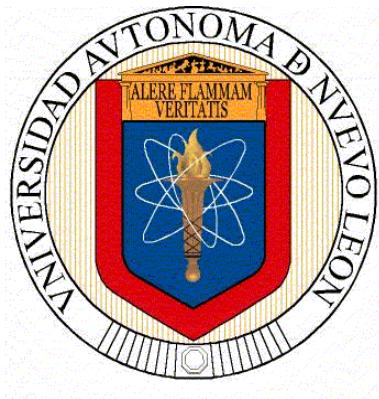


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



TESIS

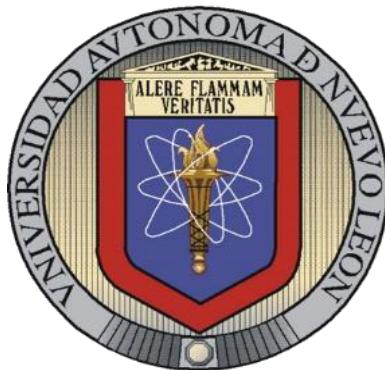
**APROVECHAMIENTO INTEGRAL DEL OLOTE DE MAÍZ
(ZEA MAYS) PARA LA PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES
Y MOLÉCULAS PLATAFORMA MEDIANTE UNA RUTA
HÍBRIDA DE CONVERSIÓN BIO-TERMOCATALÍTICA**

**QUE PRESENTA
EVELYN GUADALUPE VARGAS ÁLVAREZ**

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON
ORIENTACIÓN EN PROCESOS SUSTENTABLES**

OCTUBRE 2025

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**APROVECHAMIENTO INTEGRAL DEL OLOTE DE MAÍZ (ZEA
MAYS) PARA LA PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES
Y MOLÉCULAS PLATAFORMA MEDIANTE UNA
RUTA HÍBRIDA DE CONVERSIÓN
BIO-TERMOCATALÍTICA**

Por

EVELYN GUADALUPE VARGAS ÁLVAREZ

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS con Orientación en
Procesos Sustentables**

**Asesor de Tesis
Dra. Diana Bustos Martínez**

Octubre, 2025

**APROVECHAMIENTO INTEGRAL DEL OLOTE DE MAÍZ (*ZEA MAYS*) PARA
LA PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES Y MOLÉCULAS PLATAFORMA
MEDIANTE UNA RUTA HÍBRIDA DE CONVERSIÓN BIO-
TERMOCATALÍTICA**

Aprobación de la tesis:

Dra. Diana Bustos Martínez

Asesor de la tesis

Dr. Javier Rivera de la Rosa

Dra. Eileen Susana Carrillo Pedraza

Dr. Carlos Javier Lucio Ortiz

Dra. Dra. María Elena Cantú Cárdenas

Sub-directora de Estudios de Posgrado

RESUMEN

Evelyn Guadalupe Vargas Álvarez Fecha de graduación: Octubre 2025

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del estudio: APROVECHAMIENTO INTEGRAL DEL OLOTE DE MAÍZ (ZEA MAYS) PARA LA PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES Y MOLÉCULAS PLATAFORMA MEDIANTE UNA RUTA HÍBRIDA DE CONVERSIÓN BIO-TERMOCATALÍTICA

Número de páginas: 62

Candidato para el grado de maestro en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables

Área de estudio: Tecnología e Ingeniería de Procesos Sustentables

Propósito y método del estudio:

Llevar a cabo la combinación de las rutas de conversión de biomasas, por medio de la pirólisis rápida catalítica para la obtención de productos valorizables a partir del residuo sólido del olate de maíz, previamente fermentado con una levadura de uso comercial, comparando los productos obtenidos a partir de la pirólisis rápida del olate de maíz y su residuo fermentado. La fracción líquida fue analizada mediante GC-MS encontrando familias de ácidos, furanos, cetonas y fenoles.

Contribuciones y conclusiones:

Al analizar y comparar los resultados obtenidos de las fracciones líquidas del bioaceite de la pirólisis rápida catalítica del olate de maíz y su residuo fermentado, en este último hubo mayor abundancia de productos fenólicos además de una disminución en la familia de las cetonas y ácidos.

Firma del asesor: _____

Dra. Diana Bustos Martínez

Agradecimientos

A la **Universidad Autónoma de Nuevo León** y la **Facultad de Ciencias Químicas** por su formación académica, sus instalaciones y a su personal docente.

A la **Universidad de Málaga** y a la **Facultad de Ciencias Químicas** por abrirme las puertas de sus instalaciones durante el tiempo de mi estancia de investigación.

A la **Dra. Diana Bustos**, por todo su apoyo, observaciones, enseñanza y por permitirme realizar este trabajo bajo su dirección.

A la **Dra. Pilar Morales**, por todo el apoyo recibido, enseñanza y colaboración con este trabajo.

Al **Dr. José Rodríguez**, por todo su apoyo, compromiso y colaboración con este trabajo.

A **Maricarmen**, por toda la enseñanza, compañerismo y su ayuda profesional en este proyecto.

Al Grupo **Terma**, por su ayuda, conocimiento y buen compañerismo que me brindaron.

A mi **familia**, por su amor y apoyo incondicional recibido a lo largo de este camino.

A **Uriel**, por todo el amor, consejos, compañía y apoyo en cada momento, ayudándome siempre a seguir adelante.

A la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (**SECIHTI**), por la beca otorgada para la realización de mi estudio de maestría.

A todos los profesores y compañeros que me apoyaron de forma directa o indirecta. ¡Muchas gracias!

CONTENIDO

CAPÍTULO 1	5
1. Introducción	5
1.1 Aportación científica	7
1.2 Hipótesis	7
1.3 Objetivos y metas	7
1.3.1 Objetivo General	7
1.3.2 Objetivos específicos.....	8
1.4 Metas.....	8
CAPÍTULO 2	9
2. Antecedentes	9
2.1 Biomasa.....	9
2.2 Biomasa lignocelulósica	9
2.3 El maíz.....	11
2.3.1 Oloté de maíz	13
2.4 Proceso de conversión a partir de biomasa.....	13
2.4.1 Conversión bioquímica	14
2.4.1.1 Fermentación alcohólica	14
2.4.2 Conversión termoquímica.....	16
2.4.2.1 Pirólisis.....	16
2.4.2.2 Pirólisis de la composición lignocelulósica	18
2.4.2.3 Pirólisis catalítica.....	19
2.4.3 Conversión de biomasa lignocelulósica.....	21
CAPÍTULO 3	24
3. Metodología	24
3.1 Material.....	24
3.1.1 Preparación física de la muestra	24
3.2 Ruta bioquímica.....	24
3.2.1 Selección y cultivo del microorganismo.....	24
3.2.2 Preparación del inóculo	25

3.2.3 Fermentación del olate de maíz	25
3.2.4 Cuantificación de productos de fermentación.....	26
3.3 Caracterización de la muestra	26
3.3.1 Análisis elemental	26
3.3.2 Poder calorífico superior, HHV	26
3.3.3 Análisis proximal y termogravimétrico	27
3.4 Ruta termoquímica	27
3.4.1 Pirólisis rápida	27
3.5 Ruta bio-termocatalítica.....	28
3.5.1 Pirolisis rápida catalítica	28
3.6 Cuantificación de los productos de la pirólisis	29
3.6.1 Análisis de la fracción líquida (bio-aceite)	29
3.6.2 Análisis de la fracción gaseosa (bio-gas)	29
3.6.3 Análisis de la fracción sólida (bio-carbón)	30
3.7 Sustentabilidad del proceso.....	30
CAPÍTULO 4	30
4. Resultados	30
4.1 Ruta bioquímica.....	30
4.1.1 Cultivo y mantenimiento de <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	30
4.1.2 Fermentación alcohólica del olate de maíz	31
4.2 Caracterización del olate de maíz y el residuo del olate de maíz fermentado	33
4.2.1 Composición química del olate de maíz y el residuo del olate de maíz	33
4.2.1 Descomposición térmica del olate de maíz y el residuo del olate de maíz	34
4.3 Rendimientos de la pirólisis rápida y pirólisis rápida catalítica del olate de maíz y su residuo fermentado	36
4.4 Identificación de las especies en el aceite pirolítico.....	38
4.5 Biogás en Pirólisis rápida (PR) y Pirólisis rápida catalítica (PRC)	43
4.6 Biocarbón de la pirólisis rápida del olate de maíz y su residuo fermentado	45
4.7 Sustentabilidad del proceso de la ruta hibrida biotermocalítica	46

4.7.1 Objetivo 7: Energía asequible y no contaminante	47
4.7.2 Objetivo 12: Producción y consumo responsable.....	47
4.7.3 Objetivo 13: Acción por el clima	48
CAPÍTULO 5	49
5. Conclusiones	49
6. Perspectivas	50
7. Referencias bibliográficas	50

Lista de Figuras

Figura 1. Diagrama de proceso de la ruta híbrida bio-termocatalítica.....	7
Figura 2. Distribución del maíz nativo mexicano. Reimpresa de CONABIO [20].	
.....	12
Figura 3. Técnicas de conversión de biomasa a productos. Adaptado de Afraz 2024 [25].	14
Figura 4. Equipo de fermentación alcohólica.	26
Figura 5. Equipo de pirólisis rápida.	28
Figura 6. Cultivos en medio sólido de la cepa de <i>S. cerevisiae</i>	30
Figura 7. Curva de crecimiento de <i>S. cerevisiae</i> , n=2.....	31
Figura 8. AR (azúcares reductores) durante la fermentación del olate de maíz (color negro) y control sin levadura (color azul). Las barras rojas indican la desviación estándar, n=3.....	32
Figura 9. Concentración de etanol durante la fermentación del olate de maíz (color azul). Las barras rojas indican la desviación estándar, n=3.....	33
Figura 10. Gráficos de TGA (color negro) y DTG (color verde) donde a y b corresponden a rampas de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, c y d a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ y e y f $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ del olate de maíz (OMTN) y su residuo fermentado (ROMF).	35
Figura 11. Rendimiento de pirólisis rápida (PR) y pirólisis rápida catalítica (PRC) del olate de maíz (a) y el residuo del olate de maíz fermentado (b).	37

Figura 12. Composición molar de los gases de pirólisis rápida (PR) y pirólisis rápida catalítica (PRC) del olate de maíz (a) y el residuo del olate de maíz fermentado (b). 44

Lista de tablas

Tabla 1. Composición lignocelulósica de diferentes biomasas.....	11
Tabla 2. Cultivos agrícolas más producidos de México en el 2021 y 2023, Adaptado de FAOSTAT [9].	13
Tabla 3. Diferentes tipos de catalizadores in situ utilizados en la pirólisis de biomasa.	20
Tabla 4. Análisis proximal base seca y libre de cenizas de OMTN (olate de maíz) y ROMF (residuo del olate de maíz fermentado).	34
Tabla 5. Especies químicas identificadas y composición (%) en la pirólisis rápida (PR) del olate de maíz a diferentes temperaturas.....	38
Tabla 6. Especies químicas identificadas y composición (%) en la pirólisis rápida (PR) del residuo del olate de maíz fermentado a diferentes temperaturas.	39
Tabla 7. Especies químicas identificadas y composición (%) en la pirólisis rápida catalítica (PRC) del olate de maíz.....	42
Tabla 8. Especies químicas identificadas y composición (%) en la pirólisis rápida catalítica (PRC) del residuo del olate de maíz fermentado.	42
Tabla 9. Análisis proximal del biocarbón obtenido a diferentes temperaturas del olate de maíz (OMTN) y su residuo fermentado (OMTN-R).	45

CAPÍTULO 1

1. Introducción

En la actualidad la contaminación ambiental está influenciada por el aumento de la población y el desarrollo económico, observándose en el aumento de las actividades industriales derivando efectos perjudiciales en el ambiente, por lo que un mal manejo en sus procesos y recursos puede ocasionar en impactos ecológicos y contaminación en el agua, aire y suelo. Las industrias basadas en la agricultura generan una gran cantidad de residuos provenientes de los procesos de producción, en este sentido, es importante que los residuos sean tratados, dispuestos o en su caso aprovechados de manera adecuada.

El aprovechamiento de los residuos agroindustriales como una fuente renovable para producir energía, combustibles, calor y productos de valor agregado debido a su composición lignocelulósica; generalmente celulosa, hemicelulosa, lignina, pectina, compuestos extractivos, entre otros [1,2], lo convierte en un recurso de interés para el desarrollo de nuevas alternativas de consumo. En México, las industrias agroalimentarias de fruta (limón, pera, tomate, manzana, papaya, piña, plátano y naranja), cereales (maíz) y hortalizas (frijol, repollo, zanahoria, lechuga y papa) generan alrededor de 76 millones de toneladas de residuos al año [3].

Los residuos agroindustriales, también denominados biomasa lignocelulósica debido a que se obtienen en grandes cantidades lo convierten en una materia prima barata para la conversión a energías renovables y productos, sin embargo, ello implica una serie de mecanismos para su procesamiento; por lo que, las actuales investigaciones apuntan al desarrollo en esta área y se han enfocado en dos principales rutas para la conversión: termoquímica y bioquímica [4].

