

Caracterización y evaluación de diferentes tipos de residuos agrícolas de Chiapas para ser utilizados como combustibles

Angel Valente de los Santos Ruiz, Minerva Gamboa Sánchez*

Universidad Politécnica de Chiapas, UPCHIAPAS, , Carretera Tuxtla Gutiérrez. - Portillo Zaragoza Km 21+500, Las Brisas, 29150. Suchiapa, Chiapas.

* Autora correspondiente (e-mail): mgamboa@upchiapas.edu.mx

Recibido 23 marzo 2023, Aceptado 23 Junio 2023

Resumen

En la actualidad hay una gran producción energética realizada por diferentes métodos de transformación siendo el petróleo y sus derivados la mejor forma de obtención de energía, sin embargo, las energías renovables se están posicionando como una fuente limpia, económica y eficiente de obtener energía, entre estas destacan la energía eólica, fotovoltaica y de la biomasa, siendo esta última el objeto de estudio del siguiente trabajo que se ha realizado con el fin de llevar a cabo diversos análisis, para determinar el potencial energético que contienen diferentes residuos de cosechas típicas del estado de Chiapas, las cuales no son tratadas y generan problemas ambientales desaprovechando su recurso energético almacenado en sus fibras, siendo el olote de maíz, cáscara de coco, cáscara de cacahuete y cascabillo de maíz; los residuos a analizar, tomando una muestra de 500 g de cada uno de los residuos, para realizar todos los análisis, como lo son: análisis elemental, termogravimétrico y poder calorífico, además de realizar un análisis matemático para conocer el porcentaje de celulosa, hemicelulosa y lignina a partir de los datos obtenidos mediante el análisis fundamental. La muestra de 500 g se pulverizó hasta llegar a un tamaño de partícula inferior a los 2 mm. Las caracterizaciones realizadas fueron análisis inmediato, análisis elemental, análisis termogravimétrico, análisis de composición de biomasa en base seca calculada por balance atómico y determinación del poder calorífico mediante una bomba isoperibólica.

Palabras claves: biomasa; residuos; cáscara de coco; olote de maíz; cascabillo de café.

Abstract

Currently there is a large energy production carried out by different transformation methods, oil and its derivatives being the best way to obtain energy, however, renewable energies are positioning themselves as a clean, economical and efficient source of energy, among these include wind, photovoltaic and biomass energy, the latter being the object of study of the following work that has been carried out in order to carry out various analyzes, to determine the energy potential contained in different typical crop residues of the state. from Chiapas, which are not treated and generate environmental problems by wasting their energy resource stored in their fibers, being corn cob, coconut shell, peanut shell and corn husk; the waste to be analyzed, taking a sample of 500 g of each one of the waste, to carry out all the analyses, such as: elemental, thermogravimetric and calorific analysis, in addition to performing a mathematical analysis to determine the percentage of cellulose, hemicellulose and lignin from the data obtained by fundamental analysis. The 500 g sample was pulverized until reaching a particle size of less than 2 mm. The characterizations carried out were immediate analysis, elemental analysis, thermogravimetric analysis, biomass composition analysis on a dry basis calculated by atomic balance and calorific value determination by means of an isoperibol pump.

Keywords: biomass; waste; coconut shell; corn cob; coffee Shell.

1. Introducción

El crecimiento de la demanda energética y los altos niveles de gases de efecto invernadero emitidos diariamente a la atmósfera, además, del decremento anual de las reservas de petróleo, previsto alcanzar 5 billones de barriles para 2050 [1]. Ha provocado, que muchos países de todo el mundo estén cambiando su enfoque hacia las fuentes renovables para la producción de energía [2].

Hasta el año 2012, la producción de energía renovable suministró un total del 16.7% del consumo final de energía [3]. Entre las fuentes de energía que aportan un porcentaje mayor se encuentran: la solar fotovoltaica, eólica, solar termoeléctrica, geotérmica y biomasa (bioetanol, biodiesel y biogás).

Tanto en México como a nivel mundial, está incrementándose el aprovechamiento de los recursos naturales, y se estima que en 2026



las fuentes de energía renovables alcanzarán un 45% de implementación para la producción de electricidad [4].

Las fuentes de energía que existen tienen un rendimiento limitado debido a su capacidad para transformar la energía eficientemente, y la disponibilidad del recurso energético es intermitente, esto trae como consecuencia que las energías renovables no puedan sustituir en su totalidad a las energías convencionales. Sin embargo, la biomasa es un recurso energético disponible en cualquier época del año y almacena la energía proveniente del sol en su estructura.

La energía de la biomasa genera el 11% de la oferta mundial de energía primaria, y se estima que alrededor de 2 mil millones de personas en el mundo dependen de la biomasa para sus necesidades energéticas. Sin embargo, la mayor parte del uso de la biomasa es de manera ineficaz, sobre todo en los países en desarrollo, lo que lleva a problemas o consecuencias adversas en la salud humana, ambiental, las condiciones del lugar de trabajo, y el bienestar social [10].

En México, el consumo promedio de leña es de 2.1kg/persona/día o 4.6 Tn/familia/año [4]. Se estima que alrededor de 28 millones de habitantes en México utilizan leña como fuente de energía para el hogar, siendo el 89% de la población rural genera calor a partir de leña, principalmente para la cocción de alimentos y como combustible para pequeñas industrias como las ladrilleras, panaderías y tortillerías entre otras [9]. La mayor parte de los usuarios de leña se concentra en los estados de Chiapas, Guanajuato, Guerrero, Hidalgo, Michoacán, Oaxaca, Puebla, Quintana Roo, Tabasco, Veracruz y Yucatán [12].

Por otro lado, en el estado de Chiapas los residuos generados a partir de las actividades agroindustriales generan anualmente entre 28 y 140 mil toneladas de residuos de plaguicidas, excretas de ganado, residuos de las cosechas y procesamiento del maíz, café, cacao, mango, plátano, palma de aceite, etc. Siendo Chiapas el estado que genera más residuos agrícolas de todo el país [13].

Mientras que se estima que la quema de biomasa produce: 40% del dióxido de carbono (CO₂), 32% del monóxido de carbono (CO), 20% de la materia particulada o partículas de materia suspendidas (PM) y 50% de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP). Éstos son emitidos al ambiente a escala mundial [8]. Las emisiones de los Gases de Efecto Invernadero (GEI) relacionados con la agricultura constituyen una importante proporción de las emisiones brutas de GEI en el estado de Chiapas. En el periodo 1990 – 2007 las emisiones de GEI en el sector agrícola (Agricultura y Ganadería) del estado de Chiapas, fueron de 3.21 a 4.7 millones de toneladas métricas de CO₂ [11].

El procesamiento de la energía contenida en los residuos a través de maneras eficientes, como son el pirólisis y la

gasificación. Estos procesos para que sean eficientes deben considerar el contenido de azufre (% S), y de nitrógeno (% N) en la biomasa, ya que estos elementos intervienen en el proceso de óxido-reducción llevado a cabo en la gasificación [18]; así como la materia prima debe estar en forma compacta y debe ser inferior a un gramo para obtener la gasificación total de la biomasa [18]. En el 2009, se publicó que el poder calorífico de los pellets, bajo un proceso de selección de diversos residuos, tiene una mayor eficiencia que la madera, al tener un poder calorífico de 20 MJ/kg, superior al de diversos residuos leñosos [22].

