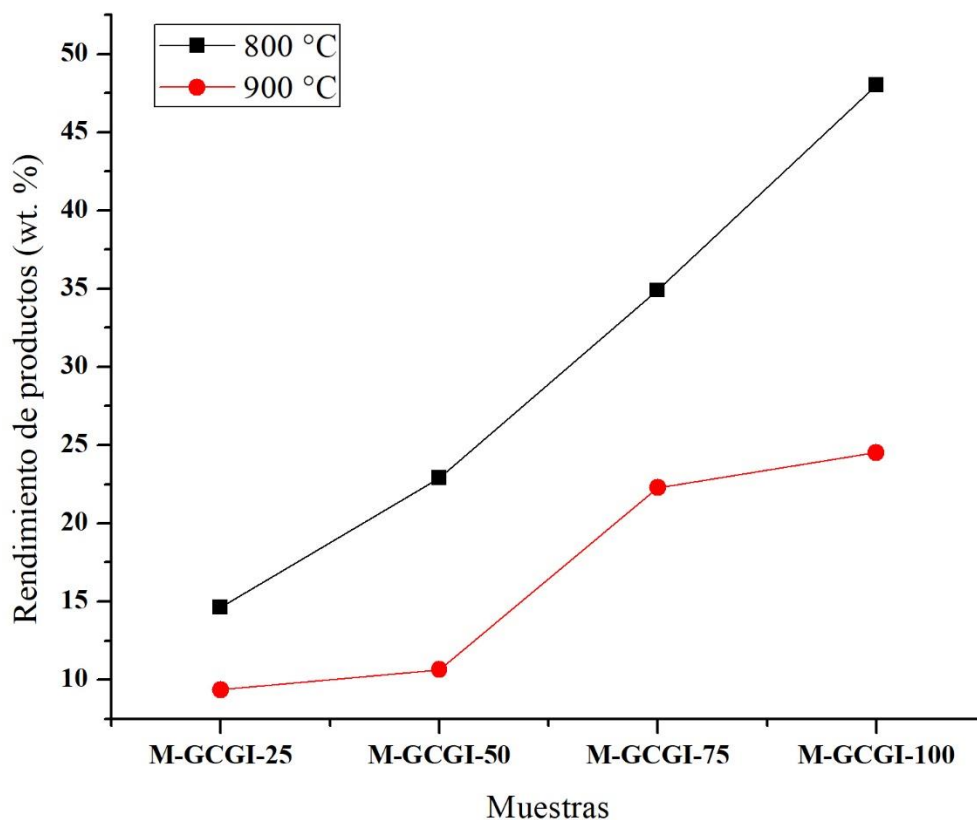


**Tabla 17** Comportamiento termoquímico de las muestras GC/GI, M-GCGI-25, M-GCGI-50, M-GCGI-75, M-GCGI-100.

Fases	Análisis	GC	M-GCGI-25	M-GCGI-50	M-GCGI-75	M-GCGI-100
1	Rango de temperatura (°C)	30-150	40-150	50-130	50-140	50-170
	Pérdida de masa (% en peso)	3	4	2	2	5
	Temperatura máxima de pérdida de masa (°C)	150	150	130	140	80
2	Rango de temperatura (°C)	160-270	150-350	140-320	150-350	200-350
	Pérdida de masa (% en peso)	33	45	31	31	29
	Temperatura máxima de pérdida de masa (°C)	230	220	230	300	300
3	Rango de temperatura (°C)	280-500	360-500	340-510	350-500	400-550
	Pérdida de masa (% en peso)	55	32	27	24	19
	Temperatura máxima de pérdida de masa (°C)	490	450	450	450	450
4	Rango de temperatura (°C)	510-900	520-900	600-850	250-860	600-750
	Pérdida de masa (% en peso)	1	13	14	12	13
	Temperatura máxima de pérdida de masa (°C)	900	650	750	710	720
Pérdida de masa total (% en peso)		92	94	74	69	66

## 7.2 Caracterización de biocarbón.

Los rendimientos de biocarbón se presentan en la **Figura 29**, donde se aprecia que al aumentar la temperatura el rendimiento disminuye. Esta tendencia puede deberse a la pérdida del carbón fijo mineralizado, teniendo como producto carbón orgánico de arreglos de carbón fijo, lo que se debe aproximar al contenido de cenizas, según lo explicado por Xie et al. [43]. Comparando con el análisis proximal de GI y GC, el contenido de cenizas de la muestra B-GCGI-100-8 (32.15 %) y la muestra B-GCGI-25-8 (6.25 %) es aproximado al rendimiento del biocarbón obtenido. En las muestras en donde el contenido de GI es mayor (B-GCGI-100-8, B-GCGI-100-9), el rendimiento del biocarbón aumentó; de forma contraria, al aumentar las cantidades del GC el rendimiento disminuye, como se observa en las muestras B-GCGI-25-8 y B-GCGI-25-9. Esto es congruente con los resultados obtenidos por Delgado et al. [29].



**Figura 29** Efecto de la temperatura en el rendimiento del biocarbón.

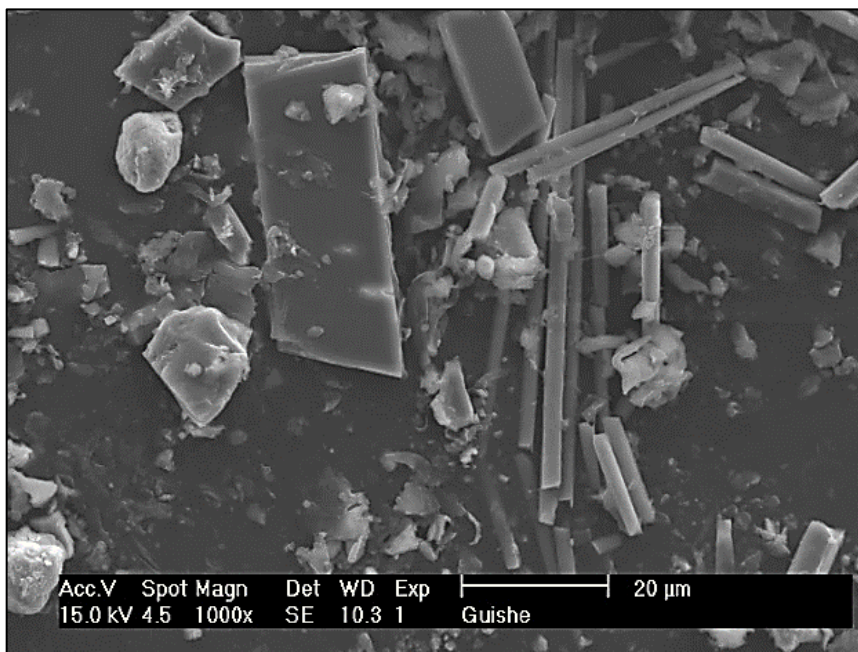
Haciendo una comparación con el análisis térmico, las pérdidas de masa totales de cada muestra se acercan más a los resultados obtenidos a 800 °C ya que la mayoría de los análisis se limitaba a temperaturas no mayores de 750 °C, lo que justifica la variación en los porcentajes de pérdida de masa a 900 °C.

### 7.2.1 Análisis elemental y morfología.

#### Biocarbones obtenidos a 800 °C.

Las micrografías de los biocarbones ilustran la influencia de la temperatura de pirólisis en la morfología. En la **Figura 30**, se presenta una micrografía de GI sin tratamiento pirólitico a 1000x. Es notorio que el material está conformado por fibras pequeñas, las cuales cuentan con dimensiones de alrededor de 2.32  $\mu\text{m}$  y 16.4  $\mu\text{m}$ , esto es debido a la naturaleza fibrosa del material de origen [89]. También se aprecia la presencia de

partículas cristalinas laminares de dimensiones entre 3 y 7  $\mu\text{m}$ . Al realizar un análisis elemental de esta zona por EDS, se corrobora la presencia de oxalato de calcio, el cual se ha reportado previamente en este residuo [87]. Es de remarcar la ausencia de porosidad en las partículas observadas en este material. El análisis elemental EDS muestra los elementos de mayor importancia C, O, Ca y K en orden de abundancia.

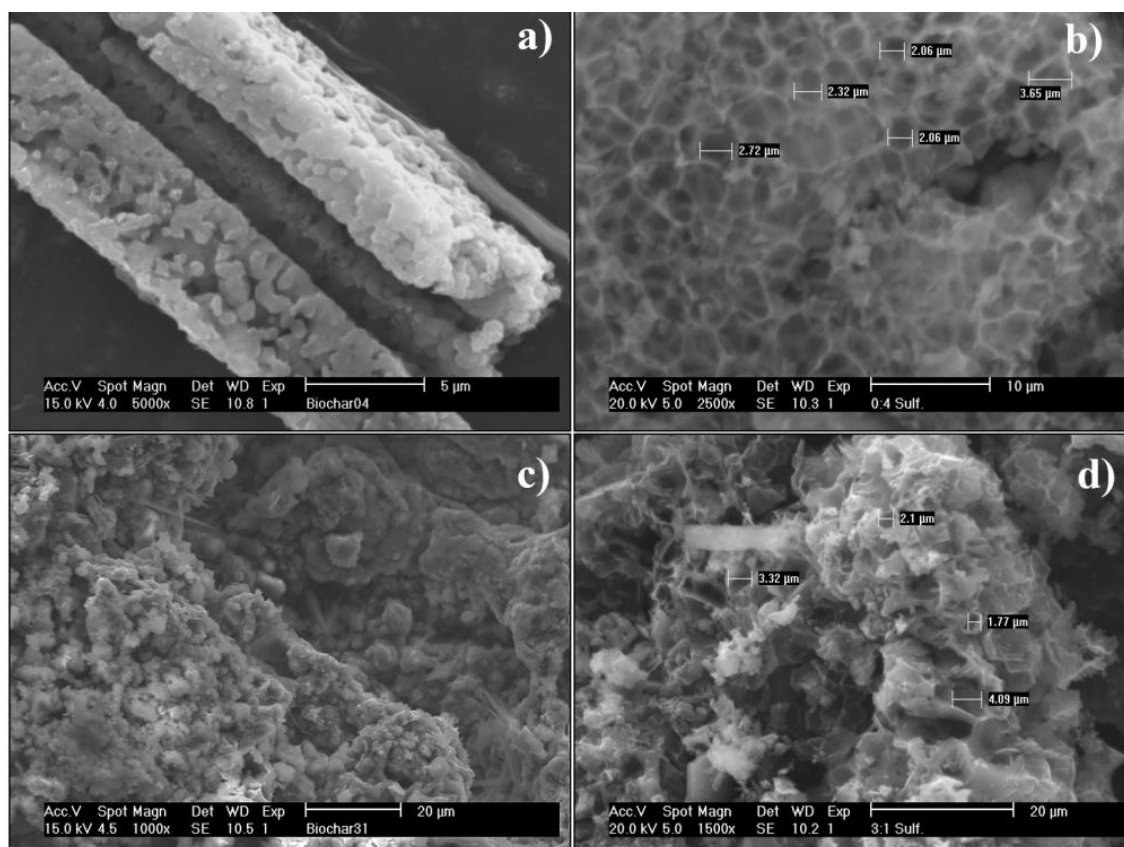


*Figura 30 Micrografía MEB a 1000x de GI.*

Por otro lado, en la **Figura 31a**, la cual representa a la muestra B-GCGI-100-8 se logra apreciar la formación de poros debido a la degradación térmica y a la pérdida de carbón lábil, además de notar fracturas en las fibras, lo que es causado por el rompimiento de los enlaces químicos al aumentar la temperatura [87]. De igual manera, se visualiza la presencia de partículas de oxalato de calcio. En comparación con otros tipos de biocarbones (de madera, de cáscara de nuez), la porosidad del biocarbón de guishe se aprecia a simple vista. Por otro lado, es visible el efecto que el tratamiento con ácido sulfúrico tiene sobre la morfología de la superficie del biocarbón en la muestra BS-GCGI-100-8 (**Figura 31b**); es notoria la formación de poros ordenados en un arreglo de panal de abejas con diámetro de poro alrededor de 2.56  $\mu\text{m}$ . Con esto se comprueba que la funcionalización aumentó el tamaño del poro del material, tal como fue mencionado por