La pirólisis es un proceso termoquímico para la conversión de materia orgánica en un entorno sin oxidante a altas temperaturas, donde el principal producto de interés es el bioaceite como fuente de energía, además por su composición en productos de valor añadido, por otra parte, se obtiene el gas de síntesis (biogás)

y el carbón vegetal (biocarbón), siendo este último un material rico en carbono con diferentes aplicaciones como filtros y fertilizantes. Debido a que en la pirólisis se producen estos tres productos es posible modificarlo para favorecer la producción de cada uno, por lo que existen diferentes tipos de pirólisis como la lenta, rápida y flash. La pirólisis rápida favorece la formación de aceite por lo que su aplicación es de mayor interés, además se utiliza en tiempos de residencia de vapor cortos desde 0.5 a 10 segundos y temperaturas desde los 400 a 650°C con rendimientos de pirólisis para el bioaceite de 60 a 70 % en peso [5]. Por otra parte, la presencia de catalizadores en el proceso de pirólisis influye en el comportamiento de descomposición de la biomasa, su composición y cantidad de producto de pirólisis [6,7]. Por otro lado, la descomposición de la biomasa a través de microorganismos como hongos, levaduras y bacterias para transformar a combustibles de diferentes estados se le conoce como conversión bioquímica, siendo la fermentación uno de los métodos más utilizados. Los pasos fundamentales para la obtención de combustibles a partir del proceso biológico es la fragmentación (deslignificación) de la biomasa para extraer la celulosa y hemicelulosa, seguido de una despolimerización para obtener los azúcares y transformarlos a etanol a partir de una fermentación [4]. Como alternativa a las rutas más utilizadas, la combinación de la ruta bioquímica y termoquímica abre una nueva puerta para una ruta de procesos híbridos que podrían proporcionar una alta conversión para productos deseados [8].

Dentro del proceso de las agroindustrias del maíz se genera el “olote” como residuo. En México, el cultivo de maíz ocupa el segundo lugar en producción anual con 27.5 millones de toneladas de producción [9], por lo que, es importante desarrollar alternativas para su utilización del residuo como fuente de energía.

La presente investigación, tiene como objetivo llevar a cabo la combinación de las rutas de conversión de biomasas, por medio de la pirólisis rápida catalítica para la obtención de productos valorizables a partir del residuo sólido del olate de maíz, previamente fermentado con una levadura de uso comercial para la obtención de biocombustibles, comparando los productos obtenidos a partir de la

pirólisis rápida del olate de maíz y su residuo fermentado (Figura 1). De esta forma, contribuir a los estudios de residuos de composición lignocelulósica combinando las dos principales rutas de conversión; termoquímica y bioquímica.

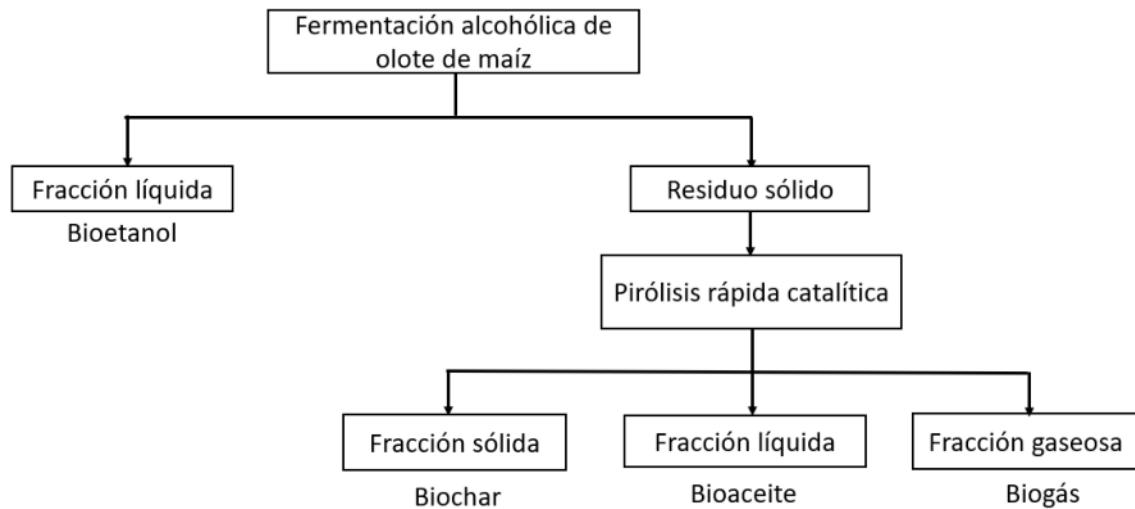


Figura 1. Diagrama de proceso de la ruta híbrida bio-termocatalítica.

1.1 Aportación científica

Desarrollo de conocimiento relacionado con la combinación de rutas de conversión a biocombustibles y moléculas plataforma para el aprovechamiento integral de biomasa agroindustrial y la sustentabilidad inherente al proceso.

1.2 Hipótesis

La ruta híbrida bio-termocatalítica utilizada en el aprovechamiento del olate de maíz es una metodología de conversión sustentable para producir biocombustibles y moléculas plataforma.

1.3 Objetivos y metas

1.3.1 Objetivo General

Utilizar la ruta híbrida bio-termocatalítica, para producir biocombustibles y moléculas plataforma, que favorezcan la sustentabilidad, el aprovechamiento y la valorización integral del olate de maíz.

1.3.2 Objetivos específicos

- Realizar los análisis elemental, proximal del olate de maíz (*Zea mays*) y después de realizar su fermentación alcohólica.
- Caracterización de la levadura *S. cerevisiae* para fermentar el olate de maíz en estado líquido.
- Utilizar la fermentación alcohólica para producir etanol a partir del residuo industrial del maíz (*Zea mays*).
- Establecer las condiciones de operación para la pirólisis de olate de maíz y el residuo sólido de su fermentación utilizando termogravimetría.
- Utilizar pirólisis rápida catalítica para producir biocombustibles y moléculas plataforma a partir del olate de maíz (*Zea mays*) y de su residuo fermentado.
- Comparar la distribución de productos de las rutas de conversión estudiadas.
- Relación con los objetivos de Desarrollo Sostenible de la ruta de conversión biotermocatalítica.

1.4 Metas

- Comparar los rendimientos obtenidos de las fracciones de la pirólisis rápida y la pirólisis rápida catalítica del olate de maíz y de su residuo fermentado.
- Difundir los resultados del presente proyecto en un congreso científico.
- Generar información sobre la composición de la biomasa utilizada y productos obtenidos.
- Obtener el título de maestría en ciencias con orientación en procesos sustentables.

CAPÍTULO 2

2. Antecedentes

2.1 Biomasa

La biomasa se define como la materia orgánica utilizada como fuente energética, la cual comprende un conjunto de materias orgánicas caracterizadas por su heterogeneidad, desde su origen, así como su naturaleza. Por otra parte, en el contexto energético, la biomasa puede considerarse como la materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, utilizable como fuente de energía. Estos recursos biomásicos pueden agruparse de forma general en agrícolas y forestales, también se considera biomasa la materia orgánica de las aguas residuales y los lodos de depuradora, así como la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos, y otros residuos derivados de las industrias. La valoración de la biomasa puede hacerse a través de cuatro procesos básicos mediante los que puede transformarse en calor y electricidad: combustión, digestión anaerobia, gasificación y pirólisis [10].

Dentro de la biomasa se encuentran los residuos agroindustriales, compuestos principalmente de material lignocelulósico. Los residuos lignocelulósicos agroindustriales, son definidos como aquellos residuos o subproductos de cultivos cosechados y que posteriormente han pasado por un proceso de modificación o procesamiento en industrias conserveras [1].

2.2 Biomasa lignocelulósica

El material lignocelulósico es la fuente de biomasa más abundante en la Tierra que supera los 200 mil millones de toneladas anuales, este material está compuesto principalmente por tres tipos diferentes de polímeros, celulosa, hemicelulosa y lignina [11,12] que son parte de la pared celular de las plantas, conformando una estructura fuerte y compleja [10].

La celulosa es un polímero de D-glucosa unido por enlaces β -1,4 glucosídicos con la fórmula $(C_6H_{10}O_5)_n$, entre 500 y 14,000 unidades monoméricas de D-glucosa, un anillo de seis carbonos conocido como piranosa. Los tres grupos

hidroxilo de cada anillo de piranosa interactúan entre sí formando enlaces hidrógeno intra e intermoleculares que confieren a la celulosa una estructura cristalina y sus propiedades únicas de resistencia mecánica y estabilidad química [13]; la celulosa a su vez es el compuesto más abundante de los vegetales (alrededor del 40-60 %) de las paredes celulares de las plantas con la cadena polimérica de D-glucopiranosa [1].

Mientras que la hemicelulosa es un polímero complejo y heterogéneo que contiene aproximadamente entre 500 a 3000 unidades de azúcar, posee polímeros de pentosas, sobre todo D-xilosa con enlaces β -1,4 de xilosa, además de contener cadenas laterales de arabinosa y hexosas (galactosa, glucosa y manosa), siendo un heteropolímero lineal y ramificado compuesto de azúcares C5 (xilosa y arabinosa), C6 (manosa, galactosa y glucosa) y fracciones de ácido urónico. En la biomasa de madera dura, el xilano (35 %) es el componente principal de la hemicelulosa, mientras que el glucomanano (28 %) se encuentra en la biomasa de madera blanda [1]. Mientras que la celulosa tiene una estructura cristalina resistente a la hidrólisis, la hemicelulosa es amorfa, con poca resistencia física. Se hidroliza fácilmente con ácidos o bases diluidos, así como con enzimas de hemicelulosa [13]. Finalmente, la lignina es una parte inevitable de la pared celular de la planta, especialmente en la corteza y la madera, siendo un polímero altamente ramificado por grupos fenil-propano (coumaril, coniferil y sinapil alcohol), estas unidades están unidas entre sí por enlaces alcano y éter, lo que dificulta la degradación de la lignina haciendo complicada su degradación. Además, es un polímero de cadena larga ramificado compuesto por tres tipos de monómeros, como principalmente el polímero tridimensional de 4-propenil fenol, 4-propenil-2-metoxifenol y 4-propenil-2,5-dimetoxil fenol [1].

En la Tabla 1 se muestra la composición química de diferentes biomasas lignocelulósicas, como en la investigación realizada por Zubiolo *et al.* [14], donde reportaron una concentración de celulosa, hemicelulosa y lignina del otoño de maíz de 26, 21 y 35.5% respectivamente, por otra parte, Chi *et al.* [15] reportaron una composición de 31.1% celulosa, 37% de hemicelulosa y 15% de lignina para

el rastrojo de maíz. La composición lignocelulósica varía de acuerdo a sus diferentes propiedades químicas, físicas, etc., por lo que ofrece diversos usos para su conversión a energía y materiales.

Tabla 1. Composición lignocelulósica de diferentes biomasas.

Biomasa	Celulosa (wt%)	Hemicelulosa (wt%)	Lignina (wt%)	Fuente
Oloote de maíz	26.0	31.0	35.0	[14]
Rastrojo de maíz	31.0	37.0	15.0	[15]
Bagazo de caña	32.7	21.3	15.3	[16]
Cáscara de soya	52.3	18.5	3.7	[17]

2.3 El maíz

El maíz (*Zea mays* ssp. *mays*) pertenece a la familia botánica Poaceae o Gramineae. Su origen se remonta a la domesticación realizada por las civilizaciones antiguas de Mesoamérica, quienes lo desarrollaron a partir de los teocintles, gramíneas silvestres similares al maíz que crecen de forma natural en México y partes de Centroamérica. Este proceso de domesticación comenzó hace 10,000 años aproximadamente, estrechamente vinculado con la aparición y el desarrollo autónomo de la agricultura en Mesoamérica, y sigue en curso gracias a las prácticas de manejo, siembra y selección de maíces nativos o criollos que realizan cada año las familias campesinas. Además, este proceso continúa en zonas donde el maíz cultivado sigue interactuando con sus parientes silvestres, los teocintles. México es reconocido como el lugar de origen del maíz, y se considera que en su territorio se encuentra la mayor diversidad genética de esta planta a nivel mundial [18].

En México, existen 64 razas de maíz, de las cuales 59 se consideran nativas. Estas razas se han agrupado en 7 complejos raciales: Cónico, Sierra de Chihuahua, Ocho Hileras, Chapalote, Tropicales precoces, Dentados tropicales y Maduración tardía (Figura 2). Cada una se nombra a partir de distintas características fenotípicas, tipo de grano, por el lugar o región donde inicialmente

fueron colectadas o son relevantes o por el nombre con que son conocidas por los grupos indígenas o mestizos que las cultivan [19].