Diversos estudios se han llevado a cabo alrededor del mundo para determinar las propiedades energéticas que contiene la biomasa y determinar cuál proceso es más eficiente según sus propiedades, es por ello que M.K.D. Rambo, et al, en 2015, reporta un estudio realizado a distintos residuos agrícolas, el potencial que tiene la biomasa para la producción de energía: Las materias primas analizadas en ese estudio fueron: acai, café, viruta y bambú, dichas muestras se sometieron a caracterización y después se compararon con estudios realizados a otras muestras.

En ese estudio, la caracterización fisicoquímica se realizó utilizando difracción de rayos X (XRD), análisis inmediato, análisis termogravimétrico, determinación de poder calorífico, entre otros análisis para determinar cenizas, volatilidad, carbón activo, humedad y poder calorífico. Las características de los residuos aseguran que esta biomasa puede ser utilizada para gasificación y producción de combustibles líquidos, como una generación de combustibles secundarios [16].

Debido a la necesidad de determinar nuevas correlaciones, para analizar los efectos de las cenizas y de los elementos químicos contenidos en la materia prima sobre el poder calorífico, se analizó la cantidad porcentual de los elementos químicos que contiene la biomasa lignocelulosa y las reacciones químicas producidas durante la combustión, que dan lugar a la formación de monóxido y dióxido de carbono, metano e hidrogeno; y a su vez se realizó un estudio de la cantidad de ceniza desprendida durante la combustión, permitiendo determinar la eficiencia de los biocombustibles [21].

En este estudio se encontraron las siguientes fórmulas implementadas para calcular la composición de elementos químicos a través del contenido de humedad (FC), volátiles (VM) y cenizas (ASH).

$$C = 0.635FC + 0.460VM - 0.095ASH \quad Ec. 1.1$$

$$H = 0.059FC + 0.060VM + 0.010ASH \quad Ec. 1.2$$

$$O = 0.34FC + 0.469VM - 0.023ASH \quad Ec. 1.3$$

Donde, los coeficientes son: $9.2\% \leq FC \leq 32.79\%$, $57.2\% \leq VM \leq 90.6\%$, $0.1\% \leq ASH \leq 24.6\%$, $36.2\% \leq C \leq 53.1\%$, $4.7\% \leq H \leq 6.61\%$ y $31.37\% \leq O \leq 48.0\%$ en base seca. La correlación indica que los elementos contenidos de C, H y O, fueron funciones lineales del contenido y la materia volátil. Evaluando el modelo lineal

$$X = aFC + bVM + cASH \quad \text{Ec. 1.4}$$

Por análisis de regresión, donde X representa C, H y O respectivamente [21].

En los últimos años, diversos estudios han proporcionado bases para aprovechar de una manera eficiente los residuos forestales y agrícolas. James O. Titiloye et al, Reportó en 2013, a partir de una serie de análisis como: inmediato, último, composición estructural, poder calorífico, termogravimétrico (TGA) y derivado termogravimétrico (DTG). Las muestras seleccionadas fueron paja de maíz, paja de arroz, vaina de cacao, jatropa curcas y moringa oleífera.

Las muestras de biomasa utilizadas son principalmente residuos de cultivos, semillas no comestibles y las cáscaras de frutas, que quedan en su mayoría en el campo después de la cosecha. Llegando a la determinación del poder calorífico de cada muestra mediante la ecuación 2.8.

$$\begin{aligned} PCS_{seca}(\text{MJ/kg}) &= 0.3491C + 1.1783H + 0.1005S \\ &\quad - 0.1034O - 0.0151N \\ &\quad - 0.0211CE \end{aligned}$$

Ec. 1.5

Donde C, H, N, S y O son los valores del carbón, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno en base seca respectivamente. Este estudio se realizó de forma general, para dar a conocer información del potencial termoquímico de las muestras de biomasa del oeste de África, y compararlo con contenidos de humedad, así como volatilidad de otras regiones del mundo.

Otra forma de conocer el poder calorífico de la biomasa lignocelulósica es partir del contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina. Ana Álvarez Rodríguez, et al, en 2012, realizó un análisis con muestras de biomasa no leñosas, tales como: ramas de tabaco, olote de maíz, paja de maíz, paja de trigo, tallos de tabaco y cáscara de avellana; derivado del análisis se encontró la siguiente ecuación lineal mediante, la cual, se puede calcular el poder calorífico superior (PCS) conociendo la estructura de la biomasa [17].

$$PCS = 14.2193 + 0.0425L + 0.0305H - 0.0015C \quad \text{Ec. 1.6}$$

Donde L, H y C son los porcentajes de lignocelulosa, hemicelulosa y celulosa respectivamente en base seca.

La ecuación 2.9, se aproxima de mejor forma a los datos experimentales, con un error máximo del 10%. Llegando a la conclusión que el poder calorífico está relacionado con el contenido estructural, que el poder calorífico no depende de la lignina, sino de la celulosa y hemicelulosa que generan un mayor contenido de energía durante su descomposición [20].

Aunque las ecuaciones 1.4 y 1.5, en donde se obtiene el poder calorífico, a partir de los elementos químicos y la estructura de la biomasa son determinados por las propiedades fisicoquímicas, el método mediante el cual, se tiene un margen de error menor, es empleando una bomba calorimétrica, esta realiza un análisis de diferentes combustibles, determinando la energía de combustión, así como, la entalpía de formación.

La caracterización de la biomasa proporciona datos para entender, predecir y evaluar su comportamiento como combustible, si bien las condiciones que se realiza su transformación son tan importantes como las características del propio combustible [25]. La caracterización aporta además conocimiento de la mejor manera de transportar, almacenar e introducir en el equipo de conversión energética. Adicionalmente sirve de base para estimar la cantidad y composición de los productos (sólidos, líquidos y gaseosos) que se generan como consecuencia de su aprovechamiento.

2. Metodología

Los aspectos fundamentales de la biomasa, que se deben considerar para ser utilizada como combustible, se muestran en el diagrama de la fig. 2.1.

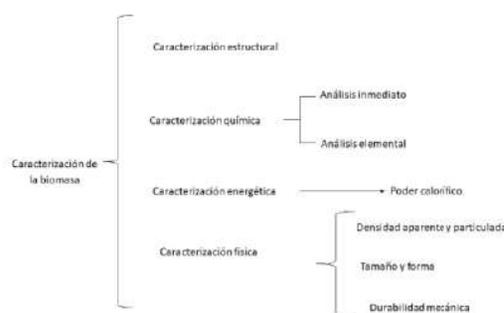


Figura 2.1. Aspectos fundamentales de la caracterización de la biomasa.