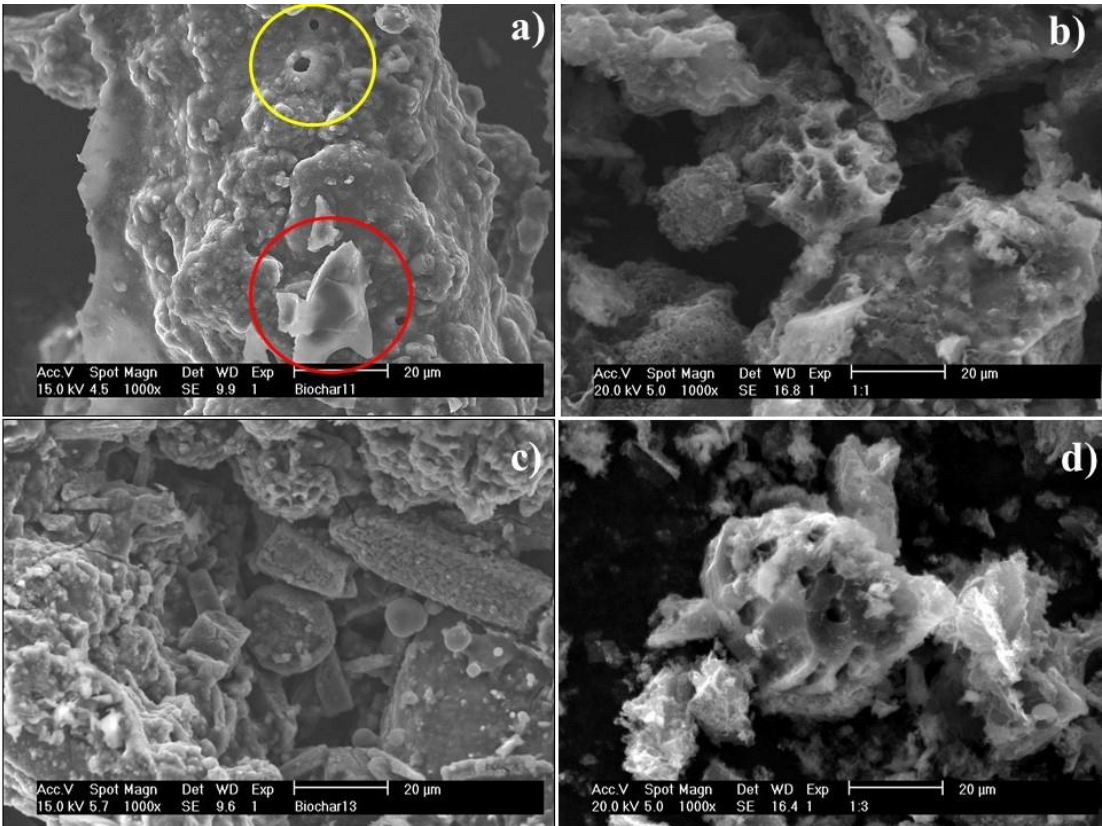
Xiong et al. [61]; de igual manera, la superficie específica se incrementa, por lo que se puede esperar que las interacciones químicas entre los reactivos, al momento de realizar las reacciones de transesterificación, se vean favorecidas.

En cuanto al biocarbón con mayor contenido de GC (B-GCGI-25-8), se observa con claridad cómo la morfología cambia drásticamente (**Figura 31c**). La presencia de las fibras deja de apreciarse, mientras que la persistencia de aglomerados destaca, teniendo así una superficie irregular; en cuanto a la porosidad, ésta se ve afectada por el exceso de GC, lo cual puede incidir negativamente en las reacciones catalíticas que se esperan. Sin embargo, esta limitante se ve compensada por la funcionalización de dicho material (BS-GCGI-100-8) ya que también modifica la morfología aumentando su porosidad con tamaño de poro alrededor de  $2.82\ \mu\text{m}$  (**Figura 31d**).



**Figura 31** Micrografías de biocarbones obtenidos a  $800^{\circ}\text{C}$ : a) B-GCGI-100-8, b) BS-GCGI-100-8, c) B-GCGI-25-8, d) BS-GCGI-25-8.

En la **Figura 32a**, se presenta el biocarbón formado por partes iguales de GC/GI (B-GCGI-50-8). En esta micrografía, se aprecia que la porosidad es diferente como se ilustra en el círculo amarillo; esto puede deberse al contenido de material volátil del GC, ya que los poros toman la forma de burbujas de gas que intentaron escapar durante el proceso termoquímico. Otra peculiaridad encontrada es la presencia de zonas que se asemejan a capas de grafeno (círculo rojo); esta similitud concuerda con lo reportado por Ok et al. [37], ya que en un biocarbón se pueden encontrar diversas fases. La sulfonación de este biocarbón (BS-GCGI-50-8) origina importantes modificaciones en su morfología, tal como se observa en la **Figura 32b**; su porosidad ( $\approx 597$  nm) es menor a la de todos los biocarbones sulfonados, por lo que se espera que la superficie específica mejore y por ende las reacciones de transesterificación. Por último, en la **Figura 32c** se presenta la micrografía del biocarbón con el mayor contenido de GI (B-GCGI-75-8). Las fibras del guishe GI se hacen presentes y se ven modificadas por la presencia del GC de manera positiva, ya que la porosidad de las fibras se vuelve más pronunciada en comparación con la muestra que contiene solo GI. Al someter el biocarbón a sulfonación, la porosidad cambia completamente (BS-GCGI-75-8), observándose canales con medidas de  $\approx 4.40$   $\mu\text{m}$ . También se observa menor variación en la porosidad, pero aumentando el tamaño de poro al igual que su superficie específica (**Figura 32d**).



**Figura 32** Micrografías de biocarbones obtenidos a 800°C: a) B-GCGI-50-8, b) BS-GCGI-50-8, c) B-GCGI-75-8, d) BS-GCGI-75-8.

La composición elemental, determinada por análisis EDS, se presenta en la tabla **Tabla 18**. Se puede apreciar que el carbono es el elemento que más predomina en todos los biocarbones. El caso del biocarbón B-GCGI-100-8 concuerda con el análisis proximal, ya que los valores de carbono que se encuentran por ambos análisis son similares. El biocarbón B-GCGI-25-8 presenta el mayor contenido de carbono, ésto puede ser debido a la influencia del GC en la mezcla, ya que como se demostró en el análisis elemental, el glicerol GC cuenta con mayor contenido de carbono. Por otro lado, en el biocarbón B-GCGI-100-8 el calcio se encuentra en mayor porcentaje, debido a que este material está constituido únicamente por GI; la presencia de calcio en el GI se puede atribuir a los suelos cálcicos en los que se encuentra el *Agave lechuguilla* Torrey. Se determinó que el potasio tiene mayor presencia en las muestras B-GCGI-25-8 y B-GCGI-50-8, esto se debe, seguramente al catalizador remanente (KOH) en el GC, lo cual concuerda con los resultados obtenidos por absorción atómica.

**Tabla 18** Composición elemental de los biocarbones obtenidos a 800 °C.

Concentración (GC/GI)	Elementos (%)								
	C	O	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca
B-GCGI-25-8	45.67	18.02	0.55	0.14	0.37	0.23	0.2	19.19	15.05
B-GCGI-50-8	41.8	17.73	0.93	0.35	1.49	0.26	0.12	15.5	21.79
B-GCGI-75-8	50.67	17.53	0.67	0.17	0.51	0.3	0.2	4.76	24.67
B-GCGI-100-8	44.55	19.64	1	0.57	1.4	0.49	0.23	4.28	22.17

Al realizar el análisis elemental de las muestras sulfonadas se observa cómo el contenido de azufre aumenta (**Tabla 19**), lo que podría asociarse a la formación de grupos  $-SO_3H$  sobre la superficie del biocarbón [74]. Otra observación es el contenido de fósforo en los biocarbones BS-GCGI-50-8 y BS-GCGI-75-8, el cual se pierde por completo, lo que podría deberse a la eliminación de parte del material orgánico lábil al agregar el ácido sulfúrico.

**Tabla 19** Composición elemental de los biocarbones obtenidos a 800 °C sulfonados.

Concentración (GC/GI)	Elementos (%)								
	C	O	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca
BS-GCGI-25-8	55.18	1.33	2.41	2.89	8.42	2.28	14.78	5.65	6.62
BS-GCGI-50-8	57.00	1.72	2.20	3.50	5.19	-	19.15	2.52	8.15
BS-GCGI-75-8	76.32	1.12	-	4.84	-	-	8.78	2.86	5.62
BS-GCGI-100-8	64.41	1.92	3.92	3.33	9.77	9.23	9.23	2.97	14.61

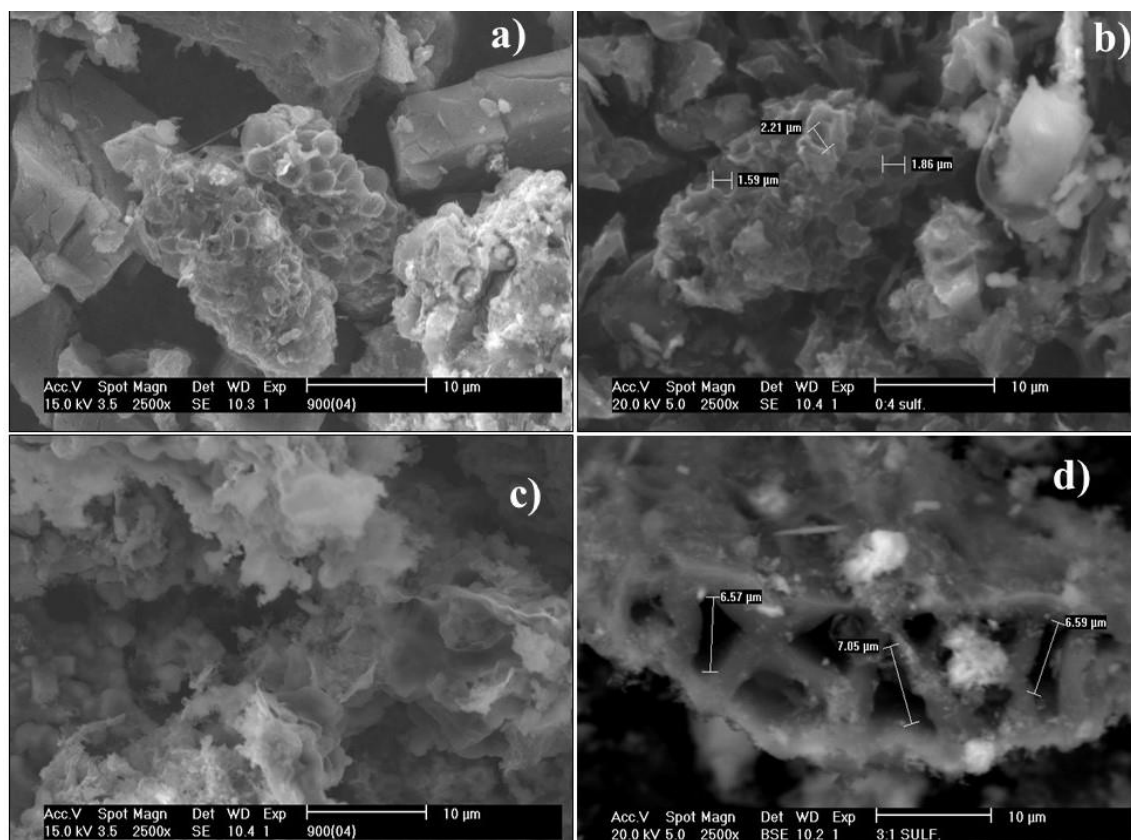
### **Biocarbones obtenidos a 900 °C.**

Los biocarbones obtenidos con tratamiento térmico a mayor temperatura se presentan en la **Figura 33**. En el biocarbón B-GCGI-100-9 la degradación del material es mayor en comparación con la muestra que se sometió a 800 °C (B-GCGI-100-8); esto se puede atribuir a la pérdida de la mayoría del material volátil. Su morfología sufre grandes cambios en comparación con la del biocarbón obtenido a 800 °C ya que se puede observar una disminución del volumen de las fibras y una porosidad afectada además de la presencia de fracturas pronunciadas. En este caso, el biocarbón exhibe porosidad y se mantiene la presencia de oxalato de calcio, el cual fue determinado por EDS (**Figura 33a**); ésto corrobora que el carbón fijo mineralizado no ha llegado a una etapa destructiva, donde se obtiene carbón orgánico fijo (cenizas), tal como lo explica Gupta et al. [48].