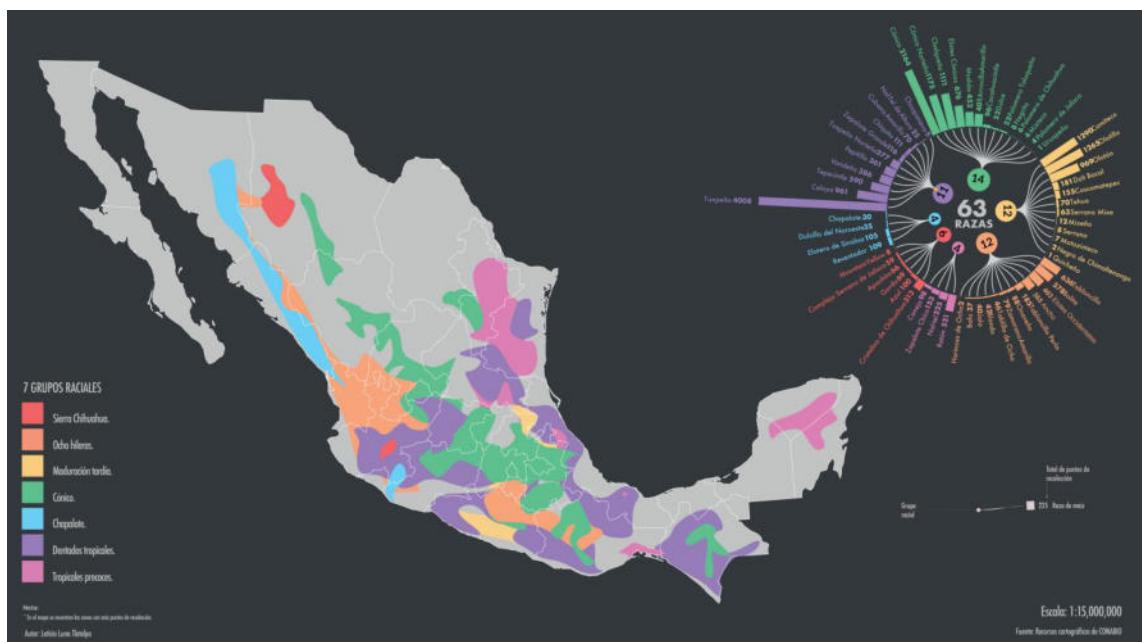


Figura 2. Distribución del maíz nativo mexicano. Reimpresa de CONABIO [20].

México posee una gran diversidad genética de maíz, resultado del trabajo de generaciones de campesinos que han adaptado y conservado variedades nativas. Esta riqueza está en riesgo por la pérdida acelerada de estas variedades. Aunque organismos internacionales consideran seguros los alimentos transgénicos, México ha adoptado una postura restrictiva hacia el maíz genéticamente modificado. Esto se reflejó en decretos presidenciales de 2020 y 2023, y en una reforma constitucional en 2025 que prohíbe su cultivo para proteger la salud y el patrimonio biocultural [21].

Esta política ha generado tensiones comerciales con Estados Unidos y Canadá, principales defensores del maíz transgénico. En 2023, se inició un proceso de solución de controversias bajo el T-MEC. En 2024, el panel determinó que México violó sus compromisos comerciales al imponer restricciones no fundamentadas científicamente [22,23].

2.3.1 Olete de maíz

El maíz (*Zea mays*) se encuentra en el segundo lugar de cultivos agrícolas producidos con mayor demanda en México, teniendo una producción anual de 27.5 millones de toneladas, siendo el primer lugar la producción de caña de azúcar con 55 millones de toneladas como se observa en la Tabla 2 en el año 2023, que comparado con el año 2021 este aumento 0.16 %.

Tabla 2. Cultivos agrícolas más producidos de México en el 2021 y 2023, Adaptado de FAOSTAT [9].

Producto	Cantidad (ton) 2021	Cantidad (ton) 2023
Azúcar, caña	55,485,309	55,977,193
Maíz	27,503,478	27,549,918
Naranjas	4,595,129	4,942,659
Sorgo	4,370,064	4,815,931
Tomates, frescos	4,149,241	4,394,807

El olete de maíz es uno de los residuos de la producción de grano de maíz. Se estima que por cada tonelada de maíz se obtienen 170 kg de olete de maíz [24]; por lo que se calcula que en México se producen aproximadamente 4 millones de toneladas al año de olete. Este residuo debido a su composición rica en hemicelulosa y celulosa puede ser aprovechado mediante procesos de conversión a productos valorizables y biocombustibles.

2.4 Proceso de conversión a partir de biomasa

La biomasa no se puede manipular, almacenar o transportar fácilmente lo cual genera un gran interés para la conversión de biomasa sólida en combustibles líquidos y gaseosos, que son más densos en energía y se pueden manejar y almacenar con mayor facilidad. Esta conversión se puede lograr a través de diferentes rutas, entre ellas se encuentran las principales: conversión bioquímica y conversión termoquímica [6]. En la Figura 3 se presenta un esquema general de diversas técnicas de conversión de biomasa. Los siguientes procesos se utilizan habitualmente para obtener energía de la biomasa.

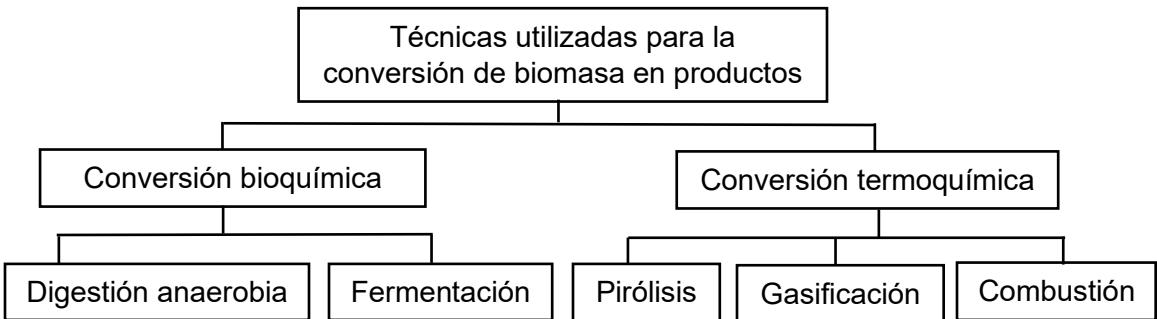


Figura 3. Técnicas de conversión de biomasa a productos. Adaptado de Afraz 2024 [25].

2.4.1 Conversión bioquímica

En la conversión bioquímica, las moléculas de biomasa se descomponen en moléculas más pequeñas a través de bacterias o enzimas. Este proceso es mucho más lento que el proceso de conversión termoquímica, pero no requiere mucha energía externa. Los tres principales procesos de conversión bioquímica son: la digestión (anaeróbica y aeróbica), hidrólisis enzimática o ácida y la fermentación. En la fermentación, parte de la biomasa se convierte en azúcares utilizando ácidos o enzimas, posteriormente, el azúcar se convierte en bioetanol u otros productos químicos con la ayuda del microrganismo, a diferencia de la digestión anaeróbica, el producto de la fermentación es líquido. La lignina no se convierte y se deja para la combustión o puede utilizarse para la conversión termoquímica en productos químicos [6,25,26].

2.4.1.1 Fermentación alcohólica

La fermentación alcohólica es el proceso donde se utilizan microorganismos específicos para la conversión de los monómeros de azúcar, obtenidos en el pretratamiento, a bioetanol. En ciertos tejidos vegetales, así como en algunos invertebrados, protistas y microorganismos como la levadura de la cerveza, el piruvato se transforma en etanol y CO₂ en condiciones de anaerobiosis o hipoxia [27]. Existen diferentes maneras actuales de fermentación para la producción de bioetanol a partir de biomasa lignocelulósica, entre las que se encuentran: hidrólisis y fermentación separadas (SHF) y sacarificación y fermentación

simultáneas (SSF). En la sacarificación y fermentación separadas (SHF) la biomasa pretratada se hidroliza, por medio químico y/o enzimático, en un reactor y, posteriormente, se realiza la fermentación, en otro reactor; por lo que la hidrólisis y la fermentación se realizan de forma separada. Donde cada paso se optimiza por separado para lograr el máximo de azúcares y su conversión a bioetanol por microrganismos fermentativos. Mientras que en la sacarificación y fermentación simultaneas (SSF), la hidrólisis y fermentación se llevan en un solo reactor; sin embargo, el proceso de hidrólisis enzimática no es activa a las mismas condiciones que la fermentación, existiendo una diferencia de temperatura y pH, por lo que es importante encontrar las condiciones óptimas de operación, donde el proceso se realice de la manera más efectiva tanto para la fermentación como para la hidrólisis enzimática. Sin embargo, el alto costo de producción, la baja productividad y el alto riesgo de contaminación son algunos de los principales inconvenientes asociados con la SHF, por lo que se utilizan otros procesos de integración (como SSF) para la producción comercial de bioetanol [27].

Por otra parte, la acumulación de glucosa durante SSF inhibe la hidrólisis enzimática, por lo que la fermentación se realiza simultáneamente en un solo reactor a 35-37°C. En SSF, la fermentación hexosa es llevada a cabo por microorganismos de C6-fermentación. A la vez de que los procesos SSF es menos propenso a la contaminación y permite la rápida conversión de azúcares en bioetanol. Sin embargo, la optimización de las condiciones del proceso tanto para la hidrólisis enzimática como para la fermentación es un desafío [28].

Las levaduras y bacterias causantes de la fermentación alcohólica son microorganismos muy habituales en las frutas y cereales y contribuyen en gran medida al sabor de los productos fermentados. Un ejemplo es la especie de levadura *Saccharomyces cerevisiae*, que es una de las más usada y con mayor frecuencia a nivel industrial. Una de las principales características de estos microorganismos es que viven en ambientes completamente carentes de oxígeno

durante la reacción química. El vino, la cerveza, la sidra, la chicha (maíz), la boza o el masato (yuca o piña) son el resultado de la fermentación alcohólica [29].

2.4.2 Conversión termoquímica

En la conversión termoquímica, toda la biomasa se convierte en gases, que luego se sintetizan en los productos químicos deseados o se utilizan directamente. La producción de energía térmica es el principal objetivo de esta ruta de conversión que tiene cinco vías amplias: combustión, carbonización/torrefacción, gasificación, licuefacción y pirólisis [6,30], siendo ésta última en la que se enfocó este trabajo.

2.4.2.1 Pirólisis

La técnica de pirólisis depende principalmente de dos factores: la velocidad de calentamiento y el tiempo de residencia. En función de estos dos factores, la pirólisis puede clasificarse de manera rápida, lenta y flash [25]. En la pirólisis de la biomasa surgen diferentes complejidades debido a la variación en las condiciones del procesamiento térmico y el diseño del reactor, lo que da lugar a diferentes velocidades y mecanismos de reacción. La pirólisis implica un calentamiento rápido en ausencia total de oxígeno, excepto en los casos en que se permite la combustión parcial para proporcionar la energía térmica necesaria para este proceso. Este proceso descompone térmicamente la biomasa en gas, líquido y sólido calentando la biomasa por encima de 300-400 °C, originando que las grandes moléculas de hidrocarburos de biomasa se descompongan en moléculas más pequeñas [30].

En el proceso de pirólisis rápida se produce principalmente combustible líquido, conocido como bioaceite, debido a que la biomasa se calienta tan rápidamente que alcanza la temperatura máxima antes de su descomposición, mientras que la pirólisis lenta produce poco gas y mayor contenido de carbón sólido (uno de los combustibles más antiguos, utilizado para la calefacción y la extracción de metales antes de la cubierta del carbón), por lo que, la pirólisis es prometedora para la conversión de la biomasa residual en combustibles líquidos útiles [30,31].

Entre los productos finales anteriormente mencionados, el biocarbón es un compuesto de carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, azufre y cenizas, y para su producción, además de la temperatura, influye también: la materia prima (siendo preferible la biomasa con un bajo contenido de humedad), velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia, tamaño de las partículas, efecto de los catalizadores, la presión, el pH inicial, entre otros [30], por otra parte, el producto gaseoso (biogás) se obtiene de la extracción del bioaceite del condensador, conformado por monóxido y dióxido de carbono, hidrógeno y metano, siendo un proceso altamente endotérmico, por lo que requiere de altas temperaturas [30]. La biomasa que favorece la producción de biogás incluye materiales orgánicos como madera, residuos agrícolas, cáscaras de nueces y residuos de cultivos [32]. Y finalmente el bioaceite, que es una mezcla de compuestos obtenidos tras la condensación de vapores producidos durante el proceso de pirólisis, principalmente de hidrocarburos complejos y compuestos químicos como fenol, guayacol, ácido acético y alcohol furfurílico de importancia en la industria química y farmacéutica y utilizados como precursor para la síntesis de otros compuestos. Generalmente se le atribuyen un 40-50% de poder relativo a los hidrocarburos combustibles comunes, por lo que se le considera un sustituto viable para los mismos, siendo la motivación principal de la pirólisis como combustible [30].

Estudios como el realizado por Stegen y Kaparaju [33] llevaron a cabo la pirólisis asistida del bagazo de caña de azúcar a diferentes temperaturas (450, 500 y 550°C) durante un tiempo de residencia de 20 minutos, encontrando que las condiciones óptimas para obtener mayor rendimiento de bioaceite fue a 550°C además de obtener un aumento en el poder calórico del 11% (25.54 MJ/kg) con respecto a las demás temperaturas. Por lo anterior, de acuerdo a las circunstancias de trabajo, existe una enorme diversidad de procesos de pirólisis que pueden llevarse a cabo en función de los parámetros operativos, como la pirólisis lenta, la pirólisis rápida, la pirólisis flash, la pirólisis catalítica, etc. [25], además de la variabilidad en cuanto a la composición química de la biomasa serán factores que afecten la distribución de los productos en una pirólisis.