Las muestras de cada residuo elegido por su abundancia y factibilidad de aprovechamiento son recolectadas tomando en cuenta las diferentes pruebas a la que será sometida, por lo tanto, se extraen 500 g de cada materia para las diferentes pruebas y análisis, esta muestra

representativa engloba material suficiente para la obtención de datos.

2.1 Método de análisis inmediato

El método de análisis inmediato es empleado para determinar los siguientes parámetros:

- Humedad
- Volátiles
- Carbón fijo
- Cenizas

Este método hace referencia a las normas ASTM D3174-02 y la norma mexicana de agua residuales NMX-AA-034-SCFI-2001, mencionan el procedimiento para determinar cada parámetro; en el caso de la norma ASTM D3174-02.

En la realización del análisis inmediato se emplean los siguientes materiales:

- Mufla eléctrica, para determinación de cenizas con adecuada circulación de aire y con capacidad de regulación de temperatura de 900 °C a 1000 °C.
- Estufa, para determinar humedad con capacidad de regulación de 100 °C a 105 °C.
- Cápsulas de porcelanas, de 22 mm capacidad y 44 mm de diámetro.
- Balanza analítica, sensible a 0.1 g.
- Cubierta de crisol.

La determinación de los parámetros se realiza con una muestra significativa de $1 \text{ g} \pm 0.1 \text{ g}$ de materia pulverizada a un tamaño de 2 mm, por cada recipiente, en este caso se hacen tres réplicas.

Las muestras se depositan en cápsulas de porcelanas para posteriormente llevarlas a una estufa a una temperatura de 100 °C a 105 °C durante 12 horas continuas. Después se sacan del horno y se pesan nuevamente, posteriormente se llevan a la mufla durante 1 hr a una temperatura de 500 °C a 550 °C, se retira de la mufla y se vuelven a pesar los crisoles, para después volver a ingresarlos a la mufla, a una temperatura de 700 °C, esto con el fin de determinar la cantidad de material volátil que contiene, y por último después de pesar la muestra, se eleva la temperatura hasta 900 °C para que quede completamente incinerada y así determinar el carbón fijo.

2.2 Método de Análisis de contenido elemental

Los elementos orgánicos comunes, tales como C, H, N, O, entre otros; se determinaron por Espectrometría de dispersión de energía y para conocer el tipo de morfología se realizó microscopía electrónica de barrido.

2.2.1 Espectrometría de dispersión de energía (EDS)

En el análisis EDS se mide la energía de los rayos X, los electrones del haz pierden energía al interactuar con la

muestra. Posteriormente llega a la capa interna donde los electrones están unidos al núcleo con mayor fuerza, cuanto más profundamente penetra el electrón en el átomo, mayor será la cantidad de energía que pierda. Cuando un electrón acelerado interactúa con un átomo tiene que atravesar en primer lugar la capa externa donde los electrones del átomo están más débilmente enlazados, y finalmente puede llegar hasta el núcleo atómico [50].

2.2.2 Análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM)

Consiste en hacer incidir un barrido de haz de electrones sobre la muestra. La muestra (salvo que ya sea conductora) está generalmente recubierta con una capa muy fina de oro o carbón, lo que le otorga propiedades conductoras.

La técnica de preparación de las muestras se denomina "sputtering" o pulverización catódica.

Al alcanzar el haz la superficie de la muestra se generan principalmente las siguientes partículas electrones retrodispersados, electrones secundarios. Además de radiación electromagnética (rayos X) y otras partículas menos significativas. El microscopio se encuentra internamente equipado con unos detectores que captan la energía y la transforman en las siguientes imágenes y datos:

- Detector de electrones secundarios: (SEI – Secondary Electron Imagen) con los que obtenemos las imágenes de alta resolución.
- Detector de electrones retrodispersados: (BEI – Backscattered Electron Imagen). Con menor resolución de imagen, pero mayor contraste para obtener la topografía de la superficie.
- Detector de energía dispersiva: (EDS – Energy Dispersive Spectrometer) detecta los rayos X generados y permite realizar un espectro gráfico de la composición de la muestra [50].

2.3 Análisis termogravimétrico

La Termogravimetría (de manera análoga al caso de otras técnicas de análisis térmico) se define como la técnica en que se mide el peso de una muestra frente al tiempo o a la temperatura mientras se somete la muestra a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica.

El programa se mantiene a Temperatura constante (isotermo), calentamiento a velocidad constante (el más habitual junto al isotermo), enfriamiento o cualquier combinación de ellos. Lo habitual es que se produzca una pérdida de peso, pero también es posible que haya una ganancia de peso.

El equipo utilizado en Termogravimetría es una termobalanza que consta de 5 partes principales:

- Una micro balanza electrónica y su equipo de control

2. Un horno y los sensores de Temperatura, habitualmente un termopar colocado en las proximidades de la muestra, pero no en contacto con ella.

3. Un programador de Temperatura

4. Un controlador de la atmósfera (tipo de gas y caudal)

5. Dispositivo para almacenar los datos de peso y temperatura fundamentalmente.

2.4 Composición de biomasa en base seca calculada por balance atómico

El cálculo por balance atómico utiliza el modelo de componentes múltiples propuesto por [29], este fue utilizado con el fin de estimar la composición de la biomasa en términos de celulosa, hemicelulosa y lignina. Según este modelo, la descomposición de la biomasa se describe por tres reacciones paralelas, cada uno correspondiente a la descomposición de uno de los componentes celulosa, hemicelulosa o lignina [30].

$$X_{calc} = \frac{(m - m_{ash})}{(m_0 - m_{ash})} \times 100\% \quad Ec. 2.1$$

Donde m_0 es la masa inicial de la muestra, m es la masa real de la muestra y m_{ash} es la masa de las cenizas en cada muestra. La muestra real de la masa m en cualquier momento se puede describir por $m(t)$.

$$m(t) = \sum_{i=1}^3 x_i m(t) + m_{ash} \quad Ec. 2.2$$

$$X_{calc} = \sum_{i=1}^3 \frac{x_i m}{m_0 - m_{ash}} \times 100\% = \sum_{i=1}^3 X_i X_{calc} \quad Ec. 2.3$$

Donde x_i es la fracción en masa de celulosa, hemicelulosa y lignina, respectivamente. Por lo tanto, la masa de muestra normalizada total X_{calc} puede ser escrito como t variado desde 0% a 100% y se calcula a partir de la suma individual de las tasas normalizadas de pérdida de masa de la muestra dX_i/dt , correspondiendo cada una a la descomposición del componente $i =$ hemicelulosa, celulosa y Lignina.

$$\frac{dX_{calc}}{dt} = \sum_{i=1}^3 \frac{dX_i}{dt} = \frac{d \sum_{i=1}^3 x_i m}{dt m_0 - m_{ash}} \times 100\% \quad Ec. 2.4$$

$$\frac{dX_i}{dt} = -k_i(t)X_i = -k_i(t)X_i \frac{m(t)}{m_0 - m_{ash}} \times 100\% \quad Ec. 2.5$$

El coeficiente de velocidad $k_i(t)$ para cada componente i se describe con la ecuación dependiente de la temperatura tipo Arrhenius.

$$k_i(t)X_i = k_{i,0} \exp\left[\frac{-E_{(A,i)}}{RT}\right] \quad Ec. 2.6$$

Donde $E_{(A,i)}$, es la activación aparente de energía.