Por otro lado, en la **Figura 33b** se observa un aumento en la porosidad de BS-GCGI-100-9, incluso en las partículas de oxalato de calcio. Esto puede ocurrir debido a la descomposición de diferentes compuestos orgánicos, lo que evidencia los cambios físicos en la superficie del biocarbón inducidos por la sulfonación. En la **Figura 33c**, se encuentra el biocarbón con mayor contenido de GC (B-GCGI-25-9). Al realizar una comparación con la muestra con tratamiento pirolítico de 800 °C se observa que se modificó drásticamente su estructura física, además de apreciar porosidades más pronunciadas, lo cual se puede atribuir al aumento de la temperatura.

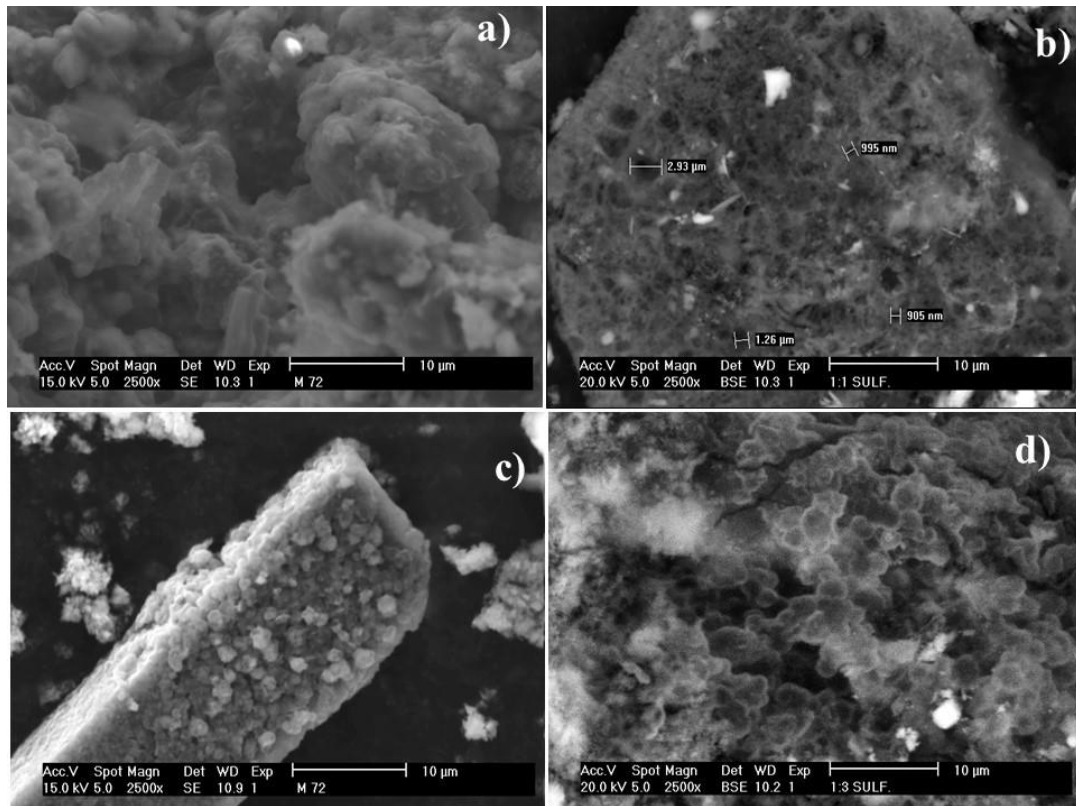
Como se analizó con anterioridad en el ATG el coque es lo que se obtiene al exponer el GC a temperaturas mayores de 500 °C, por lo que podría estarse observando la degradación de éste [97]. La modificación de la superficie sigue presente al sulfonar dicha muestra (BS-GCGI-25-9) como en los casos anteriores, ya que se puede apreciar un aumento en el tamaño de poro ( $\approx 6.78 \mu\text{m}$ ) y una modificación en su morfología.



**Figura 33** Micrografías de biocarbones obtenidos a 900°C: a) B-GCGI-100-9, b) BS-GCGI-100-9, c) B-GCGI-25-9, d) BS-GCGI-25-9.



Por otro lado, en el biocarbón con partes iguales de GC/GI (B-GCGI-50-9) (**Figura 34a**), se observa como la morfología cambia, en comparación con la misma muestra expuesta a 800 °C. Se puede ver cómo las fibras del GI interactúan con el GC mostrando aglomeración sobre la fibra, brindándole porosidades distintas a las de los biocarbones expuestos a 800 °C. Estas interacciones se pueden deber a la temperatura a la que se expone el material ya que es el único parámetro diferente. Su superficie es irregular, además de mostrar fracturas más pronunciadas. La sulfonación de ésta, al igual que en el biocarbón expuesto a 800 °C, induce porosidades menores a las observadas en los demás biocarbones ( $\approx 476$  nm), por lo que podría decirse que en esta concentración de GC/GI, la superficie específica y la porosidad se ven mayormente beneficiados por la sulfonación (**Figura 34b**). Por último, en la **Figura 34c** se aprecia el biocarbón con mayor cantidad de GI, en donde se observa cómo la degradación térmica es más pronunciada que en el biocarbón a 800 °C.



**Figura 34** Micrografías de biocarbones obtenidos a 900°C: a) B-GCGI-50-9, b) BS-GCGI-50-9, c) B-GCGI-75-9, d) BS-GCGI-75-9.

La composición elemental determinada por análisis EDS se presenta en la **Tabla 20**. Al hacer una comparación con los biocarbones obtenidos a 800 °C (**Tabla 19**) se observa que el contenido de carbono disminuyó hasta en un 24 %, lo cual es corroborado con el cálculo del rendimiento de los biocarbones presentado anteriormente en la **Figura 29**. Por otro lado, el contenido de calcio aumentó; esto puede deberse a dos razones; la primera es debido a degradación del material lábil de las muestras formando carbón fijo mineralizado, ya que los nutrientes importantes de la biomasa como el Ca, P, Mg y K se concentran en el biocarbón [48]. La segunda razón está relacionada con la generación de carbón orgánico fijo, el cual hace referencia a la producción de cenizas volátiles como magnesia (MgO) y óxido de calcio (CaO), además de mostrar un aumento en el oxígeno lo que podría relacionarse con las temperaturas altas a las que son expuestas las mezclas ya que a mayor temperatura mayor contenido de cenizas. Cualquiera de los dos casos puede ser posible, e incluso los dos al mismo tiempo considerando que ocurre una transición térmica. En general, los mayores rendimientos de carbón se obtienen a 800 °C, sin embargo, a 900 °C la porosidad y la superficie específica se pueden ver beneficiadas.

**Tabla 20** Composición elemental de las muestras GC/GI a 900 °C.

Concentración (GC/GI)	Elementos (%)								
	C	O	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca
B-GCGI-25-9	25.59	22.84	1.49	0.85	2.96	0.59	0.27	17.99	27.43
B-GCGI-50-9	37.18	17.73	0.94	0.36	1.49	0.36	0.13	15.50	21.79
B-GCGI-75-9	43.56	18.06	0.84	0.66	2.63	0.34	0.17	6.32	26.68
B-GCGI-100-9	39.18	20.07	1.21	0.32	0.92	0.62	0.28	3.87	33.53

Por otro lado, la composición elemental de las muestras funcionalizadas se presenta en la **Tabla 21**. Al igual que en los catalizadores obtenidos a 800 °C, el contenido de azufre aumenta con la funcionalización; sin embargo, en este caso se observa que la interacción del ácido sulfúrico con el biocarbón fue menor, ya que el contenido de azufre es menor que en los catalizadores (sulfonados) obtenidos a 800 °C. Esto debido a que posiblemente los grupos -SO<sub>3</sub>H se incorporan a la superficie en menor cantidad en comparación con los biocarbones obtenidos a 800 °C. Se puede observar cómo los elementos Mg, Al y P se ausentan en la gran mayoría de los biocarbones, lo que puede estar relacionado con el

contenido de cenizas mencionado anteriormente, el cual puede ser eliminado por el ácido sulfúrico obteniendo como producto carbón fijo mineralizado funcionalizado.

**Tabla 21** Composición elemental de muestras GC/GI a 900 °C sulfonadas.

Concentración (GC/GI)	Elementos (%)								
	C	O	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca
BS-GCGI-25-9	58.33	17.39	-	-	2.09	-	7.72	1.17	13.29
BS-GCGI-50-9	73.18	14.31	-	-	0.35	-	3.86	0.81	7.47
BS-GCGI-75-9	83.17	8.10	-	-	0.31	-	3.34	0.47	4.61
BS-GCGI-100-9	65.83	3.46	0.33	1.5	11.27	-	7.37	2.48	4.76

En resumen, la porosidad de los biocarbones se benefició con la funcionalización, ya que la porosidad y el tamaño de poro mejoraron. Además, se pudo apreciar en los biocarbones la presencia de especies de calcio lo que sugiere que los catalizadores sintetizados cuentan con pH versátil (alcalino y ácido). Por otro lado, el rendimiento de biocarbón es mayor en aquellos materiales obtenidos a 800 °C. El análisis MEB corroboró que el tratamiento pirolítico ocasiona la modificación de la morfología de los diferentes biocarbones. En el biocarbón BS-GCGI-100-9 la porosidad es distinta en comparación con los biocarbones BS-GCGI-25-9 BS-GCGI-50-9 y BS-GCGI-75-9 ya que se ve afectada por la presencia del GC, siendo más pronunciada en el caso de las muestras que contienen más GC.

### 7.2.2 Propiedades superficiales de los biocarbones.

En la **Tabla 22** se presentan los valores de superficie específica (BET), volumen y tamaño de poro de los biocarbones desarrollados. En los biocarbones obtenidos a 800 °C, se observa una relación directa de la proporción de guishe usada para preparar los biocarbones con la superficie específica: mayor superficie a mayor contenido de GI (B-GCGI-100-8>B-GCGI-75-8>B-GCGI-50-8>B-GCGI-25-8). Este comportamiento se debe a la influencia de la composición química de las materias primas usadas en la síntesis de los biocarbones. Cuando el material está constituido exclusivamente por guishe, al someterse a tratamiento pirolítico, la naturaleza polimérica de la celulosa, hemicelulosa y lignina genera un biocarbón con estructura porosa (B-GC-GI-100-8). Al adicionar a la mezcla cantidades crecientes de GC, la proporción de estructura porosa es menor, porque el GC está constituido en su mayoría por material volátil que se pierde antes de 500 °C,

tal como se presentó en la **Figura 27b**. Esto es congruente con lo observado en la morfología de los materiales analizados por MEB (**Figura 31c** y **Figura 32a**).

En el caso de los biocarbones obtenidos a 900 °C, no se observa una tendencia entre la proporción de GC y la superficie específica. Esto puede deberse a que a esa temperatura la transformación termoquímica se verifica de manera caótica, esto se puede corroborar con lo observado en las micrografías del análisis MEB (**Figuras 33** y **34**). Por otro lado, el biocarbón B-GCGI-25-9 presenta una mayor superficie específica que la del biocarbón preparado con las mismas proporciones a 800 °C (B-GCGI-25-8). En el biocarbón preparado con igual proporción GC/GI a 900 °C (B-GCGI-50-9), la temperatura de pirólisis benefició a los tres parámetros en comparación con el B-GCGI-50-8: la superficie específica aumentó de 5.07 hasta 9.13 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, el volumen de poro de 0.0262 a 0.0945 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> y el tamaño de poro de 206 a 413 nm. Por último, en el caso del biocarbón B-GCGI-75-9, la superficie específica y el volumen de poro se vieron beneficiados, mientras que el tamaño de poro disminuyó en comparación con la muestra B-GCGI-75-8 (**Tabla 22**). Sin embargo, esto no permite establecer una correlación entre la temperatura de tratamiento y la superficie específica.