2.4.2.2 Pirólisis de la composición lignocelulósica

El material o biomasa lignocelulósica se compone de tres componentes principales (celulosa, hemicelulosa y lignina), además de una pequeña composición de extractivos y cenizas [34]. Para entender el mecanismo de pirólisis que presenta la biomasa lignocelulósica, existen varios estudios donde se han enfocado en entender los comportamientos de pirólisis de la celulosa, la hemicelulosa y la lignina, el cual se describe a continuación.

La hemicelulosa es un heteropolisacárido con una estructura amorfía y ramificada, compuesto de monosacáridos tales como: glucosa, xilosa, arabinosa y manosa. La hemicelulosa es inestable y fácilmente degradada por ácidos y bases, lo cual dificulta su extracción de la biomasa, es por ello que el xilano, componente principal de la hemicelulosa, se usa como representativo para el estudio de pirólisis de hemicelulosa. Se piroliza fácilmente, aproximadamente un 70% en peso de la hemicelulosa a una temperatura entre los 180 y 350 °C. Entre los productos obtenidos se encuentran principalmente ácidos, furanos, cetonas, aldehídos y azúcares anhidros [35].

La celulosa es un polisacárido de la glucosa y posee un alto grado de polimerización y cristalinidad comparado a la hemicelulosa. Se compone de cadenas repetidas de glucosa unidas por enlaces β -glicosídicos, estos enlaces le otorgan una mayor capacidad de formar cristales. Dados sus enlaces β -glicosídicos, la celulosa tiene una tendencia a crear más enlaces de hidrógeno en su estructura, por ello se descompone a una temperatura más alta en un rango de 302.9 y 387.8 °C [35]. Se ha descubierto que la pirólisis de celulosa produce principalmente sacáridos deshidratados, furanos como el furfural (FF) y el 5-hidrometilfurfural (HMF) y moléculas pequeñas formadas mediante reacciones competitivas [34].

La lignina es un biopolímero fenilo compuesto de tres unidades básicas, p-hidroxifenilo, guayacilo, y syringl, el cual produce principalmente alcoholes, acéticos y fenoles derivados durante la pirólisis. Su descomposición primaria ocurre entre un amplio rango de temperaturas, desde 200 hasta 800°C, y su tasa

de reacción es la más baja a diferencia de los demás componentes, dadas las estructuras más complejas y térmicamente estables de la lignina. Debido a los múltiples grupos funcionales estables de la lignina, con diferentes estabilidades térmicas, esta se descompone lentamente [34,35].

2.4.2.3 Pirólisis catalítica

La pirólisis catalítica es un proceso termoquímico en el cual materiales orgánicos son descompuestos en ausencia de oxígeno mediante la acción de un catalizador, con el fin de mejorar la selectividad y eficiencia de la conversión hacia productos de valor agregado [36]. La aplicación de la pirólisis catalítica ha demostrado potencial para convertir compuestos oxigenados en mezclas de bioaceite y, en consecuencia, mejorar la calidad de éste [37]. La utilización de un catalizador en un proceso de pirólisis se ha hecho para mejorar la calidad del bioaceite, además, este proceso puede llevarse a cabo de manera ex situ e in situ, según el modo en que el vapor pirolítico entra en contacto con el catalizador; en la primera la reacción ocurre en un reactor independiente y la segunda consiste en mezclar el catalizador con la biomasa directamente en el reactor de pirólisis [37].

Este proceso es de gran interés en la valorización de residuos industriales, plásticos y biomasa, ya que facilita la obtención de hidrocarburos líquidos (bioaceites, combustibles y precursores químicos), gases combustibles (hidrógeno, metano y otros hidrocarburos ligeros) y residuos carbonosos con posibles aplicaciones en materiales avanzados [38]. Los catalizadores empleados pueden ser zeolitas, óxidos metálicos o compuestos alcalinos, cuya función es promover la ruptura de enlaces específicos, minimizar la formación de coque y mejorar la calidad de los productos obtenidos. En la Tabla 3 se muestran algunos efectos de catalizadores utilizados en procesos de pirólisis de biomasa.

Tabla 3. Diferentes tipos de catalizadores in situ utilizados en la pirólisis de biomasa.

Catalizador	Efecto en uso para pirólisis	Productos favorecidos	Equipo	Año	Ref.
Zeolitas	Mejora la producción de hidrocarburos aromáticos y líquidos.	Hidrocarburos ligeros, benceno, tolueno. Desoxigenación del bioaceite pirólítico.	Reactor de lecho fijo de 0.5 plg. de diámetro a 600°C.	2020	[39]
Zeolitas H-beta y H-USY con Alúmina (Al_2O_3)	Reduce la formación de coque y mejora la estabilidad térmica.	Bioaceites con menor contenido de oxígeno.	Reactor de lecho fijo a 500°C.	2018	[40]
Óxidos metálicos (Fe_2O_3 , TiO_2 , CeO_2)	Favorecen la desoxigenación y reducen la acidez del bioaceite.	Hidrocarburos, gases combustibles.	Reactor lecho fijo a 600°C.	2024	[41]
Carbonatos alcalinos (CaO , MgO , Na_2CO_3)	Favorecen la eliminación de oxígeno en forma de CO_2 y CO, reduciendo la acidez del bioaceite.	Biocombustibles con menor contenido de oxígeno.	Reactor de lecho fijo a 600 °C.	2019	[42]
Sílice (SiO_2)	Actúa como soporte para otros catalizadores y mejora la distribución térmica.	Mejora la estabilidad del proceso, evita degradación térmica excesiva.	Reactor de lecho fijo a 600°C.	2020	[43]

Los catalizadores de zeolitas poseen un buen rendimiento catalítico como en la industria petroquímica debido a su fuerte acidez, además de tener propiedades de altas áreas superficiales específicas y capacidad de adsorción que permite a las moléculas de pirólisis de biomasa entrar en ellos para llevar a cabo las reacciones, propiedades que mejoran la calidad del bioaceite como en desoxigenación del mismo [39].

2.4.3 Conversión de biomasa lignocelulósica

La biomasa constituye a toda la materia orgánica. Una de las fuentes donde proviene es de cultivos como la caña de azúcar y maíz, por otro lado, otras fuentes de biomasa son las obtenidas a partir de los residuos, no alimentarios, provenientes de sectores agroindustriales, industriales, forestales y herbáceos; como el bagazo de caña de azúcar, rastrojo de maíz, papel, entre otros [4], a este tipo de residuos se les denomina como residuos lignocelulósicos o biomasa lignocelulósica. Dada la cantidad de producción de biomasa lignocelulósica en la Tierra el uso de esta fuente de biomasa como materia prima para obtención de productos valorizables es de sumo interés [12].

Algunos de los productos de interés son las denominadas moléculas plataforma que son compuestos químicos intermedios obtenidos a partir de la biomasa, residuos industriales o procesos termoquímicos, que pueden ser transformados en una amplia gama de productos de valor agregado, como biocombustibles, bioplásticos, solventes y productos químicos industriales, algunos de ellas pertenecen a la variedad de compuesto que se componen el aceite pirolítico como el furfural que a través de diferentes procesos se derivan resinas, solventes [44]. La conversión de residuos lignocelulósicos a diferentes productos valorizables como la obtención de biogás, pectina, ácido acético, biomateriales, aceites esenciales, la generación de energía renovable, uso en alimentación animal, compostaje, biocombustibles, biofertilizantes, entre otras finalidades [45,46] implica mecanismos de trayectoria de reacción complejos, por lo que, las iniciativas actuales de investigación y desarrollo en áreas de conversión están enfocadas en la mejora de los procesos.

Klass *et al.* [47] realizaron un estudio para optimizar las propiedades físicas y químicas del bioaceite a partir del otoño de maíz, mediante un pretratamiento con torrefacción evaluado a diferentes temperaturas (240, 260, 280 y 300°C) seguido de la pirólisis en un reactor de lecho fluidizado continuo a temperaturas de 400, 450, 500 y 550°C, los autores encontraron que el uso previo como tratamiento de torrefacción tenía el efecto de reducir la viscosidad dentro del bioaceite, logrando

un rendimiento máximo de bioaceite del 51.7% cuando las temperaturas óptimas del tratamiento de torrefacción son a 260°C y la pirólisis a 450°C.

Dewajani *et al.* [48] llevaron a cabo el proceso de pirólisis catalítica utilizando zeolita natural a partir de la biomasa del bagazo de caña de azúcar analizando el efecto de la temperatura sobre el rendimiento de los productos generados. El proceso se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo a diferentes temperaturas, encontrando que los mejores resultados se obtuvieron con un porcentaje de catalizador del 6% y una temperatura de pirólisis de 500°C, dando un rendimiento mayor de bioaceite del 29.54%. El catalizador de zeolita al 6% puede descomponer la lignocelulósica que se encuentra en el bagazo en 32 compuestos, dentro de los cuales los más dominantes en bio-aceite fueron el 2-propanona, 1-hidroxi, 1-propanol, ácido acético, 2- furancarboxaldehído y fenol.

Toro- Trochez *et al.* [49] llevaron a cabo la pirólisis rápida y la pirólisis rápida catalítica con zeolita HZSM-5 utilizando cáscara de soya, los rendimientos y composición de los productos sólidos, líquidos y gases no condensables fueron comparados. Los autores encontraron mejores rendimientos en la fracción líquida con la pirólisis rápida al aumentar la temperatura durante el proceso, sin embargo, al realizar los análisis del producto líquido en el proceso catalítico encontraron incrementos de más del 21% de especies de alto valor agregado como fenoles. En cuanto a los rendimientos de biogás se obtuvieron mejores rendimientos en la pirólisis rápida catalítica debido a la desoxigenación y el craqueo por la zeolita HZSM-5. Concluyendo que la pirólisis catalítica beneficiará la producción de bioenergía y bioproductos a partir de la biomasa de cáscara de soya.

Chi *et al.* [50] realizaron una investigación sobre la relación entre la composición de diferentes biomasas a partir de los productos pirolíticos particularmente del producto azucarado de la fracción pesada del líquido, el cual posteriormente fue separado y fermentado para la obtención de etanol, a este proceso de pirólisis seguido de una fermentación fue denominado como proceso híbrido. Las biomasas estudiadas fueron el rastrojo de maíz, roble rojo, álamo híbrido, pino y

varilla de pasto determinando las composiciones elementales, la distribución y composición de los productos de la pirólisis rápida en un reactor de lecho fluidizado a 500°C. Los autores destacan la mayor recuperación de biocarbón en el procesamiento del rastrojo de maíz a diferencia de las demás biomasas y mayor producción de biogás junto con el roble rojo. Con respecto a la fermentación con *E. Coli* k011, obtuvieron mayores concentraciones de etanol con el rastrojo de maíz, sin embargo, los autores mencionan que las corrientes de azúcar de los productos pirolíticos contenían demasiados inhibidores para ser utilizados en una concentración industrialmente viable.

Por lo anterior, como alternativa a estos procesos convencionales de conversión de biomasa, la combinación de los procesos termoquímicos y bioquímicos puede ser relevante en una nueva plataforma de conversión de procesos híbridos que proporcionen eficiencia para los productos deseados [51]. Un procesamiento híbrido puede ser cualquiera combinación de procesos biológicos, térmicos y/o catalíticos. En este trabajo, se enfocó en la combinación de procesos bioquímicos-termoquímicos secuenciales, fermentación-pirólisis respectivamente.

CAPÍTULO 3

3. Metodología

A continuación, se presenta la metodología de trabajo propuesta para el proyecto.

3.1 Material

El Oplete de maíz, de variedad Tuxpeño Norteño (OMTN), fue seleccionado de un lote ubicado la Central de Abastos de San Nicolás de los Garza, Nuevo León, durante la temporada de invierno.

3.1.1 Preparación física de la muestra

El oplete de maíz, fresco, se seccionó en partes aproximadamente de 2 cm de largo, secado en un horno (marca Analog Series Lab Oven, modelo 20GC) a 105°C durante 24 horas, hasta peso constante. El oplete de maíz seco fue triturado utilizando un molino manual (marca Estrella, modelo 11539) de hierro fundido y tamizado utilizando mallas estándar de acero inoxidable (marca Inoxmex), hasta alcanzar una distribución de tamaño de partícula entre 420 y 840 µm. La biomasa seca, molida y tamizada fue almacenada en bolsas herméticas para su uso posterior.

3.2 Ruta bioquímica

3.2.1 Selección y cultivo del microorganismo

La levadura de *Saccharomyces cerevisiae* se adquirió de manera comercial (levadura liofilizada) de la marca TradiPan. La cepa se activó a partir de una solución de sacarosa al 0.1% p/v en condiciones de esterilidad, durante 24 horas en incubadora Marca Barnstead Internacional a 30 °C. Posterior a la activación de la levadura se preparó medio de cultivo (Caldo dextrosa Sabouraud) bajo condiciones de esterilidad para ser inoculada en el medio en tubos de 5 mL. El cultivo se incubó a 30 °C y se realizó un monitoreo del crecimiento de la cepa mediante un conteo directo cada 24 horas, utilizando una cámara de Neubauer, durante 6 días. De acuerdo a los resultados obtenidos se utilizaron para realizar la curva de crecimiento de la levadura.