Grønli et al. [29] encontró las energías de activación $E_{(A,i)}$ que son adecuadas para una amplia gama de tipos de biomasa lignocelulósicas. Las diferencias en el comportamiento de descomposición de los tipos de biomasa en términos de las temperaturas de reacción y los rendimientos de los productos sólidos (char) fueron representadas por el factor pre-exponencial $k_{i,0}$. Los valores utilizados en este estudio para la estimación de la biomasa se exponen en la tabla 2.1:

Tabla 2.1. Parámetros para el mecanismo de devolatización de la celulosa, hemicelulosa y lignina.

Estructura	$E_{A,i}$ (kJ/mol)	$k_{0,i}$ (1/s)
Celulosa	236	$10^{17.43}$
Hemicelulosa	100	$10^{6.4}$
Lignina	46	$10^{0.58}$

2.5 Determinación del poder calorífico

La determinación calorimétrica de los sustratos se lleva a cabo mediante una bomba calorimétrica isoperibólica, la cual es calibrada previamente con ácido benzoico, el cual es un estándar de referencia.

Inicialmente, a la muestra previamente secada y pulverizada, se le expone a una temperatura de 105 °C, para retirar cualquier traza de humedad, por un tiempo de 12 horas aproximadamente; después que la muestra está completamente seca, se procede a empestillarse, en este caso cada una de las pastillas tiene un peso de 500 mg ± 10 mg.

Previo a la combustión se procede a pesar y medir cada uno de los componentes que intervendrán en la reacción

de combustión, como lo son el níquel y el hilo de algodón; posteriormente, a la pastilla se le añade aceite de parafina, como aditivo para que allá combustión completa. Después, la muestra es colocada dentro de un crisol de acero inoxidable previamente esterilizado y pesado, todo esto se coloca dentro de la bomba calorimétrica a la cual en el fondo se le agrega un ml de agua, se cierra y se purga a 5 atm de

presión por 5 min, después de este tiempo se le añaden 30 atm de oxígeno.

La bomba calorimétrica se sumerge en un recipiente con dos litros de agua y se espera hasta que la temperatura del agua alcance una temperatura de $22\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$, al alcanzar dicha temperatura se procede a dar ignición y se toma lectura hasta que la temperatura se estabilice, todo esto siguiendo las normas que se mencionan a continuación.

- *ASTM D2382- Heat of combustion of hydrocarbon fuels by bomb calorimeter (high-precision method).*
- *ASTM D2015- Gross calorific value of solid fuel by the adiabatic bomb calorimeter.*
- *INTA 150229C (correspondiente con ASTM D2382) calor de combustibles líquidos.*

3. Resultados

3.1 Análisis inmediato

La realización del análisis inmediato se llevó a cabo tomando muestras representativas de 1 g de olote de maíz, cáscara de cacahuate, cáscara de coco y cascabillo de café en base seca, estas muestras se llevaron a diferentes temperaturas desde los $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, con el fin de determinar cada uno de los parámetros ilustrados en la tabla 2.2.

Tabla 3.1. Análisis inmediato muestras en base seca %.

Sustratos	Humedad	Cenizas	Volátiles	Carbono fijo
Olote de Maíz	10.21	19.54	68.28	1.97
Cáscara de cacahuate	9.73	20.21	69.67	0.39
Cáscara de coco	6.86	28.98	63.15	1.01
Cascabillo de café	9.07	18.66	71.91	0.37

Como se puede observar en la tabla 3.1, la materia con mayor cantidad de humedad es el olote de maíz y la

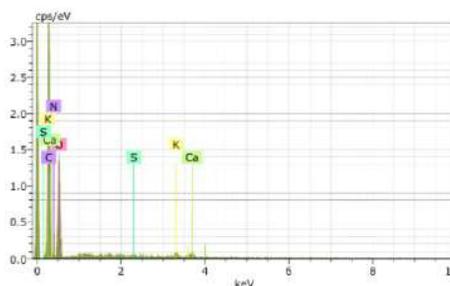
materia con menor cantidad es la cáscara de coco, contrario a lo que se ve en las cenizas donde la cáscara de coco tiene la mayor concentración de cenizas que las otras materias, en cuanto a contenido de volátiles y carbono fijo se refiere, las mayores concentraciones lo tienen la cáscara de cacahuate y el olote de maíz respectivamente.

3.2 Análisis elemental

3.2.1 Espectrometría de dispersión de energía

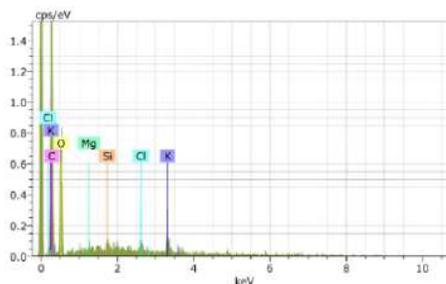
Se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca Hitachi S-5500 con un detector de energía dispersiva (EDS) acoplado al MEB para realizar el análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en la superficie de las muestras a una magnificación de 1500, una aceleración de voltaje de 1000 Volts y una emisión de corriente a 2000 nA. Dichas mediciones se llevaron a cabo en el Instituto de energías renovables de la UNAM.

En la cáscara de café se pudo observar que su composición química es: Carbono (C) 54.24 %, oxígeno (O) 41.85 %, potasio (K) 1.35 %, azufre (S) 0.18% y nitrógeno (N) 2.38 %.



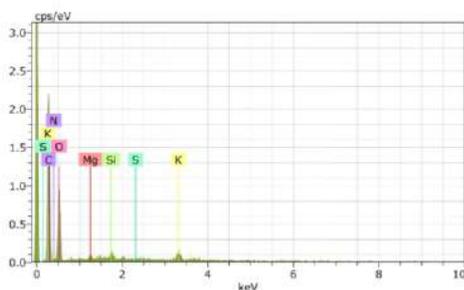
Gráfica 3.1. Espectrometría de dispersión de energía de la cáscara de café.

En el caso de la cáscara de coco la composición elemental es la siguiente: Carbono (C) 58.22%, Oxígeno (O) 35.72 %, Silicio (Si) 0.96 %, Magnesio (Mg) 0.48 %, Potasio (K) 3.04% y Cloro (Cl) 1.57 %.



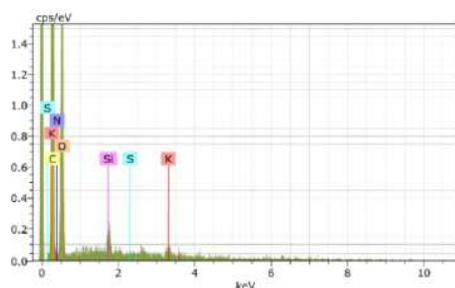
Gráfica 3.2. Espectrometría de dispersión de energía de la cáscara de coco

Por otro lado, la cáscara de cacahuate arrojó los siguientes elementos: Carbono (C) 50.82 %, Oxígeno 4(O) 1.51 %, Magnesio (Mg) 0.53 %, Potasio (K) 3.92 %, Azufre (S) 0.09 %, Nitrógeno (N) 2.08 % y Silicio (Si) 1.05 %.