**Tabla 22** *Propiedades superficiales de los biocarbones antes de la sulfonación.*

Temperatura de pirólisis 800 °C				
	B-GCGI-25-8	B-GCGI-50-8	B-GCGI-75-8	B-GCGI-100-8
Superficie específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	3.23	5.07	6.084	10.67
Volumen total de poros (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0.0159	0.0262	0.0571	0.0703
Radio de poro (nm)	197	206	375	236
Temperatura de pirólisis 900 °C				
	B-GCGI-25-9	B-GCGI-50-9	B-GCGI-75-9	B-GCGI-100-9
Superficie específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	70.97	9.13	74.71	7.72
Volumen total de poros (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0.0804	0.0945	0.237	0.0342
Radio de poro (nm)	110	413	127	117

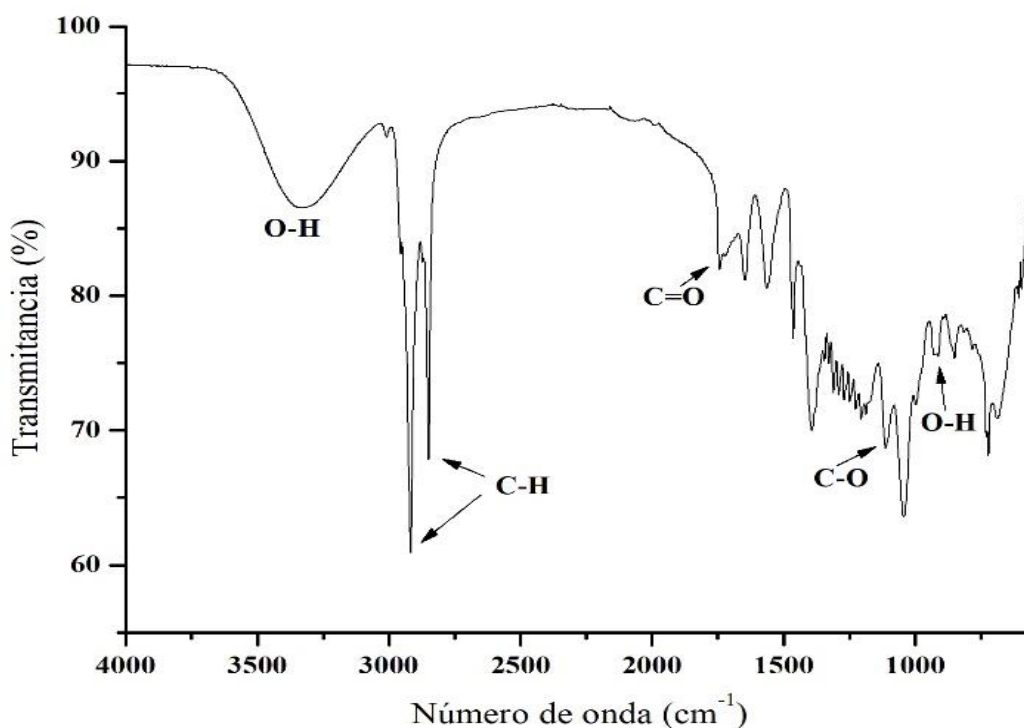
El aumento de la temperatura influye en los tres parámetros mencionados con anterioridad, al igual que en el análisis TGA se puede observar como la presencia del GI

en el GC cambia el comportamiento de degradación del material, teniendo como resultado propiedades que pueden incidir en el desempeño del biocarbón en la reacción catalítica de transesterificación.

### 7.2.3 Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR).

#### **Glicerol crudo:**

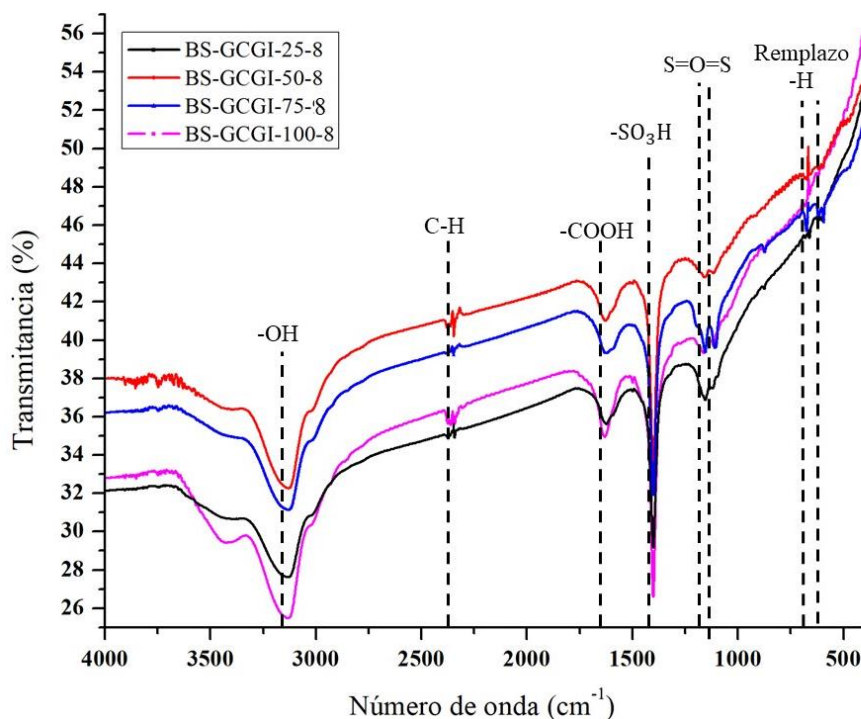
En la **Figura 35** se presenta el espectro FT-IR correspondiente a una muestra de glicerol crudo (GC). En ella se pueden apreciar las bandas características de glicerol puro reportadas en bibliografía [98]. La banda ancha ubicada en  $3331\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a grupos hidroxilo (-OH), mientras que los picos localizados en  $2925$  y  $2858\text{ cm}^{-1}$  corresponden al estiramiento de enlaces C-H, de los hidrocarburos que componen al GC. Por su parte, los picos localizados entre  $800$  y  $1500\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las flexiones de los grupos C-O-H, C-O y O-H de los alcoholes primarios. Es importante notar la señal ubicada a  $1737\text{ cm}^{-1}$  asociada al grupo C=O correspondiente a los ésteres residuales en el glicerol crudo. Además, de acuerdo con Muhammad et al. [98], el pico localizado en  $1554\text{ cm}^{-1}$  corresponde al grupo -COO de las sales disueltas en el glicerol crudo provenientes de restos de catalizador y jabones [34].



**Figura 35** FT-IR del glicerol crudo.

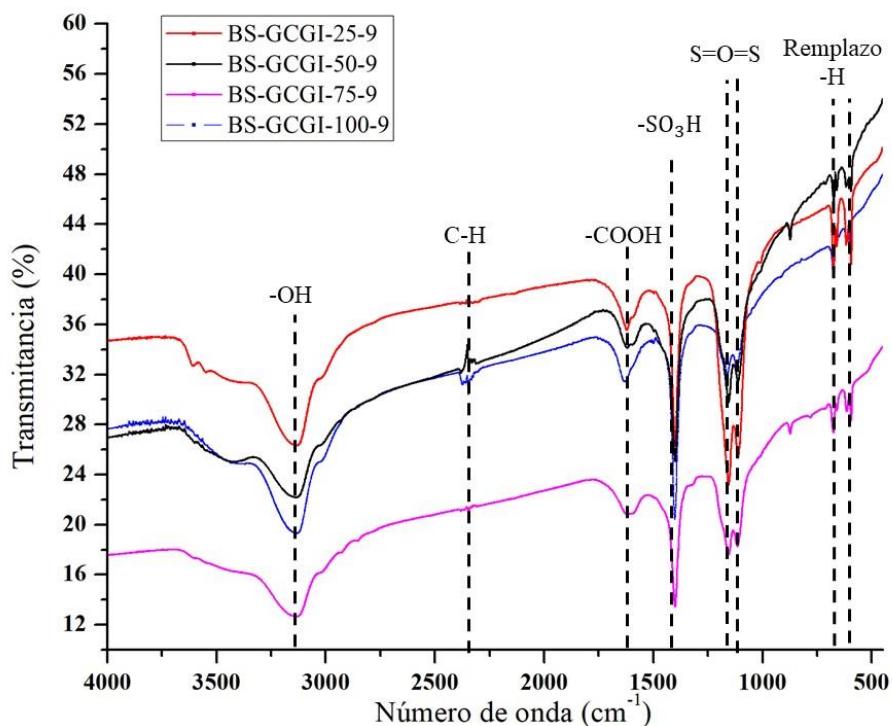
### **Biocarbón funcionalizado:**

En la **Figura 36** se observan los espectros FT-IR de los biocarbones sulfonados obtenidos a partir de tratamiento pirolítico a 800 °C. En primer lugar, se observa la banda centrada a 2342 cm<sup>-1</sup> la cual se asocia al estiramiento de los enlaces C-H, los cuales se atribuyen a hidrocarburos del GC o a las cadenas alquílicas características de materiales compuestos por celulosa presentes en el GI [91]. Por otro lado, la banda centrada a 3131 cm<sup>-1</sup> corresponde a estiramientos de los grupos -OH de los grupos carboxilo e hidróxilo fenólico, que en conjunto con la banda en 1628 cm<sup>-1</sup>, asignada a estiramientos -COOH, sugieren la formación de grupos ácidos, debidos a la sulfonación [74, 91]. En este sentido, la banda a 1400 cm<sup>-1</sup> se puede deber a la superposición de -COOH y los estiramientos de -SO<sub>3</sub>H, de acuerdo con la literatura [69, 75]. La sulfonación se corrobora al identificar las bandas a 1108 y 1154 cm<sup>-1</sup> las cuales han sido asociadas a los modos de vibración asimétrico y simétrico de S=O=S [74]. Por último, las bandas observadas a 593 y 665 cm<sup>-1</sup> podrían implicar el reemplazo de grupo -H en el anillo aromático por -SO<sub>3</sub>H. De este modo se confirmó la formación de un grupo funcional ácido sulfónico en la superficie de los biocarbones [91].



**Figura 36** FT-IR de los biocarbones funcionalizados obtenidos a 800 °C.

Por otro lado, los espectros de los biocarbones obtenidos a 900 °C (sulfonados) se presentan en la **Figura 37**. El comportamiento de los espectros FT-IR de estos biocarbones es similar al observado en los biocarbones obtenidos a 800 °C, con la diferencia de que las bandas observadas son menos pronunciadas.



**Figura 37** FT-IR de los biocarbones funcionalizados obtenidos a 900 °C.

Con los resultados obtenidos, se corrobora la presencia de grupos funcionales ácidos en la superficie y por ende la obtención de un catalizador mixto (alcalino-ácido).

### 7.3 Obtención de biodiésel usando los biocarbones como catalizador heterogéneo.

#### 7.3.1 Rendimiento de biodiésel.

El rendimiento del producto de la reacción, es decir, de la obtención de biodiésel, se calculó utilizando la **Fórmula 6**, considerando la cantidad de aceite utilizada y la cantidad de biodiésel obtenido.

El porcentaje de catalizador evaluado fue 1 y 3 % peso. Con fines comparativos se realizaron ensayos usando un catalizador homogéneo convencional ( $\text{CH}_3\text{NaO}$ ) en las mismas proporciones. Todos los experimentos se realizaron por triplicado y se presentan los valores promedio.

### **Rendimiento de biodiésel con biocarbonos obtenidos a 800°C.**

En la **Figura 38** se grafican los rendimientos de biodiésel al usar como catalizador los biocarbonos sulfonados obtenidos a 800 °C. En primer lugar, con el catalizador homogéneo (metóxido de sodio) se obtuvieron rendimientos superiores al 85 %, lo cual coincide con lo reportado en bibliografía. Cuando se utilizó 1 % de catalizador, el rendimiento alcanzado fue del 85 % y éste aumentó al 93 % cuando se incrementó la cantidad de metóxido de sodio al 3 %, lo cual coincide con los fundamentos de la catálisis química.