Además, se inoculó en placas cajas Petri (preparado con medio semisólido dextrosa Saboraud) mediante una técnica de estría cruzada incubándose a 30°C durante 144 horas para observar sus características macroscópicas. Las cajas Petri se almacenaron a 4°C y mensualmente se realizaron resiembras para mantener la cepa aislada.

3.2.2 Preparación del inóculo

El inóculo de *S. cerevisiae* se estandarizó mediante la escala de McFarland utilizando el patrón de referencia 5 correspondiente a una suspensión homogénea de 1.5×10^6 UFC/mL. Para ello, se realizó una resiembra del cultivo de la levadura de 24 horas verificando la turbidez comparándola de manera cualitativa con el patrón de 5.

3.2.3 Fermentación del olate de maíz

En matraces de 500 mL se colocaron 10 gramos de olate de maíz (previamente secado, molido y tamizado) adicionado agua destilada 30 mL por cada gramo de biomasa agregado. Además, se usó un control (olate de maíz sin levadura), al medio se adicionaron 1.6 g/L de sulfato de amonio, 0.5 g/L de NaCl y 1.4 g/L de fosfato dibásico de potasio. Después se esterilizarán en autoclave a 121°C y 1.2 kg/cm² de presión durante 15 minutos. Posteriormente, para la fermentación alcohólica, se revisó el pH de entre 4-5, de acuerdo a los requerimientos de la levadura y se inoculó 1 mL de *S. cerevisiae* de acuerdo a la escala de McFarland utilizando el patrón de referencia 5. El medio se mantuvo en agitación a 150 RPM a 30°C durante 72 horas, a partir del tiempo 0 y cada 24 horas se tomaron muestras para medir los azúcares reductores.

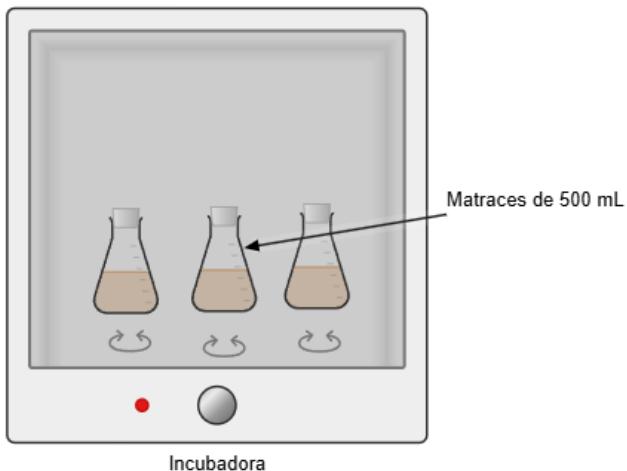


Figura 4. Equipo de fermentación alcohólica.

3.2.4 Cuantificación de productos de fermentación

La cantidad de azúcares reductores liberados en el pretratamiento y durante la fermentación fueron determinados por el método del ácido 3-5 dinitrosalicílico (DNS) [52]. La concentración de azúcares reductores se determinó de acuerdo a una curva patrón de glucosa [53]. El análisis cuantitativo de etanol en la muestra se realizó con un GC-FID (Varian 3400) con una columna RTX-5 (30 m x 0.32 mm x 1 μ m).

3.3 Caracterización de la muestra

3.3.1 Análisis elemental

El análisis elemental se llevó a cabo para determinar el contenido de carbono (C), hidrógeno (H) y nitrógeno (N) mediante la norma estándar ASTM D5373. El contenido de azufre (S) se determina con base en la norma ASTM D4239-14 y el oxígeno (O), por diferencia, para ello se utilizó un analizador elemental Thermo Scientific modelo Flash 2000 con auto muestreador de sólidos modelo MAS 200R a una temperatura de combustión de 940 °C.

3.3.2 Poder calorífico superior, HHV

Los valores de poder calorífico superior (HHV/ MJ/kg, base seca) fue calculado de acuerdo a Cordero *et al.* [54], ecuación (1).

$$\text{HHV} = 0.354 \cdot \text{FC} + 0.171 \cdot \text{VM} \quad (1)$$

Donde FC y VM representan el carbón fijo y el contenido de materia volátil respectivamente.

3.3.3 Análisis proximal y termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA), se llevó a cabo utilizando un analizador termogravimétrico (STA200, Thermal Analysis System, HITACHI), en el cual se cargaron 5 mg de muestra con un tamaño de partícula entre 420-840 μm en el contenedor de platino, luego se calentó desde temperatura ambiente hasta 900 °C a una rapidez de calentamiento de 5, 10 y 15 °C min^{-1} , el gas de arrastre de la prueba fue nitrógeno UAP con una velocidad de flujo de 150 mL min^{-1} . El mismo equipo se utilizó para el análisis próximo (porcentaje humedad, materia volátil, cenizas y carbón fijo) del olate de maíz y el residuo del olate de maíz fermentado de acuerdo a la norma ASTM E1131-08.

3.4 Ruta termoquímica

3.4.1 Pirólisis rápida

Para los experimentos de pirólisis rápida (PR) del olate de maíz y del residuo del olate de maíz fermentado, se utilizaron 3 gramos de muestra seca por corrida y se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable (diámetro interior: 2 cm; longitud de la zona isotérmica: 4 cm, portamuestra: filtro de disco SS316L) a diferentes temperaturas (300, 400 y 500°C, presión: 1 atm), mediante un horno eléctrico (Hobersal TR-1), bajo flujo de N₂ (700 cm³ STP/min), la temperatura del reactor se controló con un termopar (tipo k). El portamuestra permitió retener el producto sólido mientras que los volátiles y los gases se difundieron a la salida del reactor donde se colocaron 5 diferentes condensadores de vidrio en continuo para recoger el producto líquido. El primer condensador se mantuvo a temperatura ambiente, mientras que los otros 3 se ajustaron a -20°C utilizando un enfriador (Minichiller 300 OLE, Julabo), y el último condensador se le colocó algodón conectándolo con la línea de salida.

La composición de los gases no condensables se monitoreo mediante analizadores continuos de gas combinando los resultados con el análisis de cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) del gas recolectado en bolsas Tedlar. Para los rendimientos de las fracciones líquida y sólida se calculó pesando el sólido carbonizado y el líquido recolectado de los condensadores y dividiendo cada valor, por la masa inicial de la muestra seca. Con respecto a la fracción gaseosa se obtuvo por diferencia.

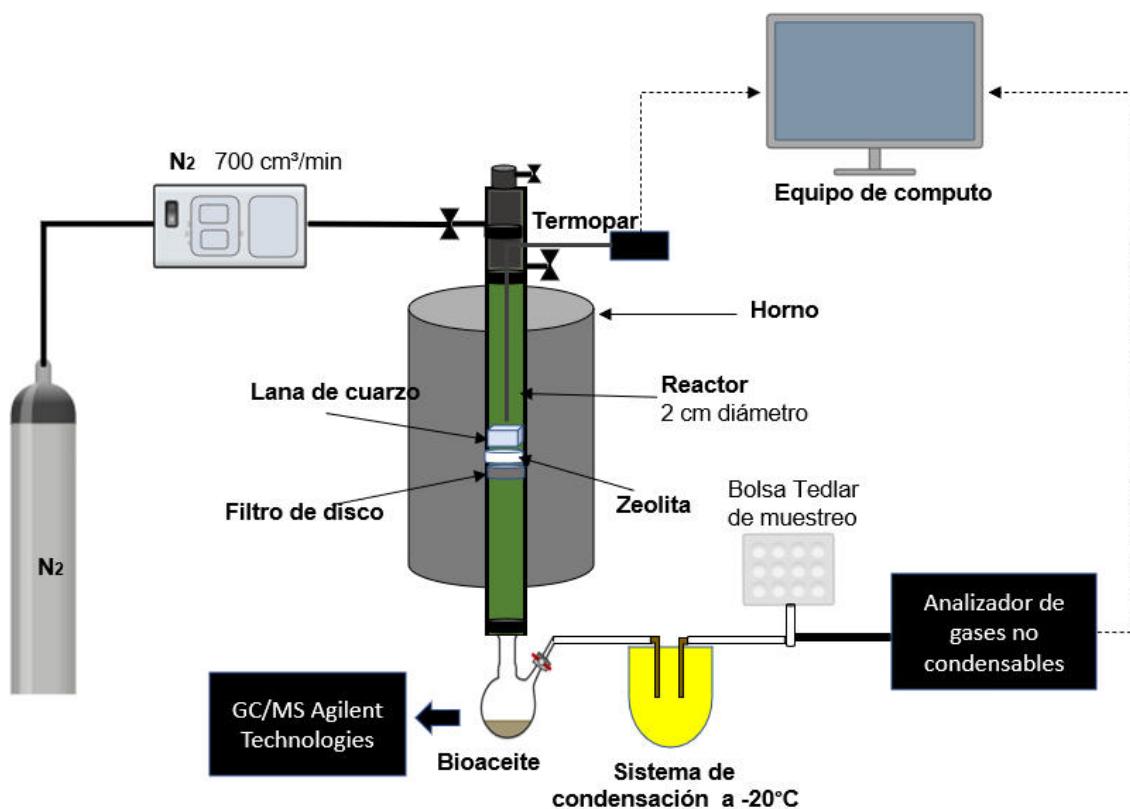


Figura 5. Equipo de pirólisis rápida.

3.5 Ruta bio-termocatalítica

3.5.1 Pirolisis rápida catalítica

En los experimentos de pirolisis rápida catalítica (PRC) para el otole de maíz y el residuo de su fermentación se utilizó zeolita HZSM-5 obtenida de Zeolyst International (CBV 2314), la cual fue activada por calcinación a 600 °C durante 4 horas. Se colocaron 0.250 g de zeolita calcinada sobre el portamuestra dentro del reactor, la relación de zeolita HZSM-5/ biomasa fue de 1:15. Se ubicó una

capa de lana de cuarzo en la parte superior del catalizador para evitar que el carbón se mezcle con el catalizador durante la recuperación de la muestra. La pirólisis se llevó a cabo a 500°C y terminó después de 10 minutos.

3.6 Cuantificación de los productos de la pirólisis

3.6.1 Análisis de la fracción líquida (bio-aceite)

El bioaceite recolectado de las pirólisis se almacenó a -20 °C dentro de un vial tapado. Se recuperó una alícuota de 50 µL de bioaceite para su análisis mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC/MS) con un sistema GC/MS Triple Quad 7000D (Agilent Technologies, EE. UU.). El sistema GC/MS incorpora una columna Agilent HP-5ms (30 m x 0,250 mm x 0,25 µm). El programa de temperatura empleado consistió en un paso inicial de 60 °C durante 10 min, seguido de un aumento de temperatura hasta 250 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, con un tiempo de mantenimiento de 20 min. La identificación de los compuestos se realizó con la biblioteca de espectros de masas NIST MS Search 2.0, siguiendo el procedimiento analítico de laboratorio del NREL [55].

3.6.2 Análisis de la fracción gaseosa (bio-gas)

Para la medición de los gases principales, CO, CO₂, CH₄ y H₂, se registró continuamente con TCD y analizadores de gases infrarrojos no dispersivos (sistemas Ultramat 23 y SIPROCESS GA700, Siemens, Alemania). La composición de otros gases no condensables (hidrocarburos C₂-C₂) se determinó a partir del gas recolectado con una bolsa de muestreo de gases Tedlar de 3 L cada 20 min y se analizó en un cromatógrafo de gases (GC) PerkinElmer Autosystem equipado con una columna Hayesep Q (80/100) (etapa isotérmica de 120 °C durante 20 min) y un detector FID. La identificación y cuantificación de parafinas y olefinas C₁-C₂ se realizó mediante calibración externa utilizando una mezcla de gases comercial estándar con helio, proporcionada por Linde Gas España S.A.U.

3.6.3 Análisis de la fracción sólida (bio-carbón)

El carbón recolectado se le realizó el análisis proximal descrito en la sección 3.3.4.

3.7 Sustentabilidad del proceso

Se evaluará la sustentabilidad de la ruta híbrida bio-termocatalítica a partir de la relación con los objetivos de Desarrollo Sostenible.

CAPÍTULO 4

4. Resultados

4.1 Ruta bioquímica

4.1.1 Cultivo y mantenimiento de *Saccharomyces cerevisiae*

La levadura seleccionada fue identificada y activada para su posterior uso durante la fermentación alcohólica. En la Figura 6 se muestran los cultivos en cajas Petri de la levadura donde se observaron sus características macroscópicas; colonias color blanco, planas y cremosas [56].



Figura 6. Cultivos en medio sólido de la cepa de *S. cerevisiae*.

Con respecto a las características microscópicas, estas se observaron en microscopio donde se verificó la pureza y aislamiento de la levadura presentando una morfología microscopia ovoide o elipsoidales que de acuerdo a la literatura corresponde a las células de *Saccharomyces cerevisiae* y a estudios como el realizado por Walteros *et al.* [56] donde llevaron a cabo el aislamiento, identificación y caracterización de cepas de la levadura.