Gráfica 3.3. Espectrometría de dispersión de energía de la cáscara de cacahuate

Por último, la composición elemental del olote de maíz es de la siguiente manera: Carbono (C) 49.95 %, Oxígeno (O) 46.30 %, Potasio (K) 0.64 %, Nitrógeno (N) 2.04 %, Azufre (S) 0.06 % y Silicio (Si) 1.01 %.



Gráfica 3.4. Espectrometría de dispersión de energía del olote de maíz.

Tabla 3.2. Análisis elemental de los residuos agrícolas %.

Sustratos	C	O	Mg	K	N	S	Si	Cl
Cáscara de café	54.24	41.81	-	1.35	2.38	0.18	-	-
Cáscara de coco	58.22	35.72	0.48	3.04	-	0.96	-	1.57
cáscara de cacahuate	50.82	41.51	0.53	3.92	2.08	0.09	1.05	-
Olote de maíz	49.95	46.36	-	0.64	2.04	0.06	1.01	-

A partir del análisis de espectroscopia de dispersión de energía, se lograron obtener los datos expuestos en la 4.2. Donde se puede apreciar los diferentes elementos de los que están compuestos los residuos siendo la cáscara de coco el que mayor contenido de carbón tiene con 58.82. Ahora bien, el olote de maíz muestra mayor cantidad de oxígeno respecto a los demás.

Por otro lado, también se encontraron elementos que perjudican a la reacción como lo son el nitrógeno y el azufre, en donde el material que más contenido de nitrógeno tiene es la cáscara de coco con 2.38 y la cáscara de coco contiene la mayor cantidad de azufre.

Debido a que el contenido elemental depende a las propiedades químicas del suelo, los residuos muestran peculiaridades en su composición, como la cáscara de coco que contiene 1.7 % de cloro (Cl) o en el caso de la cáscara de cacahuate y el olote de maíz que contienen silicio, estos dos elementos son raros encontrarlos en muestras orgánicas.

3.2.2 Análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las muestras de cascabillo de café, cáscara de cacahuate, cáscara de coco y olote de maíz se analizaron por microscopía electrónica de barrido (MEB). Para el análisis morfológico, las muestras se montaron sobre cinta conductora de carbón de doble cara en un portamuestra de aluminio. Posteriormente se observaron en un microscopio electrónico de barrido Hitachi a 7 kV de voltaje de aceleración, una magnificación de 1500 y una emisión de corriente a 2000 nA y un acercamiento de 100 μm, estos estudios fueron realizados en el Instituto de energías renovables de la UNAM.

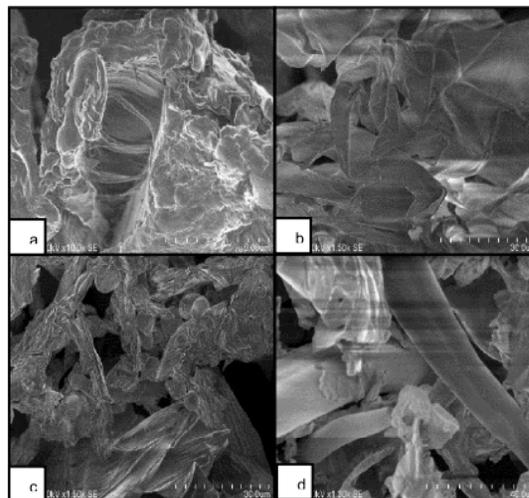


Figura 3.1. Micrografías de las muestras de a) cascabillo de café, b) cáscara de cacahuate, c) cáscara de coco y d) olote de maíz tomadas desde SEM.

En la figura 3.1. Se puede apreciar la estructura de cada una de las muestras, la cual es amorfa, dicha estructura es típica de en los residuos orgánicos debido a la

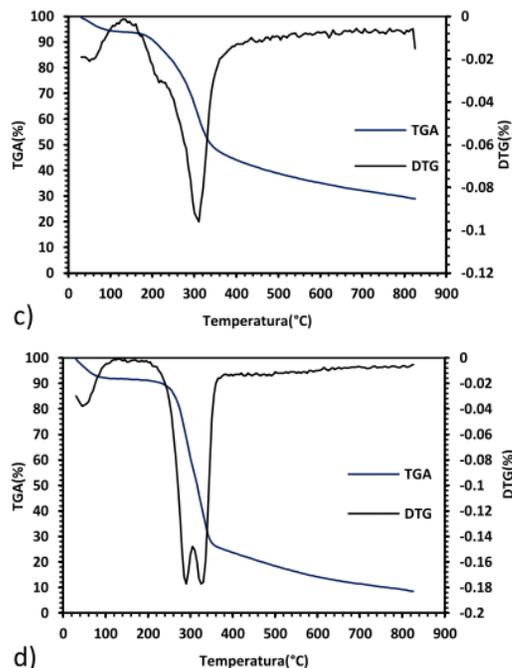
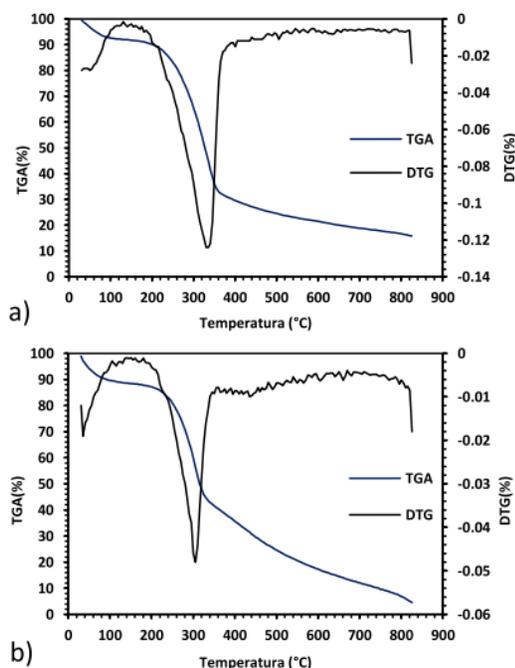
combinación de diferentes fibras que contienen diversos azúcares que forman la estructura de la biomasa lignocelulósica.

Ahora bien, en las imágenes se muestra como la estructura del cascabillo de café es más densa, a comparación del olote de maíz en donde sus fibras son más grandes y están más dispersas.

Por otro lado, la cascara de cacahuete y la cascara de coco muestran una estructura similar, aunque en el caso de la imagen b, muestra una mayor aglomeración que la imagen d. además en el análisis se puede observar que los espacios que hay entre una fibra y la otra puede ser aprovechado por el oxígeno que se suministra durante una reacción de combustión.