Por otro lado, analizando los rendimientos de biodiésel obtenidos al usar 1% de catalizador heterogéneo (biocarbonos), se observa que, en todos los casos el rendimiento es comparable al obtenido con el catalizador homogéneo, siendo superior al usar los catalizadores BS-GCGI-50-8 y BS-GCGI-75-8, mientras que con el catalizador BS-GCGI-25-8 el rendimiento fue menor.

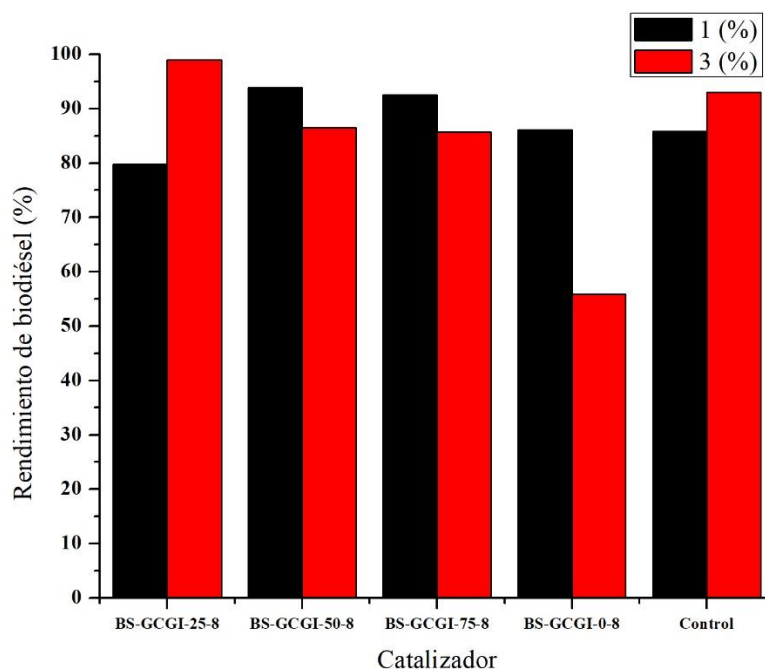
Al aplicar 3 % de catalizador heterogéneo, el biocarbón BS-GCGI-25-8 dio un rendimiento mayor (99 %) que el obtenido con el metóxido de sodio (93 %), siendo éste el mayor rendimiento de todos los casos.

Es importante destacar que al utilizar 1 % de catalizador, con todos los biocarbonos se logran alcanzar rendimientos similares a los del catalizador homogéneo (metóxido de sodio). Esto representa una alternativa para la revaloración de dos residuos que actualmente causan problemas de disposición. También, estos resultados representan una contribución al estado del arte referente al desarrollo y aplicación de biocarbonos.

Considerando que los rendimientos en todos los casos (excepto en B-GCGI-100-8 al 3 %) son comparables a los del catalizador homogéneo, no se observa una correspondencia entre la superficie específica del biocarbón y la actividad catalítica. Sin embargo, es



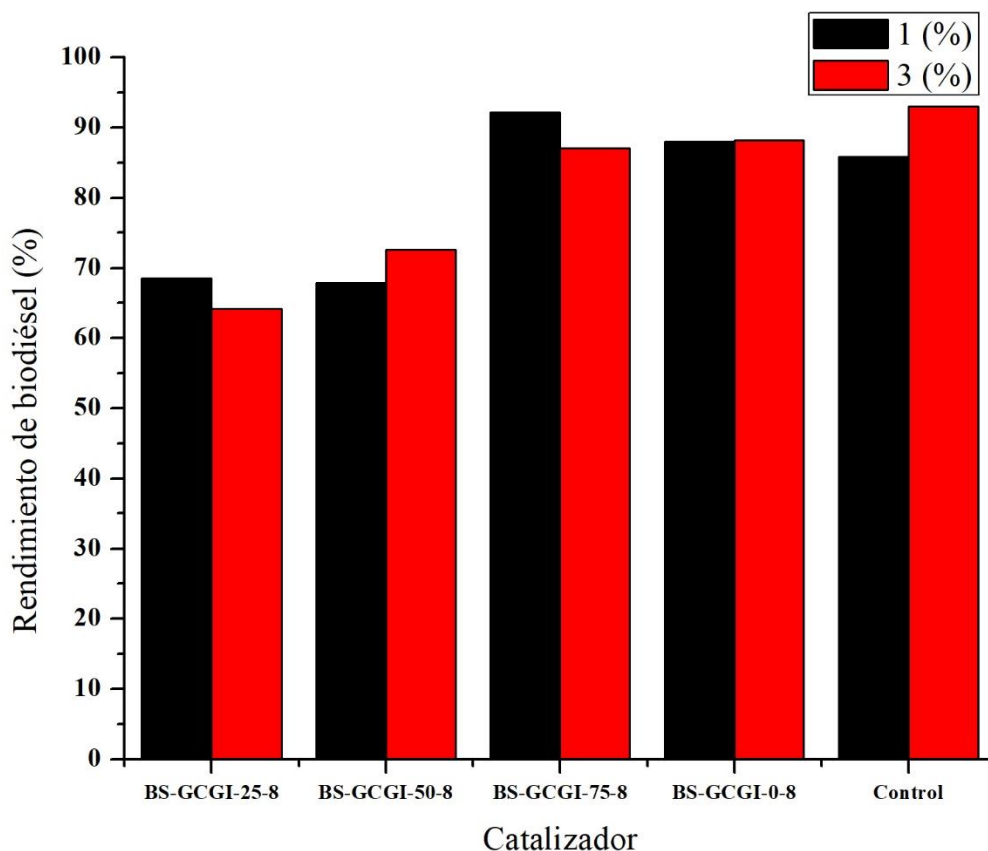
necesario reconocer que al no contar con valores de superficie específica de los catalizadores funcionalizados, no es posible establecer una correlación.



*Figura 38 Efecto del catalizador a 800 °C en reacciones de transesterificación en el % de rendimiento de biodiésel.*

### **Rendimiento de biodiésel con biocarbones obtenidos a 900°C.**

Los resultados obtenidos por los biocarbones catalíticos sintetizados a 900 °C se muestran en la **Figura 39**. Al utilizar 1 % de catalizador, los biocarbones BS-GCGI-100-9 y BS-GCGI-75-9 se supera el rendimiento obtenido en la transesterificación homogénea; mientras que se aprecia claramente que los otros dos biocarbones (BS-GCGI-25-9 y BS-GCGI-50-9) están por debajo del rendimiento de referencia. Para el caso en el que se utiliza 3 % de catalizador, ninguno de los biocarbones sintetizados a 900 °C consigue alcanzar el rendimiento obtenido con el metóxido de sodio; aunque los biocarbones BS-GCGI-100-9 y BS-GCGI-75-9 se aproximan (88 y 87 %, respectivamente). Este comportamiento caótico coincide con el observado en el análisis estructural.



**Figura 39** Efecto del catalizador a 900°C en reacciones de transesterificación en el % de rendimiento de biodiésel.

Haciendo una comparación entre los rendimientos de biodiésel obtenidos con los biocarbones sintetizados a 800 °C y a 900 °C se observa que, de manera global, los biocarbones obtenidos a 800 °C permiten alcanzar mejores rendimientos de biodiésel. Esta es una situación favorable puesto que el proceso de la síntesis del biocarbón aplicando 800 °C implica menor energía que usar 900 °C. Por otro lado, se deduce que la mezcla BS-GCGI-75-9 presenta el mejor desempeño catalítico puesto que sus rendimientos son muy similares independientemente de la temperatura a la cual se sintetiza el biocarbón. Sin embargo, el biocarbón BS-GCGI-25-8 al 3 % presenta el rendimiento más alto entre todas las condiciones de reacción evaluadas. Por lo que este biocarbón es una alternativa para la revaloración de los residuos utilizados como materia prima.

### 7.3.2 Efecto del uso de biocarbones como catalizadores en la calidad de biodiésel.

Con la finalidad de evaluar la influencia de los biocarbones GC/GI en la calidad de biodiésel se realizaron análisis por cromatografía de gases.

Con fines comparativos se analizó el biodiésel obtenido usando el catalizador homogéneo ( $CH_3NaO$ ). En el producto de reacción (biodiésel) usando este catalizador se identificaron alrededor de 20 compuestos, de los cuales la mayor parte corresponden a ésteres metílicos de ácidos grasos (biodiésel). En la **Tabla 23** se presentan los cuatro compuestos mayoritarios que representan el 79.9 y 91.39 % al usar 1 y 3 % de catalizador, respectivamente. De estos compuestos, el éster metílico del ácido 9,12-octadecadienoico, fue el mayoritario, lo cual concuerda con lo reportado por Chellappan et al. [79]. Mientras que el compuesto en menor contenido correspondió al éster metílico de ácido octadecanoico con 4.5 y 6 %, para las concentraciones de 1 y 3 % de metóxido, respectivamente.

**Tabla 23** Resultados del análisis GC–MS del biodiésel producido usando el catalizador homogéneo ( $CH_3NaO$ ) control al 1 y 3 %.

Catalizador	Cat. (%)	No. Pico	$t_{ret}$ (min)	Nombre sintético	Nombre común	Fórmula condensada	$m/z$	Área (%)
$CH_3NaO$	1	1	10.33	Hexadecanoic acid, methyl ester	Palmitato de metilo	$C_{17}H_{34}O_2$	270	9.12
		2	12.77	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester	Linoleato de metilo	$C_{19}H_{34}O_2$	294	45.39
		3	12.90	9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	Oleato de metilo	$C_{19}H_{36}O_2$	296	20.96
		4	13.33	Octadecanoic acid, methyl ester	Estearato de metilo	$C_{19}H_{38}O_2$	298	4.43
	3	1	10.34	Hexadecanoic acid, methyl ester	Palmitato de metilo	$C_{17}H_{34}O_2$	270	9.50
		2	12.83	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester	Linoleato de metilo	$C_{19}H_{34}O_2$	294	54.62
		3	12.95	9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	Oleato de metilo	$C_{19}H_{36}O_2$	296	21.28
		4	13.37	Octadecanoic acid, methyl ester	Estearato de metilo	$C_{19}H_{38}O_2$	298	5.99

$t_{ret}$  - tiempo de retención

### **Biodiésel producido con biocarbones obtenidos a 800 °C.**

Con el uso de los biocarbones sulfonados como catalizadores en la reacción de transesterificación de aceite de soya se produjo un biodiésel con menor variedad en su composición en ésteres metílicos de ácidos grasos (**Tabla 24**). El análisis cromatográfico permitió observar que, al usar los catalizadores BS-GCGI-100-8 y BS-GCGI-25-8, el biodiésel estaba constituido por cuatro y siete tipos de ésteres metílicos de ácidos grasos (EMAG), respectivamente, lo cual representa una ventaja sobre el catalizador homogéneo (biodiésel con alrededor de 20 compuestos). La baja cantidad de picos indica que la reacción de transesterificación heterogénea se centró en la transformación de los triglicéridos del aceite hacia sus respectivos EMAG, sin llegar a la ruptura de las cadenas alquílicas. El éster metílico del ácido 9,12-octadecadienoico fue el compuesto mayoritario, como para el caso de la reacción homogénea. Es importante remarcar que para el caso de la reacción con 1 % del biocarbón BS-GCGI-100-8, los cuatro compuestos identificados representan el 100 % del biodiésel, mientras que con 3 % de este mismo catalizador, los 4 compuestos conforman sólo el 70 % del producto. Esto implica que, al utilizar una mayor cantidad de biocarbón, la actividad en la reacción es más fuerte promoviendo la ruptura de las cadenas alquílicas. No obstante, puede deducirse que el uso de los biocarbones permite producir un biodiésel de mejor calidad en comparación con el que se obtiene con el catalizador homogéneo.

Por otro lado, con el biocarbón BS-GCGI-25-8 se obtuvo un total de cinco y ocho picos empleando 1 y 3 % de catalizador, respectivamente. Entre los cuatro compuestos mayoritarios, el máximo porcentaje en masa corresponde al éster metílico del ácido 9,12-octadecadienoico en los dos porcentajes. Los cuatro compuestos mayoritarios representan el 61 (con 1 % de catalizador) y 84 % del biodiésel. En este caso, una mayor cantidad de catalizador permitió que los compuestos mayoritarios estuvieran presentes en mayor proporción. Sin embargo, la poca cantidad de picos en comparación con los obtenidos en el producto de la reacción homogénea es un indicador de que el biocarbón ayuda a mejorar la calidad de biodiésel.