Por otra parte, se realizó la curva de crecimiento para *S. cerevisiae* por medio de conteo directo en la cámara de Nuebauer. En la Figura 7 muestra curva de crecimiento de *S. cerevisiae*, en la curva de crecimiento se observan dos fases de crecimiento: durante las primeras 0-24 horas se logra observar la fase exponencial y posterior a las 24 horas la fase estacionaria de la levadura, siendo el mismo comportamiento que se ha observado en otros estudios como el realizado por Coulibaly *et al.* [57] donde realizaron el conteo para cultivos puros y mixtos de la levadura.

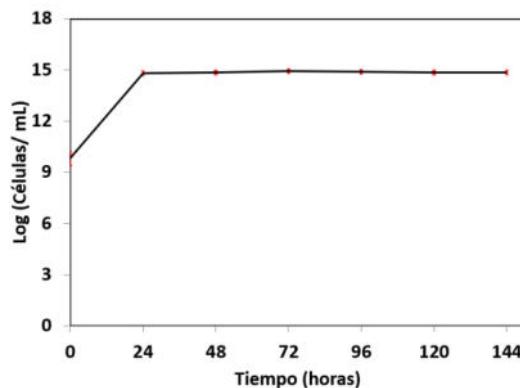


Figura 7. Curva de crecimiento de *S. cerevisiae*, n=2.

4.1.2 Fermentación alcohólica del olate de maíz

Durante la fermentación con *S. cerevisiae*, la concentración de azúcares comenzó a disminuir paulatinamente de 4.90 ± 0.5 hasta 2.39 ± 0.5 g/L (desde las 0 hasta 72 horas respectivamente); en contraste con el control (sin levadura) de 4.98 ± 0.5 a 5.09 ± 0.5 g/L en el mismo tiempo, de acuerdo a estos resultados podemos inferir el consumo de azúcares durante la fermentación es atribuible a la conversión de los monómeros de azúcar a etanol por parte de la levadura, sin embargo es importante señalar que la concentración de azúcares generados y consumidos son bajos en comparación con otros estudios [58,59] debido a que en este trabajo no se realizó un tratamiento ácido-base e hidrólisis enzimática.

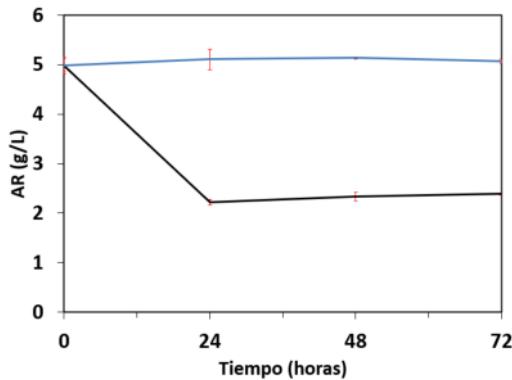


Figura 8. AR (azúcares reductores) durante la fermentación del olate de maíz (color negro) y control sin levadura (color azul). Las barras rojas indican la desviación estándar, n=3.

Con base a los resultados obtenidos por GC-FID (Figura 9), el etanol obtenido durante la fermentación alcohólica del olate de maíz se detectó a partir de las 24 horas con una concentración inicial de 0.36 ± 0.05 g/L hasta llegar a 0.46 ± 0.05 g/L a las 72 horas de fermentación. La concentración de etanol generada en la fermentación del olate de maíz resultó baja comparada con otros estudios como el de Zhang *et al.* [60] donde llevaron a cabo la fermentación alcohólica del olate de maíz utilizando *S. cerevisiae* obteniendo una concentración de etanol de 69.2 g/L a las 96 horas, sin embargo, hay que destacar que los autores llevaron a cabo un pretratamiento ácido-base que a diferencia de ellos, en este trabajo se utilizó agua, por lo que, como se menciona anteriormente, utilizando un pretratamiento ácido-base permite obtener un mayor rendimiento de azúcar como la glucosa a partir de la celulosa [61].

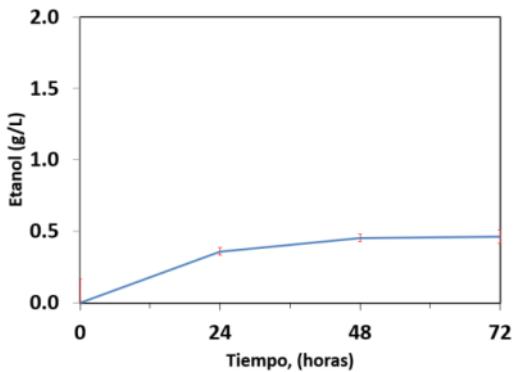


Figura 9. Concentración de etanol durante la fermentación del otoño de maíz (color azul). Las barras rojas indican la desviación estándar, $n=3$.

4.2 Caracterización del otoño de maíz y el residuo del otoño de maíz fermentado

Una vez secada, molida y tamizada de acuerdo a las especificaciones anteriores, las biomasas se caracterizaron conforme a las técnicas de análisis proximal, termogravimétrico, elemental y HHV (capacidad calórica superior).

4.2.1 Composición química del otoño de maíz y el residuo del otoño de maíz

En la Tabla 4 se muestran los resultados del análisis elemental, proximal y HHV donde se observó que el otoño de maíz presenta un mayor contenido de humedad a diferencia de los resultados obtenidos por otros estudios [62], lo cual puede ser atribuible a que no se realizaron secados previos al sol así mismo superior a su residuo fermentado. Por otra parte, el otoño de maíz y su residuo fermentado, presentan alto contenido de material volátil, además de bajo contenido de cenizas, lo que favorece la viabilidad para someterse a un proceso de pirólisis, debido a que la ceniza (material inorgánico) no proviene principalmente de la biomasa sino de las propiedades y características del suelo de su cosecha [6]. Con respecto al análisis elemental, los resultados mostraron en el otoño de maíz tiene mayor contenido de carbono y oxígeno a diferencia de su residuo fermentado, sin embargo, la diferencia puede ser atribuible al contenido de celulosa y hemicelulosa producto de la desfragmentación lignocelulósica ocurrida para la fermentación alcohólica [63].

Tabla 4. Análisis proximal base seca y libre de cenizas de OMTN (olote de maíz) y ROMF (residuo del olate de maíz fermentado).

		OMTN	ROMF
Análisis proximal (%m/m)	Humedad	4.9	3.2
	Material Volátil	80.7	82.7
	Carbón fijo	19.3	17.7
	Cenizas	3.6	3.9
HHV (MJ/kg)		19.9	19.6
Análisis elemental (%m/m)	C	46.5	43.5
	H	6.9	6.2
	N	1.1	1.1
	S	0.0	0.0
	O	53.5	50.8

Por otra parte, los valores del poder calórico superior HHV de la Tabla 4 muestran que el olate maíz presenta un valor más alto que su residuo fermentado debido al contenido mayor de carbón fijo [64], lo cual da una estimación aproximada del valor calórico del combustible actuando como el principal generador de calor durante la combustión, el cual suele incrementarse por medio de procesos como torrefacción y la pirólisis para aumentar el contenido de carbono en el biocombustible [65], además estos valores de HHV son similares con lo reportado por otros estudios como el realizado por Castiblanco *et al.* [66] donde determinaron el poder calorífico del olate de maíz.

4.2.1 Descomposición térmica del olate de maíz y el residuo del olate de maíz

En la Figura 10 se muestra las gráficas de descomposición térmica TGA (pérdida de masa) y DTG (tasa de pérdida de masa) del olate de maíz y su residuo fermentado a diferentes velocidades de calentamiento $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (Figura 10 a, b), $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (Figura 10 c, d), $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (Figuras 10 e, f) mostrando características de un proceso de pirólisis. El proceso de pérdida de peso bajo condiciones pirolíticas implica tres etapas principales: 1) eliminación de la humedad y componentes volátiles ligeros; 2) descomposición de los biopolímeros principales de la biomasa como hemicelulosa, celulosa y lignina la cual ocurre en ese mismo orden a diferentes temperaturas debido a su estabilidad térmica y a

las diferencias en su estructura, además de ser la etapa de mayor pérdida de masa; y finalmente la tercera etapa que corresponde a la carbonización de la biomasa [62,67].

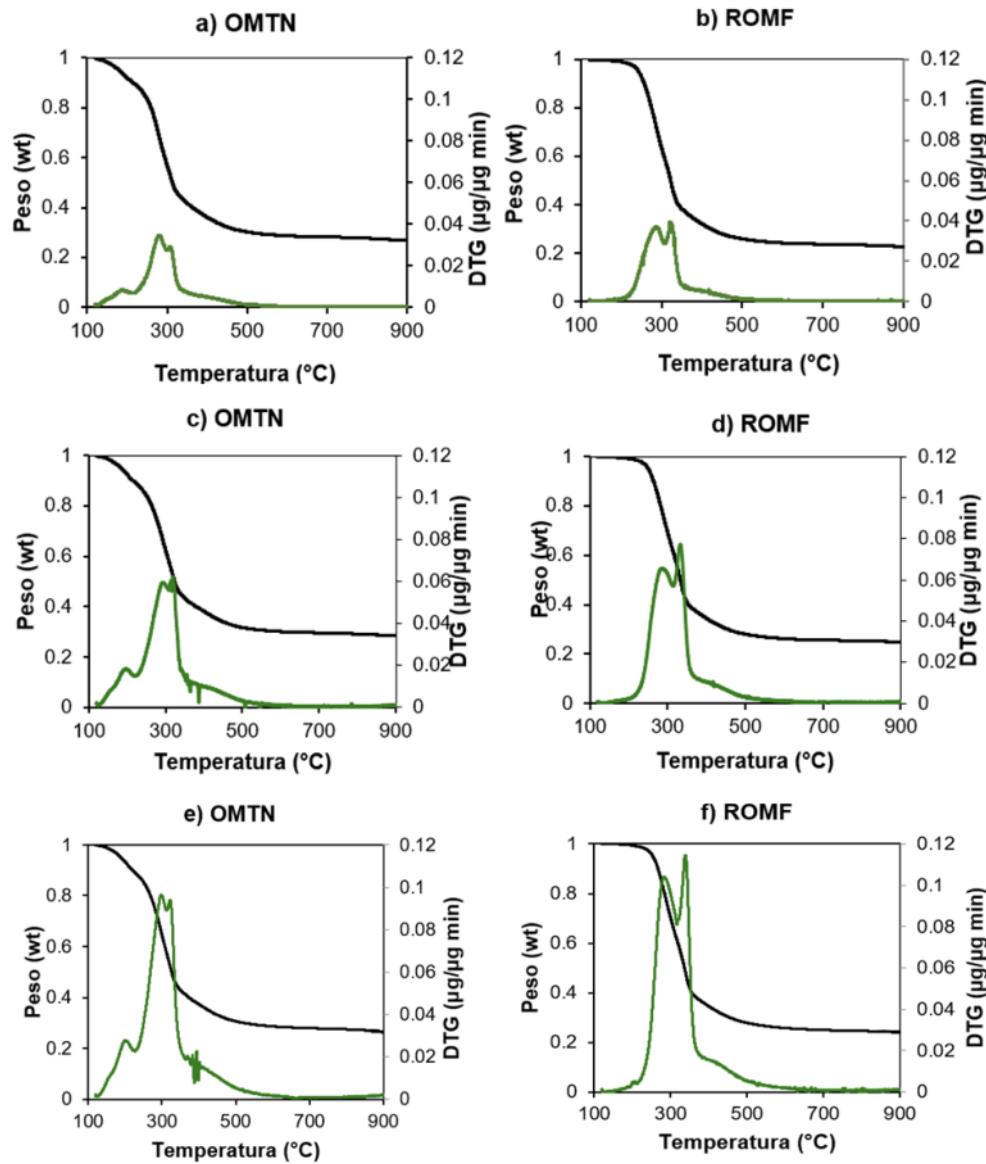


Figura 10. Gráficos de TGA (color negro) y DTG (color verde) donde a y b corresponden a rampas de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, c y d a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ y e y f $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ del oloote de maíz (OMTN) y su residuo fermentado (ROMF).

Para el oloote de maíz, la hemicelulosa se descompone en un rango de temperatura de $220\text{-}310\text{ }^{\circ}\text{C}$, la celulosa a $310\text{-}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ y la lignina en un rango de hasta $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ [67]. Las curvas de TGA y DTG muestran las 3 etapas de

descomposición térmica del olate de maíz y su residuo fermentado. A diferencia del residuo fermentado, en el olate de maíz se observa un pico en la curva DTG a los 150 °C producto de la eliminación de materia volátil de la biomasa [62,67]. En la segunda etapa, permite elucidar que la descomposición inicia a la temperatura de 300 °C y puede concluir a los 500 °C. En dicho intervalo, se logra la volatilización de la mayoría de los compuestos generados por el rompimiento térmico de los biopolímeros que conforman el material (hemicelulosa, celulosa y lignina), hasta alcanzar un rendimiento de productos gaseosos de un 70±0.5% en peso para el olate de maíz y 73 ±0.5% para su residuo fermentado. En la etapa final continúa la descomposición gradual de la lignina hasta obtenerse un residuo sólido a base de carbono alrededor de los 600°C hasta alcanzar concluir con un 26±0.5% y 23±0.5% en peso del material original a los 900°C del olate de maíz y su residuo fermentado, respectivamente. La degradación térmica de los biopolímeros expresada en porcentaje varía en función de la rapidez de calentamiento, a medida que aumenta esta rapidez las reacciones de descomposición cambian a temperaturas más altas.