3.3 Análisis termogravimétrico y térmico diferencial

EL análisis termogravimétrico (TGA), constituye una vía para la caracterización térmica de los diferentes tipos de biomasa utilizados en este trabajo, este análisis se llevó a cabo en la facultad de química de la UNAM con un analizador diferencial termogravimétrico (PerkinElmer-IERCA430), con una muestra de 100 mg de cada uno de los residuos agrícolas seleccionados, fueron sometidos a temperaturas con un rango de 30 °C a 825 °C, con una tasa de calentamiento de 10 °C/min y un flujo de nitrógeno de 60 mL/min. En las siguientes gráficas se puede observar la relación entre el análisis termogravimétrico y el térmico diferencial.



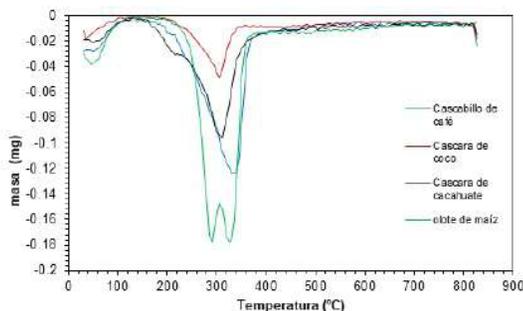
Gráfica 3.2. Análisis termogravimétrico vs térmico diferencial evaluando los siguientes residuos a) cascabillo de café, b) cáscara de coco, c) cáscara de cacahuete y d) olote de maíz.

El análisis térmico diferencial se determinó en base al cambio energético sufrido por la muestra debido al incremento de la temperatura, es decir, las muestras fueron sometidas a una elevación de temperatura de 10 °C/min, con el fin de encontrar a que temperatura los residuos liberan la energía que contienen, en los casos del cascabillo de café, cáscara de coco y cáscara de cacahuete liberan su energía después de los 300 °C, siendo el cascabillo de café el que más temperatura requiere para liberar la energía almacenada en su estructura, al necesitar 350 °C.

Gráfica 3.3. Análisis TGA del cascabillo de café, cáscara de coco, cáscara de cacahuete y olote de maíz.

Por otro lado, el olote de maíz difiere de la característica típica que mostraron los otros tres residuos, al tener dos puntos de liberación energética como se puede observar en la gráfica 4.18, estos puntos encontrados en el análisis

TGA, se debe a la materia volátil del olote de maíz, la cual, provoca que la liberación de energía no sea inmediata, así obteniendo dos puntos, uno a 290 °C y otro a 330 °C.



Gráfica 3.4. Análisis DTG del cascabillo de café, cáscara de coco, cáscara de cacahuate y olote de maíz.

Se pudo observar que los cuatro residuos muestran tres intervalos fundamentales de pérdida de masa, la zona I, que está por debajo de los 200°C, en la cual se lleva a cabo pérdida de la humedad y la emisión de CO y CO₂, así como de compuestos extraíbles, tales como aceites y resinas, En la zona II, la pérdida principal de masa se lleva a cabo entre los 200 y 350°C, en donde se descompone térmicamente la celulosa y hemicelulosa; y la zona III es a temperaturas mayores de 500°C en donde posiblemente se lleva a cabo la descomposición de la lignina.

La biomasa más conveniente por su estabilidad térmica es la cáscara de cacahuate, ya que su descomposición es menor en relación con las otras biomásas estudiadas, y muestra el poder calorífico más elevado.

3.4 Análisis de composición de biomasa en base seca calculada por balance atómico.

A partir de un análisis por balance atómico utilizando las ecuaciones 1.5 y 1.6, así como los datos de las tablas 1.1 y 2.1 se obtuvieron los resultados que se muestran en la tabla 2.2, a su vez se hizo una comparación con resultados obtenidos por el mismo método, con lo que se concluye, tomando en cuenta la cantidad de celulosa, hemicelulosa y lignina de la paja de trigo y de colza, residuos que tienen propiedades similares a los residuos que se analizaron. La cáscara de cacahuate es la materia con el mayor contenido de celulosa y el menor contenido de lignina, al contrario del cascabillo de café que cuenta con la menor cantidad de celulosa. Por otro lado, la cáscara de coco es el residuo con mayor cantidad de hemicelulosa.

Tabla 3.2. Composición de la biomasa calculada por balance atómico %.

	Celulosa	Hemicelulosa	Lignina
Paja de trigo,[28]	38	36	22
Paja de colza,[28]	36	37	24
Corteza de abeto,[28]	42	27	26
Olote de maíz	35	30	23
Cascabillo de café	30	35	25
Cáscara de cacahuate	38	31	20
Cáscara de coco	34	29	27

3.5 Análisis del poder calorífico mediante una bomba calorimétrica isoperibólica.

El poder calorífico inferior se obtuvo combustionando los residuos en una bomba calorimétrica isoperibólica previamente calibrada, obteniendo el poder calorífico de cada uno a partir de la diferencia de temperatura del agua que se coloca en el recipiente donde se le da ignición a la muestra, después utilizando la definición de calor se realizaron los cálculos donde se conoce la masa y la Q de todos los elementos inmersos en la combustión excepto la Q de las muestras analizadas, obteniendo los siguientes resultados.

Los resultados muestran que la cáscara de cacahuate tiene el poder calorífico más elevado y el cascabillo de café tiene el poder calorífico más bajo, esto se puede explicar a la poca cantidad de contenido celulósico por parte del cascabillo.

Tabla 3.3. Poder calorífico de los diferentes tipos de residuos.

Muestra	Poder calorífico (MJ/kg)
Olote de maíz	18.75
Cascabillo de café	16.51
Cáscara de cacahuate	20.18

4. Conclusión

El principal componente de los residuos agroindustriales es la lignocelulósica, la cual está constituida por tres fracciones principales: celulosa (40-60%) que está protegida por hemicelulosa (20-40%) y por lignina (10-25%) [39], por lo que nuestros resultados están dentro de los porcentajes que marca la literatura, así como los resultados de análisis elemental obtenidos son muy cercanos a los reportados.

Los cuatro residuos muestran tres intervalos fundamentales de pérdida de masa, la zona I, que está por debajo de los 200°C, en la cual se lleva a cabo pérdida de la humedad y la emisión de CO y CO₂, así como de compuestos extraíbles, tales como aceites y resinas.

En la zona II, la pérdida principal de masa se lleva a cabo entre los 200 y 350°C, en donde se descompone térmicamente la celulosa y hemicelulosa; y la zona III corresponde a temperaturas mayores de 500°C, en donde posiblemente se lleva a cabo la descomposición de la lignina.

El poder calorífico mostrado por los cuatro residuos corresponde a la cantidad de celulosa y hemicelulosa que contiene cada uno y a su vez a la cantidad de carbón y oxígeno de las muestras, sin embargo, se puede observar que en el caso del cascabillo de café el tener un elevado contenido de nitrógeno y azufre provocan que tenga un poder calorífico inferior al de los demás residuos, pero no por ello desaprovechable. Por otro lado, en el presente trabajo se expone que la relación entre la composición química de la biomasa con el poder calorífico está estrechamente relacionado mediante la ecuación 15 y 16, mediante las cuales puede ser determinado el poder calorífico de cualquier biomasa que se desee analizar.