**Tabla 24** Resultados del análisis GC–MS del biodiésel producido usando los catalizadores BS-GCGI-100-8 y BS-GCGI-25-8 al 1 y 3 %.

Temp.	Muestra	Cat. (%)	No. Pico	$t_{ret}$ (min)	Nombre sintético	Nombre común	Fórmula condensada	$m/z$	Área (%)
800 °C	BS-GCGI-100-8	1	1	10.33	Hexadecanoic acid, methyl ester	Palmitato de metilo	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270	17.47
			2	12.69	9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester	Linoleato de metilo	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	294	50.21
			3	12.83	9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	Oleato de metilo	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	296	27.48
			4	13.32	Octadecanoic acid, methyl ester	Estearato de metilo	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	298	4.84
		3	1	10.33	Hexadecanoic acid, methyl ester	Palmitato de metilo	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270	9.65
			2	12.69	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester	Linoleato de metilo	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	294	33.57
			3	12.84	10-Octadecenoic acid, methyl ester	Oleato de metilo	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	296	18.11
			4	18.73	Octadecanoic acid, butyl ester	Octadecanoato de butilo	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>	340	8.68
	BS-GCGI-25-8	1	1	10.33	Hexadecanoic acid, methyl ester	Palmitato de metilo	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270	6.26
			2	12.69	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester	Linoleato de metilo	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	294	45.88
			3	13.33	Octadecanoic acid, methyl ester	Estearato de metilo	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	298	3.35
			4	14.41	Hexadecanoic acid, butyl ester	Palmitato de butilo	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	312	4.57
		3	1	10.34	Pentadecanoic acid, 14-methyl-, methyl ester	14-metilpentadecanoato de metilo	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270	12.48
			2	12.71	9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester, (E,E)-	Linoleato de metilo	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	294	45.09
			3	12.85	10-Octadecenoic acid, methyl ester	Oleato de metilo	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	296	22.92
			4	13.33	Octadecanoic acid, methyl ester	Estearato de metilo	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	298	3.70

$t_{ret}$  - tiempo de retención

En el caso de la reacción de transesterificación utilizando el biocarbón BS-GCGI-50-8 se identificaron siete compuestos mediante el análisis cromatográfico. Los cuatro compuestos mayoritarios representan el 68 y 79 % del biodiésel empleando 1 y 3 % de catalizador, respectivamente (**Tabla 25**). Con este biocarbón, el éster metílico del ácido

9,12-octadecadienoico es el mayoritario cuando se utiliza 1 % de catalizador, mientras que el éster butil-octílico de ácido 1,2-bencenodicarboxílico fue el de mayor proporción en el producto obtenido con 3 % de catalizador.

Finalmente, cuando se empleó el biocarbón BS-GCGI-75-8 se observaron 19 señales en el cromatograma. Esto indica que se consiguió una menor producción de EMAG, lo cual puede deberse a que el catalizador resulta muy fuerte provocando la ruptura de cadenas alquílicas. Además, la proporción de los cuatro compuestos mayoritarios es del 51 y 45 % del biodiésel obtenido empleando 1 y 3 % de catalizador, respectivamente (**Tabla 25**). Esto indica que el producto generado con este catalizador es de menor calidad que el obtenido con los otros catalizadores heterogéneos y también que con el catalizador homogéneo.

**Tabla 25** Resultados del análisis GC–MS del biodiésel producido usando los catalizadores BS-GCGI-50-8 y BS-GCGI-75-8 al 1 y 3 %.

Temp.	Muestra	Cat. (%)	No. Pico	t <sub>ret</sub> (min)	Nombre sintético	Nombre común	Fórmula condensada	m/z	Área (%)
800 °C	BS-GCGI-50-8	1	1	10.31	Hexadecanoic acid, methyl ester	Palmitato de metilo	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270	7.66
			2	10.91	9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester	Linoleato de metilo	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	294	17.87
			3	12.62	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester	Linoleato de metilo	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	294	23.26
			4	12.80	Hexadecanoic acid, 1,1-dimethylethyl ester	Palmitato de terc-butilo	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	312	18.94
		3	1	10.31	Hexadecanoic acid, methyl ester	Palmitato de metilo	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270	21.03
			2	10.46	1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl octyl ester	Ftalato de butil octilo	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	334	27.06
			3	12.68	9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester	Linoleato de metilo	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	294	17.13
			4	12.81	6-Octadecenoic acid, methyl ester	Petroselinato de metilo	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	296	13.44
	BS-GCGI-75-8	1	1	12.66	9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester	Linoleato de metilo	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	294	24.74
			2	12.81	11-Octadecenoic acid, methyl ester	Octadecenoato de metilo	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	296	12.40
			3	14.37	Hexadecanoic acid, 1,1-dimethylethyl ester	Palmitato de terc-butilo	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	312	8.33
			4	18.67	Octadecanoic acid, 2-methylpropyl ester	Estearato de isobutilo	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>	340	6.03
		3	1	10.31	Cyclopentaneundecanoic acid, methyl ester	Ácido ciclopentanoundecanoico, éster metílico	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	268	6.33
			2	10.47	1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl octyl ester	Ftalato de butil octilo	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	334	9.84
			3	12.67	9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester	Linoleato de metilo	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	294	16.19
			4	12.81	11-Octadecenoic acid, methyl ester	Octadecenoato de metilo	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	296	12.25

t<sub>ret</sub> - tiempo de retención

### **Biodiésel producido con biocarbones obtenidos a 900 °C.**

En el caso del uso de los biocarbones obtenidos con tratamiento a 900 °C se obtuvieron algunas diferencias en comparación con lo observado con los otros biocarbones. En primer lugar, con los catalizadores BS-GCGI-100-9 y BS-GCGI-25-9, se obtuvo un biodiésel en el que se logró identificar 7 y 18 compuestos EMAG, respectivamente. En la **Tabla 26** se

presentan los cuatro compuestos mayoritarios identificados en el biodiésel obtenido al usar los catalizadores BS-GCGI-100-9 y BS-GCGI-25-9, respectivamente. Haciendo una comparación con los resultados de los catalizadores homólogos obtenidos a 800 °C la cantidad de picos aumentó, observándose una producción menor de EMAG. Independientemente de ello, entre los 4 compuestos mayoritarios, el linoleato de metilo (éster metílico del ácido 9,12-octadecadienoico) fue el que se encontró en mayor concentración en los dos porcentajes (1 y 3%), lo cual es de esperar ya que el principal ácido graso presente en el aceite de soya es el ácido linoleico. Por otro lado, los compuestos encontrados en menores proporciones varían, siendo el más encontrado el éster metílico del ácido 11-octadecanoico.



**Tabla 26** Resultados del análisis GC–MS del biodiésel producido usando los catalizadores BS-GCGI-100-9 y BS-GCGI-25-9 al 1 y 3 %.

Temp.	Muestra	Cat. (%)	No. Pico	t <sub>ret</sub> (min)	Nombre sintético	Nobre común	Fórmula condensada	m/z	Área (%)
900 °C	BS-GCGI-100-9	1	1	10.31	Cyclopentaneundecanoic acid, methyl ester	Ácido ciclopentanoundecanoico, éster metílico	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	268	10.66
			2	10.48	1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl octyl ester	Ftalato de butil octilo	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	334	21.96
			3	12.67	9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester	Linoleato de metilo	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	294	23.76
			4	12.82	11-Octadecenoic acid, methyl ester	Octadecenoato de metilo	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	296	15.47
		3	1	10.48	1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl octyl ester	Ftalato de butil octilo	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	334	35.21
			2	12.68	9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester	Linoleato de metilo	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	294	19.06
			3	12.82	6-Octadecenoic acid, methyl ester	Petroselinato de metilo	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	296	13.87
			4	14.37	Hexadecanoic acid, 1,1-dimethylethyl ester	Palmitato de terc-butilo	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	312	12.06
	BS-GCGI-25-9	1	1	10.31	Hexadecanoic acid, methyl ester	Palmitato de metilo	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270	7.84
			2	10.50	1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl octyl ester	Ftalato de butil octilo	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	334	12.17
			3	12.67	9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester	Linoleato de metilo	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	294	20.38
			4	12.81	11-Octadecenoic acid, methyl ester	Octadecenoato de metilo	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	296	13.99
3		1	10.31	Hexadecanoic acid, methyl ester	Palmitato de metilo	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270	8.67	
		2	10.51	1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl octyl ester	Ftalato de butil octilo	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	334	8.55	
		3	12.68	9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester	Linoleato de metilo	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	294	34.47	
		4	12.81	6-Octadecenoic acid, methyl ester	Petroselinato de metilo	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	296	19.11	

t<sub>ret</sub> - tiempo de retención

En el caso de los catalizadores BS-GCGI-50-9 y BS-GCGI-75-9 (**Tabla 27**), el compuesto mayoritario en todos los casos fue el éster metílico del ácido 9,12-octadecadienoico, con el mayor porcentaje en masa del 30 % con el catalizador BS-GCGI-75-9 al 1 %. Mientras que el compuesto detectado en menor porcentaje fue, en la mayoría de los casos, el éster metílico del ácido hexadecanoico.

**Tabla 27** Resultados del análisis GC–MS del biodiésel producido usando los catalizadores BS-GCGI-50-9 y BS-GCGI-75-9 al 1 y 3 %.

Temp.	Muestra	Cat. (%)	No. Pico	t <sub>ret</sub> (min)	Nombre sintético	Nombre común	Fórmula condensada	m/z	Área (%)
900 °C	BS-GCGI-50-9	1	1	10.32	Hexadecanoic acid, methyl ester	Palmitato de metilo	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270	5.67
			2	10.51	1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl octyl ester	Ftalato de butil octilo	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	334	10.44
			3	12.68	9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester	Linoleato de metilo	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	294	14.43
			4	12.81	11-Octadecenoic acid, methyl ester	Octadecenoato de metilo	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	296	12.92
		3	1	10.31	Hexadecanoic acid, methyl ester	Palmitato de metilo	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270	9.66
			2	10.50	1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl octyl ester	Ftalato de butil octilo	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	334	16.06
			3	12.68	9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester	Linoleato de metilo	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	294	29.19
			4	12.81	11-Octadecenoic acid, methyl ester	Octadecenoato de metilo	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	296	22.62
	BS-GCGI-75-9	1	1	10.30	Hexadecanoic acid, methyl ester	Palmitato de metilo	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270	6.37
			2	10.5	1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl octyl ester	Ftalato de butil octilo	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	334	21.12
			3	12.67	9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester	Linoleato de metilo	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	294	30.75
			4	12.82	6-Octadecenoic acid, methyl ester, (Z)-	Petroselinato de metilo	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	296	9.37
		3	1	10.32	Cyclopentaneundecanoic acid, methyl ester	Ácido ciclopentanoundecanoico, éster metílico	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	268	7.06
			2	12.69	9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester	Linoleato de metilo	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	294	19.75
			3	12.83	6-Octadecenoic acid, methyl ester	Linoleato de metilo	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	294	19.17
			4	14.37	Hexadecanoic acid, 1,1-dimethylethyl ester	Palmitato de terc-butilo	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	312	10.13

t<sub>ret</sub> - tiempo de retención

Como se mostró en los resultados de la reacción variando la cantidad de catalizador heterogéneo sulfonado, el compuesto mayoritario en casi todas las muestras fue el linoleato de metilo, en donde se obtuvo en mayor porcentaje (50 %) con el catalizador BS-GCGI-100-8 sometido a 800 °C al 1 % en comparación con el catalizador homogéneo

(45%). Mientras que en el catalizador BS-GCGI-25-8 se iguala al catalizador control al 1% con un porcentaje en masa (45%). En el caso de los resultados de la reacción de transesterificación usando los biocarbones obtenidos a 900 °C el porcentaje en masa disminuyó, sin embargo, el catalizador BS-GCGI-50-9 mejoró su porcentaje en masa (29%) en comparación con el catalizador homólogo obtenido a 800 °C (27%). El mismo comportamiento se observó con el empleo del catalizador BS-GCGI-75-9 en ambas proporciones (1 y 3 %) donde la producción de linoleato de metilo mejoró (30%, 19%) en comparación con el mismo catalizador sometido a 800 °C (24%, 16%).