4.3 Rendimientos de la pirólisis rápida y pirólisis rápida catalítica del olate de maíz y su residuo fermentado

De acuerdo a los resultados del análisis termogravimétrico, el rango de temperatura donde se observó la mayor pérdida de peso fue entre 300 y 500°C, esto se puede observar en los rendimientos de la pirólisis rápida (PR) que se muestran en la Figura 11a para el olate de maíz y la Figura 11b para el residuo de su fermentación a tres temperaturas (300, 400 y 500°C) en donde se aprecia que en ambas biommasas el mayor rendimiento de productos sólidos se alcanzó a los 300°C mientras que, conforme aumenta la temperatura de la pirólisis favorece el aumento en el rendimiento de los líquidos producto de la condensación rápida de los gases condensables. En la Figura 11a se observa el aumento de los rendimientos del bioaceite (32, 47 y 63%) para el olate de maíz conforme aumenta la temperatura, comparando con los rendimientos del residuo de su fermentación (Figura 11b) conservan la misma tendencia, sin embargo, es menor su rendimiento (37, 50 y 54%).

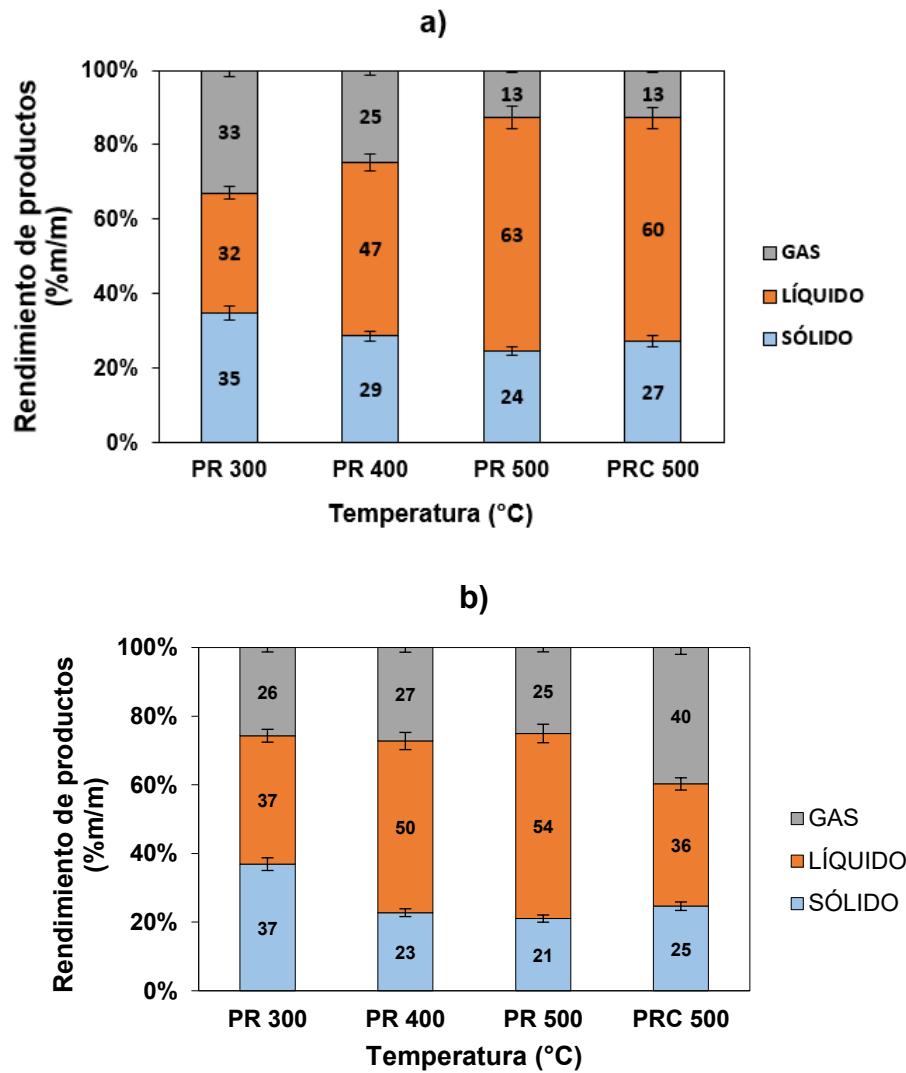


Figura 11. Rendimiento de pirólisis rápida (PR) y pirólisis rápida catalítica (PRC) del olate de maíz (a) y el residuo del olate de maíz fermentado (b).

Xie *et al.* [68] realizaron la PR de diferentes biomasas (aserrín, olate de maíz y cáscara de arroz) mencionando que la composición química de cada biomasa determina la composición resultante de los productos de pirólisis, además encontraron que el producto líquido (bioaceite) del olate de maíz alcanza su punto máximo a los 500°C del 56% de rendimiento, lo que sugiere al igual que en esta investigación es óptima para realizar los experimentos de PR a 500°C, ya que este proceso implica la descomposición térmica o despolimerización de grandes moléculas de biomasa sólida en donde los productos gaseosos condensables

presentes se enfrían para obtener bioaceites ricos en energía que posteriormente pueden destilarse para obtener combustibles y productos químicos valiosos [69]. Algunos de los productos que se pueden aprovechar son el ácido acético, derivados de furano, ácidos, glicolaldehído, entre otros [49,70].

Por otra parte, en las Figuras 11a y 11b también se muestran el rendimiento de los líquidos del olate de maíz y su residuo fermentado obtenidos en la pirólisis rápida catalítica (PRC) a 500°C que en comparación con la (PR) a la misma temperatura hubo disminución en su porcentaje, esto es debido a las reacciones de craqueo y desoxigenación en donde los vapores de pirólisis se rompen en especies no condensables [49], ésta disminución en la fracción líquida se ve reflejada con el aumento de los gases no condensables, aunado a ello con el aumento del rendimiento de sólidos, esto último es debido a la formación de coque en la PRC, ya que su producción es debido a las reacciones de descomposición, repolimerización y condensación de compuestos oxigenados inestables como fenoles y cetonas [70].

4.4 Identificación de las especies en el aceite pirolítico

En la Tabla 5 y 6 se muestran algunas de las especies más abundantes en el bioaceite obtenido a partir de la PR del olate de maíz y de su residuo fermentado. Se observó que los compuestos oxigenados son los más abundantes en ambas pirólisis, debido a que el oxígeno está presente en más de 400 compuestos en el aceite de pirólisis [13].

Tabla 5. Especies químicas identificadas y composición (%) en la pirólisis rápida (PR) del olate de maíz a diferentes temperaturas.

Clasificación	Compuesto	Temperatura de pirólisis (°C) OMTN		
		PR-300	PR-400	PR-500
Ácidos	Ácido acético	16.3	23.8	13.8
	Ácido acético, metil ester	5.6	8.1	7.7
	Ácido acetico, (acetiloxy)	0.7	0.7	0.5
	Ácido 2-butanoico, etil ester	-	2.1	2.5
Furanos	3 metil furano	-	1.5	1.8

	Alcohol furfurílico	13.6	10.9	9.1
	2-etil-5-metil furano	0.5	0.6	0.5
	2 (5H)- Furanona	2.3	1.3	1.3
	2,3-dihidrobenzofuran	3.4	5.0	4.0
Cetonas	2-propanona, 1- acetiloxi	1.7	2.8	2.5
	2-Ciclopenteno-1-ona, 3-metil-	0.4	2.1	2.9
	2-ciclopenteno-1-ona, 2-hidroxi-			
	3-metil	3.1	5.7	6.5
Fenoles	Fenol	2.0	3.7	4.2
	Fenol, 4 metil	1.4	3.8	3.4
	Fenol, 2 metil	0.7	3.8	2.0
	Guayacol	2.3	2.9	2.1
	2-metoxi, 4-vinilfenol	4.2	5.1	4.0
	Eugenol	0.3	-	0.5
Otros	Tolueno	1.3	0.6	0.9
	1,2- ciclopentadiona	3.6	1.1	1.1

Tabla 6. Especies químicas identificadas y composición (%) en la pirólisis rápida (PR) del residuo del olate de maíz fermentado a diferentes temperaturas.

Clasificación	Compuesto	Temperatura de pirólisis (°C) ROMF		
		PR-300	PR-400	PR-500
Ácidos	Ácido acético	5.3	22.0	16.1
	Ácido acético, metil ester	-	5.7	4.7
	Ácido acetico, (acetiloxi)	1.9	1.2	0.6
Furanos	3 metil furano	-	-	-
	Alcohol furfurílico	5.1	5.1	5.2
	2 (5H)- Furanona	-	1.0	1.1
	2,3-dihidrobenzofuran	5.5	6.6	6.1
Cetonas	2-propanona, 1- acetiloxi	-	2.3	3.1
	2-ciclopenteno-1-ona, 2-hidroxi-3-metil	2.0	3.6	5.6
Fenoles	Fenol	0.6	2.8	3.5
	Fenol, 4 metil	0.3	2.0	3.8
	Fenol, 2 metil	-	3.5	1.4
	Guayacol	1.6	2.0	2.3
	2-metoxi, 4-vinilfenol	0.9	9.9	8.6
	Eugenol	-	0.6	0.6
Otros	Tolueno	0.8	0.5	0.6
	1,2- ciclopentadiona	5.6	3.0	1.7

Se han identificado cientos de compuestos presentes en el bioaceite pirolítico mediante diferentes análisis como el GC-MS, sin embargo, cada metodología utilizada difiere con el número de compuestos presentes en cada investigación, además de la variación con las condiciones de operación de pirólisis de cada estudio. Por otra parte, estas especies normalmente se agrupan en compuesto más abundantes y comúnmente identificados como compuestos fenólicos, cetonas, ácidos, furanos, alcoholes, hidrocarburos, aldehídos, entre otros en menor proporción [71].

En este trabajo los compuestos más abundantes en el análisis realizado al bioaceite de las PR de ambas biomassas fueron agrupados en ácidos, furanos, cetonas y fenoles (Tabla 5 y 6) donde la intensidad de la señal se hizo más presente. De acuerdo a trabajos de caracterización realizado en diferentes estudios [68,72] sobre la composición del olate de maíz donde la hemicelulosa y celulosa es rica en esta biomasa, los compuestos más abundantes y característicos de la pirólisis de ambos biopolímeros fueron los furanos, cetonas y ácidos, como se observa al igual que en este trabajo.

El ácido acético fue uno de los compuestos que se observó con mayor intensidad en el bioaceite pirolítico de las PR a los 400°C del olate de maíz y de su residuo fermentado, ello puede estar relacionado con la cantidad de xilosa presente en el olate maíz producto de la ruptura de los grupos acetilos de la hemicelulosa [73]. Aunque los ácidos orgánicos son indeseables para el bioaceite, estos pueden ser separados para su aplicación industrial en productos farmacéuticos, cosméticos, pinturas, plásticos y textiles [14]. Con respecto a los furanos y cetonas también fueron observadas con mayor presencia atribuyéndose a la degradación de la hemicelulosa y celulosa.

Otro de los compuestos observados con mayor intensidad es el alcohol furfurílico producto de la descomposición de la hemicelulosa, el cual es de interés como molécula plataforma debido a sus aplicaciones en la industria como en la fabricación de resinas [49]. Por otra parte, también se observa los productos

derivados del fenol que contienen grupos fenólicos provenientes del craqueo de los componentes de la lignina presente en la biomasa [74], para ambas biomassas conforme aumenta la temperatura de pirólisis se ve reflejado en el aumento de especies de fenólicas debido al amplio rango en el que es degradada la lignina como se puede observar en el análisis termogravimétrico de la Figura 10 realizado a las biomassas de estudio.

Es evidente que el bioaceite obtenido para ambas biomassas a diferentes temperaturas tiene una alta presencia de compuestos oxigenados como el ácido acético y cetonas que disminuyen el rendimiento y la calidad del líquido de una pirólisis [48], por ello en esta investigación con la finalidad de mejorar el aceite pirolítico se empleó el uso de un catalizador con la zeolita HZSM-5 en condiciones de temperatura de 500°C de PR del olate de maíz y su residuo fermentado en la cual hubo un mayor rendimiento de líquidos (63 y 54% respectivamente). Al realizar la comparación de la PRC con la PR, se observó la disminución del rendimiento del olate de maíz y su residuo fermentado de 3 y 18% respectivamente (Figura 11a y 11b). Dado a lo anterior, en el bioaceite de la PRC del residuo fermentado donde se observó el menor rendimiento, que de acuerdo a los resultados obtenidos en los líquidos de la Tabla 8 se ve reflejado en la disminución de compuestos oxigenados identificados como ácidos y cetonas, además del aumento de los compuestos fenólicos como el 2-metoxi, 4-vinilfenol, compuestos que provienen principalmente de la descomposición de la lignina, de amplia utilidad en la industria farmacéutica, de síntesis y alimentaria [75]. Este resultado posiblemente se deba a las propiedades del catalizador como su mesoporosidad que ayuda a que moléculas oxigenadas de mayor tamaño no puedan atravesar en la zeolita y de esta forma pueda reaccionar en los puntos activos evitando la formación de coque el cual inhibe el catalizador [49].