Se puede concluir que los cuatro residuos agrícolas que fueron caracterizados en este trabajo experimental podrían ser potencialmente utilizados como combustibles sólidos, ya que muestran cada uno, valores de poder caloríficos idóneos para este fin.

5. Contribución de los autores

El siguiente trabajo se llevó a cabo con el fin de estudiar los residuos generados de la agroindustria del estado de Chiapas, con el fin de conocer su composición y poder calorífico para poder implementarlo como biocombustible sólido, además de contribuir para estudios posteriores que van desde los biocombustibles hasta la bioconstrucción debido al análisis estructural de estos.

Por otro lado, con el análisis generado se puede solucionar problemas del uso de suelo, así como, mejorar las condiciones socio-económicas de la población al poder comerciar con estos residuos, mejorando enormemente su calidad de vida.

6. Fuente de financiamiento

PROGRAMA DE BECAS DE POSGRADO CONACYT.

7. Declaración de conflictos de interés.

No se tienen conflictos de interés

8. Agradecimientos

Agradezco a dios por permitir vivir esta experiencia, a mis padres por apoyarme a seguir con mis estudios, a mis asesores la Dra. Minerva Gamboa Sánchez y el Dr. Sergio Gamboa Sánchez por guiarme en mi tesis y en todo el proceso que este llevó, a mis amigos, los cuales, me brindaron alegrías a lo largo del camino, a la Universidad Politécnica de Chiapas por adoptarme entre sus pupilos y por ultimo a sistemas de becas de posgrados de CONACYT, por otorgarme una beca con la cual solventé mis gastos.

REFERENCIAS

- [1] BAJPAI, PRATIMA, 2013, ADVANCES IN BIOETHANOL. SPRINGER, NEW DELHI, INDIA
- [2] N. SARKAR, S.K GHOSH, S. BANNERJEE, K. AIKAT, 2012, BIOETANOL PRODUCTION FROM AGRICULTURAL WASTE: AN OVERVIEW, RENEW, ENERG. 37 19-27
- [3] REN21, 2012, RENEWABLES, GLOBAL STATUS REPORT. 15-17
- [4] PROSPECTIVA DE ENERGÍA RENOVABLES 2012-2016, MÉXICO 2012, 37-40
- [5] REGAUSKAS AJ, WILLIAMS CK, DAVISON BH, BRITOVSEK G, CAIRNEY J, ECKERT CA, ET AL, 2006, THE PATH FORWARD FOR BIOFUELS AND BIOMATERIALS. SCIENCE; 311:484-9
- [6] FROMBO F, MINCIARDI R, ROBBA M, ROSSO F, SACILE R. PLANNING, 2009, WOODY BIOMASS LOGISTICS FOR ENERGY PRODUCTION: A STRATEGIC DECISION MODEL. BIOMASS BIOENERGY; 33:372-83.
- [7] ERKIAGA A. LOPEZ G, AMUTIO M, BILBAO J, OLAZAR M, 2014, INFLUENCE OF OPERATING CONDITIONS ON THE STEAM GASIFICATION OF BIOMASS IN A CONICAL SPOUTED BED REACTOR, CHEM ENG J; 237:42-54.
- [8] CCA, 2014, LA QUEMA DE RESIDUOS AGRÍCOLAS: FUENTE DE DIOXINAS, COMISIÓN PARA LA COOPERACIÓN AMBIENTAL, MONTREAL, CANADÁ, 6 PP.
- [9] UNIVERSIDAD BLAS PASCAL, "ENFERMEDADES CAUSADAS POR LA CONTAMINACIÓN DEL AIRE", CONSULTADA POR INTERNET EL 28 DE SEPTIEMBRE DE 2014. DIRECCIÓN DE INTERNET :