Como corolario, el hecho de que los catalizadores heterogéneos obtenidos provengan de residuos agroindustriales ofrece un beneficio para el medio ambiente, además de resultar una posible opción de ingresos económicos para los pobladores de los ejidos que cuentan con la biomasa residual (GI). Otro beneficio es el que se genera en las industrias productoras de biodiésel, ya que el subproducto glicerol podría ser utilizado en las mismas reacciones de transesterificación en sus procesos de producción, disminuyendo la cantidad de glicerol producido a nivel mundial. Esta investigación logra ser una opción tentativa para apoyar a las acciones tomadas por el país que buscan combatir a las problemáticas relacionadas con la contaminación ambiental.

## 8. CONCLUSIONES.

Se obtuvieron ocho biocarbones a partir de diferentes combinaciones GC/GI encontrándose que el rendimiento de biocarbón obtenido es mayor cuando se incrementa la proporción de guishe.

En los biocarbones obtenidos a 800 °C los valores de superficie específica tienen una relación directamente proporcional con la cantidad de guishe.

Se encontró que el biocarbón obtenido con una relación BS-GCGI-25-8 (glicerol:guishe) y pirolizado a 800 °C usado como catalizador (1 %) en la reacción de transesterificación dio el mayor rendimiento de biodiésel (99 %), superior al obtenido con el catalizador homogéneo  $CH_3NaO$  (93 %).

Los biocarbones BS-GCGI-50-8 y BS-GCGI-75-8 podrían sustituir al catalizador homogéneo ya que los rendimientos en la producción de biodiésel son similares al alcanzado con el catalizador homogéneo.

Con el uso de los biocarbones se obtiene un biodiésel de mejor calidad que el obtenido con el catalizador homogéneo.

## 9. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] N. Asif, M.F. Malik, F.N. Chaudhry. A Review of on environmental pollution bioindicators. *Pollution*. 4 (2018) 111-118.
- [2] E. Abraham, S. Rousseaux, L. Agier, L. Giorgis Allemand, J. Tost, J. Galineau, A. Hulin, V. Siroux, D. Vaiam, M.A. Charles, B. Heude, A. Forhan, J. Schwartz, F. Chuffart, E. Bourova Flin, S. Khochbin, R. Slama, J. Lepeule. Pregnancy exposure to atmospheric pollution and meteorological conditions and placental DNA methylation. *Environ. Int.* 118 (2018) 334-37.
- [3] J.G. Demain. Climate change and the impact on respiratory and allergic disease. *Curr. Allergy Asthm Rep.* 18 (2018) 18-22.
- [4] J.M. Jacob, K. Kadirvelu, R.G. Saratale, A. Pugazhendhi, S.S. Kumar, D. Prabakar, C. Karthik. Biological approaches to tackle heavy metal pollution: A survey of literature. *J. Environ. Manage.* 217 (2018) 56-70.
- [5] B. Elleuch, F. Bouhamed, M. Elloussaief, M. Jaghbir. Environmental sustainability and pollution prevention. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25(2018) 18223–18225.
- [6] M. D. Backhauss. Aprueban en México ley general de cambio climático. ¿Cómo ves? 106 (2012) 5-7.
- [7] J.M. Jung, J.I Oh, K. Baek, J. Lee, E.E. Kwon. Biodiesel production from waste cooking oil using biochar derived from chicken manure as a porous media and catalyst. *Energy Convers. Manag.* 165 (2018) 628-633.
- [8] N.I.H. Abdul Aziz, M.M. Hanafiah, M.Y. Mohamed Ali. Sustainable biogas production from agrowaste and effluents—A promising step for small-scale industry income. *Renew. Energy.* 132 (2019) 363-369.
- [9] N. Aguilar Rivera. Bioetanol de la caña de azúcar. *AIA.* 11 (2007) 25-39.
- [10] P.C. de la Cerda Suárez. Caracterización y aprovechamiento del residuo del tallado de *Agave lechuguilla* Torrey (guishe). Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro (2012).
- [11] M. Martínez Salvador. Ecología y usos de especies forestales de interés comercial de las zonas áridas de México, 1ª. ed. Chihuahua, México (2013).
- [12] A.C. Gschaedler Mathis, S. Villareal Hernández. Panorama del aprovechamiento de los Agaves en México, 1ª. ed., AGARED, Guadalajara, 2017.

- [13] D. Castillo Quiroz, C.A. Berlanga Reyes, A. Cano Pineda, Recolección, extracción y uso de la fibra de lechuguilla (*Agave lechuguilla* Torr.) en el estado de Coahuila, 1ª. ed., INIFAP-CIRNE, Coahuila, 2005.
- [14] J. García Cárdenas. Estudio para la producción de la enzima celulasa mediante FMS con guishe como soporte empleando columnas de PVC. Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro (2017).
- [15] D. Siller Juárez, M.L. Flores-López, J.H. Sánchez Robles, P.C. De la Cerda Suárez, A.V. Rodríguez Charles, L. Díaz Jiménez. Variability of saponins concentration in guishe collected in different geographical areas and weather conditions. *J. Chem. Biochem.* 2 (2014): 105-115.
- [16] K. Weber, P. Quicker. Properties of biochar. *Fuel.* 217 (2018): 240-261.
- [17] J.E. Carmona, T.K. Morales Martínez, S.I. Mussatto, D. Castillo Quiroz, L.J. Ríos González. Chemical, structural and functional properties of lechuguilla (*Agave lechuguilla* Torr.). *Rev. Mex. de Cienc. Forestales* 8 (2017) 100-122.
- [18] D.F. Siller Juárez. Extracción y purificación de saponinas del residuo del tallado del *Agave lechuguilla* Torrey (guishe) y su aplicación potencial. Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro (2012).
- [19] N.A. Medellín-Castillo, M.G. Hernández-Ramírez, J.J. Salazar-Rábago, G.J. Labrada- Delgado, A. Aragón-Piña. Bioadsorción de plomo (II) presente en solución acuosa sobre residuos de fibras naturales procedentes de la industria ixtlera (*Agave lechuguilla* Torr. y *Yucca carnerosana* (TREL.) MCKELVEY). *Rev. Int. Contam. Ambient.* 33 (2017): 269-280.
- [20] F. Alcázar-Medina, J. Proal-Nájera, T. Gallardo-Velázquez, I. Cháirez-Hernández, C. Antileo-Hernández, A. Alvarado-de-la-Peña. Aplicación de extractos de lechuguilla (*Agave lechuguilla* Torr.) en la remoción de cobre (II) en modelos de agua por aglomeración esférica. *Rev. Mex. Ing. Química.* 13 (2014): 605-617.
- [21] S.Q. He, J. McNutt, J. Yang. Utilization of the residual glycerol from biodiesel production for renewable energy generation. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 71 (2017) 63-76.
- [22] R. Ciriminna, C.D. Pina, M. Rossi, M. Pagliaro. Understanding the glycerol market. *Eur. J. Lipid Sci. Technology.* 116 (2014) 1432-1439.

- [23] S. Ishak, A. Kamari. A review of optimum conditions of transesterification process for biodiesel production from various feedstocks. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 16 (2019) 2481–2502.
- [24] N.N.A.N. Yusuf, S.K. Kamarudin, Z. Yaakub. Overview on the current trends in biodiesel production. *Energy Convers. Manag.* 52 (2011) 2741-2751.
- [25] H. Brännström, H. Kumar, R. Alén. Current and Potential Biofuel Production from Plant Oils. *Bioenergy res.* 11 (2018) 592–613.
- [26] H.W. Tan, A.R. Abdul Aziz, M.K. Aroua. Glycerol production and its applications as a raw material: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 27 (2013) 118-127.
- [27] A. Singhabhandhu, T. Tezuka. A perspective on incorporation of glycerin purification process in biodiesel plants using waste cooking oil as feedstock. *Energy.* 35 (2010) 2493-2504.
- [28] L. Axelsson, M. Franzén, M. Ostwald, G. Berndes, G. Lakshmi, N.H. Ravindranath. Perspective: Jatropha cultivation in southern India: Assessing farmers' experiences, *Biofuels. Bioprod. Biorefining.* 6 (2012) 246–256.
- [29] R. Delgado, J.G. Rosas, N. Gómez, O. Martínez, M.E. Sanchez, J. Cara. Energy valorisation of crude glycerol and corn straw by means of slow co-pyrolysis: production and characterisation of gas, char and bio-oil. *Fuel.* 112 (2013) 31-37.
- [30] A. Behr, T. Seidensticker, In: A. Behr, T. Seidensticker 1<sup>a</sup>, Einführung in die Chemie nachwachsender Rohstoffe, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, (2017), pp. 85-104.
- [31] T. Suzuki, C. Nishikawa, K. Seta, T. Shigeno, T. Nakajima-Kambe. Ethanol production from glycerol-containing biodiesel waste by *Klebsiella variicola* shows maximum productivity under alkaline conditions. *N. Biotechnol.* 31 (2014) 246-253.
- [32] C.G. Chol, R. Dhabhai, A.K. Dalai, M. Reaney. Purification of crude glycerol derived from biodiesel production process: Experimental studies and techno-economic analyses. *Fuel Process. Technol.* 178 (2018) 78-87.
- [33] L.P. Thapa, S.J. Lee, H.Y. Yoo, H.S. Choi, C. Park, S.W. Kim. Development of glycerol-utilizing *Escherichia coli* strain for the production of bioethanol. *Enzyme Microb. Technol.* 53 (2013) 206-215.

- [34] V. Martínez Bautista. Determinación de los parámetros cinéticos en la biotransformación de glicerol crudo a etanol. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (2018).
- [35] P. Bartocci, G. Bidini, F. Asdrubali, C. Beatrice, F. Fantozzi, F. Frusteri. Batch pyrolysis of pellet made of biomass and crude glycerol: Mass and energy balances. *Renew. Energy*. 124 (2017) 172–179.
- [36] A. Bala-Litwiniak, H. Radomiak. Possibility of the Utilization of Waste Glycerol as an Addition to Wood Pellets. *Waste and Biomass Valorization*. 10 (2019) 2193–2199.
- [37] Y.S. Ok, S.M. Uchimiya, S.X. Chang, N. Bolan, 1<sup>a</sup>. ed., CRC Press, 2015. Biochar production, characterization and applications. New York CRC Press Taylor. In *Carbonaceous composite materials*
- [38] A. Escalante Rebolledo, G. Pérez López, C. Hidalgo Moreno, J. López Collado, J. Campo Alves, E. Valtierra Pacheco, J.D. Etchevers Barra. Biocarbón (biochar) I: Naturaleza, historia, fabricación y uso en el suelo. *Terra Latinoamericana*. 34 (2016) 367-382.
- [39] G. Moussavi, R. Khosravi. Preparation and characterization of a biochar from pistachio hull biomass and its catalytic potential for ozonation of water recalcitrant contaminants. *Bioresour. Technol*. 119 (2012) 66-71.
- [40] P. Lu, Q. Huang, Y. Chi, J. Yan. Preparation of high catalytic activity biochar from biomass waste for tar conversion. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 127 (2017) 47-56.
- [41] Q. Liu, F. Yang, X.F. Sun, Z.H. Liu, G. Li. Preparation of biochar catalyst with saccharide and lignocellulose residues of corncob degradation for corncob hydrolysis into furfural. *J. Mater. Cycles Waste Manag*. 19 (2017) 134-143.
- [42] L. Beesley, E. Moreno-Jiménez, J.L. Gomez-Eyles, E. Harris, B. Robinson, T. Sizmur. A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. *Environ. Pollut*. 159 (2011) 3269-3282.
- [43] T. Xie, K.R. Reddy, C. Wang, E. Yargicoglu, K. Spokas. Characteristics and applications of biochar for environmental remediation: A review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol*. 45 (2015) 939–969.
- [44] L. Dunnigan, B.J. Morton, P.A. Hall, C.W. Kwong. Production of biochar and bioenergy from rice husk: Influence of feedstock drying on particulate matter and the



associated polycyclic aromatic hydrocarbon emissions. *Atmos. Environ.* 190 (2018) 218–225.