HTTP://WWW.UBP.EDU.AR/TODOAMBIENTE/AMB_CO
NTAIRE.PHP

ULTIMATE ANALYSIS USING AVAILABLE ELECTRO
CONCEPTS, PP. 251-258

- [10] DESSIE TAREKENG BANTELAY, NIGUS GABBIYE, DESING, MANUFACTURING AND PERFORMANCE EVALUATION OF HOUSE HOLD GASIFIER STOVE: A CASE STUDY OF ETHIOPIA, AMERICAN JOURNAL OF ENERGY ENGENEERING. VOL.2, No. 4, 2015, PP 96-102 DOI: 10.11648/J.EJEE20140204.12
- [11] GUILLERMO JIMENEZ FERRER, 2009, "SECTOR AGRÍCOLA DEL INVENTARIO ESTATAL DE GASES DE EFECTO INVERNADERO DEL ESTADO DE CHIAPAS", EL COLEGIO DE LA FRONTERA SUR (ECOSUR).
- [12] GRUPO INTERDISCIPLINARIO DE TECNOLOGÍA RURAL APROPIADA (GIRA), 2003, EL USO DE BIOMASA COMO FUENTE DE ENERGÍA EN LOS HOGARES, EFECTOS EN EL AMBIENTE Y LA SALUD, Y POSIBLES SOLUCIONES.
- [13] SAGARPA, 2011, PP. 10-70.
- [14] JUAN F. SALDARRIAGA, 2014, FAST CHARACTERIZATION OF BIOMASS FUELS BY TERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS, PP 745-751.
- [15] H.B. ADITIYA ET AL. 2015, SECOND GENERATION BIOETHANOL POTENTIAL FROM SELECTED MALAYSIA'S BIODIVERSITY BIOMASSES: A REVIEW, PP 47-59.
- [16] M.K.D. RAMBO, F.L. SCHMIDT, M.M.C. FERREIRA, 2015, ANALYSIS OF LIGNOCELLULOSIC COMPONENTS OF BIOMASS RESIDUES FOR BIOREFINERY OPPORTUNITIES, PP. 696-703.
- [17] ANA ÁLVAREZ RODRÍGUEZ, ET AL. 2012, CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE BIOMASA Y SU RELACIÓN CON EL PODER CALORÍFICO, PP. 1-12.
- [18] J. SUAREZ, 1999, EVALUACIÓN DEL PODER CALORÍFICO SUPERIOR DE EN BIOMASA, DPTO. INGENIERÍA AGRARIA, UNIVERSIDAD DE CHILE.
- [19] A. SORDI, S. SOUZA Y C. OLIVA, 2002, "POTENCIAL DE ENERGÍA PRIMARIA DE RESIDUOS-VEGETAIS NO PARAMA. 4, ENCONTRÓ DE ENERGÍA NO MEIO RURAL, CAMPINAS, AGRENER, PP.1-20.
- [20] JAMES O. TITLOYE ET AL, 2013, THERMOCHEMICAL CHARACTERISATION OF AGRICULTURAL WASTES FROM WEST AFRICA, PP. 199-203
- [21] JIANFENG SHEN, ET AL, 2009, THE PREDICTION OF ELEMENTAL COMPOSITION OF BIOMASS BASED ON PROXIMATE ANALYSIS, PP. 983-987.
- [22] S. MARTÍNEZ LORENZANA, 2009, EVALUACIÓN DE LA BIOMASA COMO RECURSO ENERGÉTICO EN CATALUÑA, UNIVERSIDAD DE GIRONA.
- [23] LUQUE R, HERRERO-DÁVILA L, CÁMPELO JM, CLARK JH, HIDALGO JM, LUNA D, 2008, ET AL. BIOFUELS; A TECHNOLOGICAL PERSPECTIVE, ENERGY EVIRON SCI 2008; 1:542-64.
- [24] HONGLIANG QIAN, ET AL, 2017, PREDICTION MODELS FOR CHEMICAL EXERGY OF BIOMAS SON DRY FROM
- [25] IMANE BOUMANCHAR, ET AL, 2016, EFFECT OF MATERIALS MIXURE ON THE HIGHER HEATING VALUE: CASE OF BIOMASS BIOCHAR AND MUNICIPAL SOLID WASTE, PP. 78-86
- [26] DUY MIOCHAEL LE, HANNE R. SORENSEN, ANNE S. MEYER, 2016, ELEMETAL ANALYSIS OF VARIOUS BIOMASS SOLID FRACTIONS IN BIOREFINERIES BY X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY, PP. 70-76.
- [27] CUI QUAN, NIGBO GAO, QINGBIN, 2016, PYROLYSIS OF BIOMASS COMPONETS IN A TGA A FIXED-BED REACTOR: THERMOCHEMICAL BEHAVIORS, KINETICS, AND PRODUCT CHARACTERIZATION, PP. 84-92.
- [28] LUISA BURHENNE, JONAS MESSEMER, THOMAS AICHER, MARIE-PIERRE LOBARIE, 2013, THE EFFECT OF THE BIOMASS COMPONETS LIGNIN, CELLULOSE AND HEMICELLULOSE ON TGA AND FIXED BED PYROLYSIS, PP. 177-184.
- [29] M.G. GRONLI, G. VARHEGYI, C. DI BLASI, 2002, THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS AND DEVOLATILIZATION KINETICS OF WOOD, INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH 41 (2002) 4201-4208.
- [30] T. DAMARTZIS, D. VAMVUKA, S. SFAKIOTAKIS, A. ZABANIOTOU, 2011, THERMAL DEGRADATION STUDIES AND KINETIC MODELING OF CARDOON (CYNARACARDUNCULUS) PYROLYSIS USING THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS (TGA), BIORESOURCE TECHNOLOGY 102 (2011) 6230-6238.
- [31] C.D. BLASI, MODELING CHEMICAL AND PHYSICAL PROCESSES OF WOOD AND BIOMASS PYROLYSIS, PROGRESS IN ENERGY AND COMBUSTION SCIENCE 34 (2008) 47-90.
- [32] C. MANDL, 2011, CHARACTERISATION OF FUEL BOUND NITROGEN IN THE GASIFICATIONPROCESS AND THE STAGED COMBUSTION OF PRODUCER GAS FROM THE UPDRAFT GASIFICATION OF SOFTWOOD PELLETS, BIOMASS AND BIOENERGY PAG. 4595-460.
- [33] RAVEENDRAM, GANESH, KHILAR. FUEL.75 1996. PAGES 987-997.
- [34] INTERNATIONAL JOURNAL OF ADVANCE RESEARCH, IJOAR .ORG VOLUME 2, ISSUE 4, APRIL 2014, ONLINE: ISSN 2320-9178.
- [35] TESIS DE ESPINOZA BAZURTO, 2017, JONATHAN RICARDO "OBTENCIÓN DE PAPEL A PARTIR DE LA CÁSCARA DE MANÍ (ARACHIS HYPOGAEA)".
- [36] W. JERZAK, Z. KALICKA, E. KAWECKA-CEBULA & M. KUŹNIA, 2016, COMPARISON OF HAZELNUT AND PEANUT SHELLS COMBUSTION IN BUBBLING FLUIDIZED-BED COMBUSTOR, ENERGY SOURCES, PART A: RECOVERY, UTILIZATION, AND ENVIRONMENTAL EFFECTS, 38:15, 2272-2281.
- [37] BRAZ C.E., CRNKOVIC P., 2014, PHYSICAL - CHEMICAL CHARACTERIZATION OF BIOMASS SAMPLES FOR

- APPLICATION IN PYROLYSIS PROCESS, CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS.
- [38] MAY 1983, VOLUME 177, ISSUE 3, PP 200–202| CITE AS DETERMINATION OF HEMICELLULOSE, CELLULOSE AND LIGNIN CONTENTS OF DIETARY FIBRE AND CRUDE FIBRE OF SEVERAL SEED HULLS. DATA COMPARISON.
- [39] BNDES (BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMIENTO ECONÓMICO E SOCIAL) (2008) BIOETANOL DE CAÑA DE AZÚCAR: ENERGÍA PARA EL DESARROLLO SOSTENIBLE, 320 P.
- [40] W.-H. CHEN, P.-C. KUO / ENERGY 35 (2010) 2580-2586.
- [41] Raveendran. Fuel Vol. 75 No. 8, pp. 987-998, 1996.
- [42] Erbec String, 2016, Journal of Environmental Chemical Engineering, Volume 4, Issue 3, September 2016, Pages 3696-3705.
- [43] T. Rout, et al., 2016, Exhaustive study of products obtained from coconut shell pyrolysis, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.02.0248>.
- [44] J. Environ. Chem. Eng, 2018, Optimal use of condensed parameters of ultimate analysis to predict the calorific value of biomass. Fuel. Volume 214, Pages 640-646.
- [45] Jhon alexander córdoba, 2013, Caracterización y valoración química del olote: degradación hidrotérmica bajo condiciones subcríticas.
- [46] GARROTE, G., FALQUÉ, E., Dominguez, H. & PARAJÓ, J. C., 2007, Autohydrolysis of agricultural residues: study of reaction byproducts. Bioresour. Technol, 98, 1951–1957.
- [47] RIVAS, B., MOLDES, A. B., Domínguez, J. M. & PARAJÓ, J. C., 2004,. Lactic acid production from corn cobs by simultaneous saccharification and fermentation: a mathematical interpretation. Enzyme Microb. Technol, 34, 627–634.
- [48] THOMPSON, N. S., 1995, Hemicellulose. In: KIRK-OTHMER (ed.) Encycl. Chem. Technol. New York: John Wiley & Sons.
- [49] M. Jeguirim, 2014, Pyrolysis kinetics and physicochemical properties of agropellets produced from spent ground coffee blended with conventional biomass.
- [50] TÉCNICAS DE ANÁLISIS QUÍMICO SUPERFICIES, 2012, servicio técnico de investigación, <https://ssyf.ua.es/es/formacion/documentos/cursos-programados/2012/especifica/tecnicas-instrumentales-en-el-analisis-de-superficie/26-noviembre-tecnicas-de-analisis-quimico-superficies.pdf>, consultado el 25-01-18.