[45] Wang, Q. Li, X. Gao, X.C. Wang. Sawdust-derived biochar much mitigates VFAs accumulation and improves microbial activities to enhance methane production in thermophilic anaerobic digestion, *ACS sustain. Chem. Eng.* 7 (2019) 2141–2150.

[46] H. Jalayeri, F. Pepe. Novel and high-performance biochar derived from pistachio green hull biomass: Production, characterization, and application to Cu(II) removal from aqueous solutions. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 168 (2019) 64–71.

[47] K.L. Yu, P.L. Show, H.C. Ong, T.C. Ling, W.H. Chen, M.A.M. Salleh. Biochar production from microalgae cultivation through pyrolysis as a sustainable carbon sequestration and biorefinery approach. *Clean Technol. Environ. Policy.* 20 (2018) 2047–2055.

[48] G.K. Gupta, M. Ram, R. Bala, M. Kapur, M.K. Mondal. Pyrolysis of chemically treated corncob for biochar production and its application in Cr(VI) removal. *Environ. Prog. Sustain. Energy.* 37 (2018) 1606–1617.

[49] L. Leng, H. Huang, H. Li, J. Li, W. Zhou. Biochar stability assessment methods: A review. *Sci. Total Environ.* 645 (2018) 210-222.

[50] A. Dieguez-Alonso, A. Anca-Couce, V. Frišták, E. Moreno-Jiménez, M. Bacher, T.D. Bucheli, I. Hilber, G. Cimò, P. Conte, N. Hagemann, A. Haller, I. Hilber, O. Husson, C.I. Kammann, N. Kienzl, J. Leifeld, T. Rosenau, G. Soja, H.P. Schmidt. Designing biochar properties through the blending of biomass feedstock with metals: Impact on oxyanions adsorption behavior. *Chemosphere.* 214 (2019) 743-753.

[51] F.I. Butt, G. Yaqub, F. Khurshid. Role of biochar products towards environmental management and technologies: A brief review. *ChemBioEng Revi.* 5 (2018) 104-110.

[52] N.A. Qambrani, M.M. Rahman, S. Won, S. Shim, C. Ra. Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater treatment: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 79 (2017) 255-273.

[53] X. Peng, L.L. Ye, C.H. Wang, H. Zhou, B. Sun. Temperature and duration dependent rice straw derived biochar: characteristics and its effects on soil properties of an ultisol in southern china. *Soil Tillage Res.* 112 (2011) 159–166.

- [54] Z. Liu, A. Quek, S.K. Hoekman, R. Balasubramanian. Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization. *Fuel* 103 (2013) 943–949.
- [55] M.I. Al-Wabel, A. Al-Omran, A.H. El-Naggar, M. Nadeem, A.R.A. Usman. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes. *Bioresour. Technol.* 131 (2013) 374–379.
- [56] H. Abdullah, H.W. Wu. Biochar as a fuel:1. Properties and grindability of biochars produced from the pyrolysis of mallee wood under slow-heating conditions. *Energy Fuels*, 23 (2009) 4174–4181.
- [57] M. Keiluweit, P.S. Nico, M.G. Johnson, M. Kleber. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 1247–1253.
- [58] M.I. Bird, C.M. Wurster, P. Silva, A.M. Bass, R. De Nys. Algal biochar production and properties. *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 1886–1891.
- [59] L.E. Hernández-Mena, A.A. Pecora, A.L. Beraldob. Slow pyrolysis of bamboo biomass: Analysis of biochar properties. *Chem. Ing. Trans.* 37 (2014) 115-120.
- [60] J.S. Lee, S. Saka. Biodiesel production by heterogeneous catalyst and supercritical technologies. *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 7191–7200.
- [61] X. Xiong, I.K.M. Yu, L. Cao, D.C.W. Tsang, S. Zhang, Y.S. Ok. A review of biochar-based catalysts for chemical synthesis, biofuel production, and pollution control. *Bioresour. Technol.* 246 (2017) 254–270.
- [62] F. Cheng, X. Li. Preparation and application of biochar-based catalysts for biofuel production. *Catalysts*, 8 (2018) 346.
- [63] J. Lee, K.H. Kim, E.E. Kwon. Biochar as a catalyst. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 77 (2017) 70–79.
- [64] X. Li, K. Peng, X. Liu, Q. Xia, Y. Wang, Comprehensive understanding of the role of brønsted and lewis acid sites in glucose conversion into 5-Hydromethylfurfural. *ChemCatChem.* 9 (2017) 2739–2746.
- [65] J.R. Kastner, J. Miller, D.P. Geller, J. Locklin, L.H. Keith, T. Johnson. Catalytic esterification of fatty acids using solid acid catalysts generated from biochar and activated carbon. *Catal. Today.* 190 (2012) 122–132.

- [66] M. Ducouso, E. Weiss-Hortala, A. Nzihou, M.J. Castaldi. Reactivity enhancement of gasification biochars for catalytic applications. *Fuel*. 159 (2015) 491–499.
- [67] T.M. Huggins, J.J. Pietron, H. Wang, Z.J. Ren, J.C. Biffinger. Graphitic biochar as a cathode electrocatalyst support for microbial fuel cells. *Bioresour. Technol.* 195 (2015) 147–153.
- [68] X. Cao, S. Sun, R. Sun. Application of biochar-based catalysts in biomass upgrading: a review. *RSC Adv.* 7 (2017) 48793–48805.
- [69] X. Xiong, I.K.M. Yu, S.S. Chen, D.C.W. Tsang, L. Cao, H. Song, E.E. Kwon, Y.S. Ok, S. Zhang, C.S. Poon. Sulfonated biochar as acid catalyst for sugar hydrolysis and dehydration. *Catal. Today*. 314 (2018) 52–61.
- [70] G. Chen, X. Wang, Y. Jiang, X. Mu, H. Liu. Insights into deactivation mechanism of sulfonated carbonaceous solid acids probed by cellulose hydrolysis. *Catal. Today*. 319 (2019) 25–30.
- [71] E. Lotero, Y. Liu, D.E. Lopez, K. Suwannakarn, D.A. Bruce, J.G. Goodwin. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 5353–5363.
- [72] B. Freedman, R.O. Butterfield, E.H. Pryde. Transesterification kinetics of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 63 (1986) 1375–1380.
- [73] B. Freedman, E.H. Pryde, T.L. Mounts. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *J. Am. Soc. Agric. Eng.* 2 (1981) 385–390.
- [74] M.E. González, M. Cea, D. Reyes, L. Romero-hermoso, P. Hidalgo, S. Meier, N. Benito, R. Navia. Functionalization of biochar derived from lignocellulosic biomass using microwave technology for catalytic application in biodiesel production. *Energy Convers. Manag.* 137 (2017) 165–173.
- [75] A.M. Dehkoda, A.H. West, N. Ellis. Applied catalysis a: General biochar based solid acid catalyst for biodiesel production. *Applied Catal. A, Gen.* 382 (2010) 197–204.
- [76] J.T. Yu, A.M. Dehkoda, N. Ellis. Development of biochar-based catalyst for transesterification of canola oil. *Energy & Fuels.* (2011) 337–344.
- [77] A. Endut, S. Hanis, Y. Sayid, N. Hanis, M. Hanapi, S. Hajar, A. Hamid, F. Lananan, M. Khairul, A. Kamarudin, R. Umar, H. Khatoon. International biodeterioration & biodegradation optimization of biodiesel production by solid acid catalyst derived from

coconut shell via response surface methodology. *Int. Biodeterior. Biodegradation*. 124 (2017) 250–257.

[78] C. Zhao, P. Lv, L. Yang, S. Xing, W. Luo. Biodiesel synthesis over biochar-based catalyst from biomass waste pomelo peel. *Energy Convers. Manag.* 160 (2018) 477–485.

[79] S. Chellappan, V. Nair, V. Sajith, K. Aparna. Synthesis, optimization and characterization of biochar based catalyst from sawdust for simultaneous esterification and transesterification. *Chinese J. Chem. Eng.* 26 (2018) 2654–2663.

[80] M. Li, Y. Zheng, Y. Chen, X. Zhu. Biodiesel production from waste cooking oil using a heterogeneous catalyst from pyrolyzed rice husk. *Bioresour. Technol.* 154 (2014) 345–348.

[81] M.D. Kostić, A. Bazargan, O.S. Stamenković, V.B. Veljković, G. McKay. Optimization and kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium oxide-based catalyst derived from palm kernel shell biochar. *Fuel*. 163 (2016) 304–313.

[82] J. Vakros. Biochars and their use as transesterification catalysts for biodiesel production: A short review. *Catalysts*. 8 (2018) 562.

[83] Z. Helwani, M.R. Othman, N. Aziz, W.J.N. Fernando, J. Kim. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. *Fuel Process. Technol.* 90 (2009) 1502-1514.

[84] G.C. Castellar Ortega, E.R. Angulo Mercado, B.M. Cardozo Arriega. Transesterification vegetable oils using heterogeneous catalysts. *Prospectiva*. 12 (2014) 90-104.

[85] K. Suwannakarn, E. Lotero, J.G. Goodwin. Solid brønsted acid catalysis in the gas-phase esterification of acetic acid. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 7050-7056,

[86] F. Ma, M.A. Hanna. Biodiesel production: a review. *Bioresour. Technol.* 70 (1999):1-15.

[87] S. Semwal, A. K. Arora, R.P. Badoni, D.K. Tuli Biodiesel production using heterogeneous catalysts. *Bioresource Technology*. 102 (2011): 2151-2161.

[88] A. Jiménez-López, I. Jiménez-Morales, J. Santamaría-González, P. Maireles-Torres. Biodiesel production from sunflower oil by tungsten oxide supported on zirconium doped MCM-41 silica. *J. Mol. Catal. A Chem.* 335 (2011) 205-209.

- [89] L.F. Sotoft, B.G. Rong, K.V. Christensen, B. Norddahl. Process simulation and economical evaluation of enzymatic biodiesel production plant. *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 5266-5274.
- [90] R. Shan, L. Lu, Y. Shi, H. Yuan, J. Shi. Catalysts from renewable resources for biodiesel production. *Energy Conversi. Manag.* 178 (2018) 277-289.
- [91] Q.X. Lin, C.H. Zhang, X.H. Wang, B.G. Cheng, N. Mai, J. L. Ren. Impact of activation on properties of carbon-based solid acid catalysts for the hydrothermal conversion of xylose and hemicelluloses. *Catal. Today.* 319 (2019) 31-40.
- [92] W. Namchot, N. Panyacharay, W. Jonglertjunya, C. Sakdaronnarong. Hydrolysis of delignified sugarcane bagasse using hydrothermal technique catalyzed by carbonaceous acid catalysts. *Fuel.* 116 (2014) 608-616.
- [93] Z. Wei, C. Xu, B. Li. Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production. *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 2883–2885.
- [94] V.L. Pachapur, S.J. Sarma, S.K. Brar, Y. Le Bihan, G. Buelna, M. Verma. Surfactant mediated enhanced glycerol uptake and hydrogen production from biodiesel waste using co-culture of *Enterobacter aerogenes* and *Clostridium butyricum*. *Renew. Energy.* 95 (2016) 542–551.
- [95] S. Kaewdaeng, P. Sintuya, R. Nirunsin. Biodiesel production using calcium oxide from river snail shell ash as catalyst. *Energy Procedia.* 138 (2017) 937-942
- [96] N. Vardast, M. Haghighi, S. Dehghani. Sono-dispersion of calcium over Al-MCM-41 used as a nanocatalyst for biodiesel production from sunflower oil: Influence of ultrasound irradiation and calcium content on catalytic properties and performance. *Renew. Energy,* 132 (2019) 979-988.
- [97] B. Dou, V. Dupont, P.T. Williams, H. Chen, Y. Ding. Thermogravimetric kinetics of crude glycerol. *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 2613–2620.
- [98] D. Muhammad, W. M. Muhammad, F. Mahpara y R. Umer. Response Surface Methodology based Optimized Purification of the Residual Glycerol from Biodiesel Production Process. *Chiang Mai J. Sci.* 43 (2016) 1-13.