Tabla 7. Especies químicas identificadas y composición (%) en la pirólisis rápida catalítica (PRC) del olate de maíz.

Clasificación	Compuesto	Temperatura de pirólisis (°C) OMTN	
		PR-500	PRC-500
Ácidos	Ácido acético	13.8	7.4
	Ácido acético, metil ester	7.7	7.7
	Ácido acetico, (acetiloxi)	0.5	-
	Ácido 2-butanoico, etil ester	2.5	1.5
Furanos	3 metil furano	1.8	2.1
	Alcohol furfurílico	9.1	1.5
	2-etil-5-metil furano	0.5	0.5
	2 (5H)- Furanona	1.3	-
	2,3-dihidrobenzofuran	4.0	2.0
Cetonas	2-propanona, 1- acetiloxi	2.5	1.8
	2-Ciclopenteno-1-ona, 3-metil-	2.9	2.1
	2-ciclopenteno-1-ona, 2-hidroxi-		
	3-metil	6.5	8.8
Fenoles	Fenol	4.2	5.0
	Fenol, 4 metil	3.4	3.1
	Fenol, 2 metil	2.0	2.0
	Guayacol	2.1	1.8
	2-metoxi, 4-vinilfenol	4.0	2.0
	Eugenol	0.5	-
Otros	Tolueno	0.9	0.8
	1,2- ciclopentadiona	1.1	-

Tabla 8. Especies químicas identificadas y composición (%) en la pirólisis rápida catalítica (PRC) del residuo del olate de maíz fermentado.

Clasificación	Compuesto	Temperatura de pirólisis (°C) ROMF	
		PR-500	PRC-500
Ácidos	Ácido acético	16.1	5.4
	Ácido acético, metil ester	4.7	-
	Ácido acetico, (acetiloxi)	0.6	-
Furanos	3 metil furano	-	-
	Alcohol furfurílico	5.2	3.0
	2 (5H)- Furanona	1.1	0.2
	2,3-dihidrobenzofuran	6.1	7.7

Cetonas	2-propanona, 1- acetiloxi 2-ciclopenteno-1-ona, 2-hidroxi-3-metil	3.1 5.6	3.4 0.6
Fenoles	Fenol Fenol, 4 metil Fenol, 2 metil Guayacol 2-metoxi, 4-vinilfenol Eugenol	3.5 3.8 1.4 2.3 8.6 0.6	3.9 5.5 - 1.9 11.2 -
Otros	Tolueno 1,2- ciclopentadiona	0.6 1.7	1.0 -

4.5 Biogás en Pirólisis rápida (PR) y Pirólisis rápida catalítica (PRC)

Los gases primarios producidos durante las PR del olate de maíz y su residuo fermentado fueron el CH₄, H₂, CO₂ y CO, donde los más abundantes son los dos últimos. En las Figuras 12a y 12b, se observa el aumento de la formación de CO₂ y se atribuye a la descomposición de grupos carboxilos presentes en la hemicelulosa y del rompimiento de los enlaces glucosídicos de celulosa [49,68], lo cual en el análisis de TGA de la Figura 10 se observó en el intervalo de descomposición de la hemicelulosa y celulosa, por lo que disminuye a temperaturas superiores de dicho intervalo. La concentración de CO en ambas biomasas se mantuvo constante en las temperaturas de PR donde el porcentaje más alto de composición del gas en el olate de maíz fue de 30 ± 0.5 % a los 300°C y el menor de 25 ± 0.5 % a los 500°C, por otra parte, para su residuo fermentado este fue alcanzado en la pirólisis rápida de 300°C en un 28 ± 0.5 % y el menor a los 500°C de 25 ± 0.5 % de concentración molar, esto puede deberse a que el CO se forma a partir de la descomposición de los grupos carbonilos presentes en la hemicelulosa y celulosa [49].

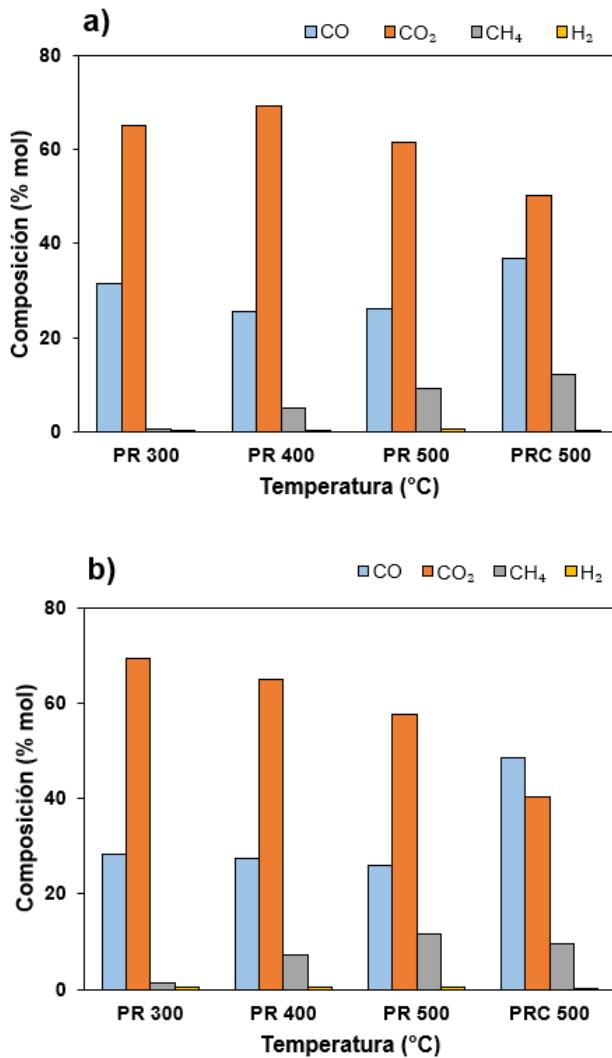


Figura 12. Composición molar de los gases de pirólisis rápida (PR) y pirólisis rápida catalítica (PRC) del olate de maíz (a) y el residuo del olate de maíz fermentado (b).

Por otro lado, la concentración de CH₄ se observa fue aumentando a medida que la temperatura lo hace en cada PR de ambas biommasas, debido a la ruptura de grupos metoxilo asociados a la lignina, como anteriormente se ha mencionado éste es un biopolímero tiene un amplio rango de temperatura de descomposición [49,76].

Con respecto a la composición de gases obtenidos de las PRC con Zeolita HZSM-5 del olate de maíz y su residuo fermentado, como también puede observarse en la Figura 12, es evidente que la separación catalítica de los

enlaces carbono-oxígeno y carbono-carbono, son algunos de los factores que inician la modificación catalítica de los intermediarios en los sitios activos del catalizador, pues a medida que los compuestos que contienen oxígeno se descomponen, las zeolitas aceleran las reacciones de desoxigenación (deshidratación, descarbonilación y descarboxilación) generando compuestos de bajo peso molecular como CO y CO₂ [77,78], lo cual dio como resultado un mayor rendimiento gas en las PRC.

4.6 Biocarbón de la pirólisis rápida del oloe de maíz y su residuo fermentado

Después de realizar cada pirólisis, el carbón fue recogido dentro del reactor y almacenado para su posterior caracterización. En la Tabla 9 se muestran los resultados del análisis proximal del carbón, en donde se observa que el contenido de carbón fijo fue aumentando conforme aumenta la temperatura de cada pirólisis en ambas biomasas, caso contrario con el contenido de materia volátil que éste tiende a disminuir, esto último puede deberse a las reacciones que suceden durante el proceso de pirólisis cuando ocurre un agrietamiento del biocarbón, esto mejora el rendimiento de los productos gaseosos y líquidos [79].

Tabla 9. Análisis proximal del biocarbón obtenido a diferentes temperaturas del oloe de maíz (OMTN) y su residuo fermentado (OMTN-R).

Biomasa	Pirólisis T (°C)	Humedad (%m.)	Material volátil (%m.)	Carbón fijo (%m.)	Cenizas (%m.)	HHV (MJ/kg)
OMTN	300	1.9	40.1	59.9	11.0	24.98
OMTN	400	3.1	34.4	65.6	17.7	23.96
OMTN	500	4.2	21.0	79.0	19.7	25.34
OMTN-PRC	500	4.2	37.7	62.3	26.6	20.9
OMTN-R	300	0.3	45.6	54.4	2.6	26.34
OMTN-R	400	1.7	29.3	70.7	14.3	25.76
OMTN-R	500	2.1	17.7	82.3	11.8	28.36
OMTN-R-PRC	500	1.2	28.3	71.7	10.5	27.03

Por otra parte, en la Tabla 9 se muestra el HHV de cada carbón, en donde se observa que el oloe de maíz (25.35 MJ/kg) y su residuo fermentado (28.36

MJ/kg) presenta mayor poder calórico en las PR a los 500°C, estos resultados son superiores a lo reportado en otros estudios [13].

4.7 Sustentabilidad del proceso de la ruta híbrida biotermocalítica

La organización mundial de las naciones unidas (ONU) en conjunto con otras organizaciones en 2015 decretó una agenda para el desarrollo 2030, en un plan de acción para la prosperidad, el planeta y las personas. Además, tiene por objeto reforzar la paz universal. Con la aprobación de los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) representa una oportunidad conectar a los países y la población en el mundo y el emprendimiento hacia el futuro. Los ODS están enfocados para promover la prosperidad, eliminar la pobreza, proteger el ambiente y contrarrestar el cambio climático, por lo que, los gobiernos de cada país fijan sus propias metas nacionales [80].

La pirólisis de biomasa agrícola residual es un proceso termoquímico sostenible que permite transformar residuos orgánicos en bioenergía y productos de valor agregado como biocarbón, bioaceite y biogás, contribuyendo a la mitigación del cambio climático y a la seguridad energética [64]. Este proceso impulsa la economía circular al valorizar completamente sus productos: el biocarbón tiene la capacidad de utilizarse como fuente de energía y mejorarse en productos de valor agregado como carbón vegetal, materiales de electrodos y fertilizantes a base de carbono; el bioaceite contiene compuestos útiles para la industria química como furanos, fenoles, entre otros, y como fuente energética; finalmente el biogás, puede reutilizarse eficientemente como fuente energética para la operación de mismos proceso de pirólisis. Además, la flexibilidad operativa del proceso permite adaptarse a distintos tipos de biomasa, promoviendo la gestión de residuos agrícolas subutilizados y fortaleciendo la transición hacia modelos económicos más sustentables [25].

En la presente investigación se realizó la combinación de la ruta bioquímica y termoquímica de conversión de biocombustibles a partir de la biomasa de oloote de maíz. Primero se llevó a cabo la fermentación alcohólica para producir etanol, posteriormente el sólido resultante fue llevado a PRC utilizando zeolita HZSM-5 como catalizador, para obtener biocombustibles. De esta forma, contribuir a los estudios de composición lignocelulósica de residuos combinando las dos principales rutas de conversión de biomasa.

A continuación, se presentan los objetivos de Desarrollo Sostenible de la ONU en los cuales se relacionan con esta investigación.

4.7.1 Objetivo 7: Energía asequible y no contaminante

Este objetivo tiene relación con el proyecto de investigación en la contribución de conocimiento para la generación de energía renovable, debido a que los productos obtenidos en la pirolisis de la biomasa se pueden emplear como biocombustibles, además en este proyecto se utilizará zeolitas como catalizador para mejorar la calidad del bioaceite como biocombustible a partir de la desoxigenación de compuestos que obstaculizan su uso.

De acuerdo a lo anterior, con la obtención de biocombustibles a partir biomasa, al ser menos contaminantes que los combustibles fósiles, se está cumpliendo con la meta 7.a del objetivo, contribuyendo con el conocimiento en el área de investigación para la conversión de biomasa como fuente de energía renovable mediante una ruta hibrida.

4.7.2 Objetivo 12: Producción y consumo responsable

En el objetivo 12 se busca reducir la huella ecológica mediante un cambio en los métodos de producción, consumo de bienes y recursos. Se enfoca principalmente en la agricultura debido a que es el principal consumidor de agua en el mundo con alrededor del 70% de toda el agua dulce disponible. En la actualidad la materia prima para la producción de bioetanol es la caña de azúcar seguido del maíz [26], sin embargo, recientemente se ha planteado la problemática que esto genera debido a la competencia directa con el consumo

humano. Al provenir de un desecho la producción de biocombustible a partir de los residuos del proceso de producción de los cultivos agrícolas brinda un aporte significativo a este objetivo ya que no interviene el agua para la implementación de cultivos al ser residuos de segunda generación y tampoco se pondría en riesgo la seguridad alimentaria, por el contrario, reduce la carga ambiental y económica al ser una fuente de materia prima barata.

De acuerdo a las metas del objetivo, se está cumpliendo con la meta 12.5 ya que los desechos generados en los procesos de producción de los cultivos agrícolas se reutilizarán como fuente de materia prima.

4.7.3 Objetivo 13: Acción por el clima

El objetivo 13 busca disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero que contribuyen al cambio climático que en la actualidad está afectando a muchos países. Las emisiones de gases de efecto invernadero por parte de los motores de vehículos de transporte usados en la actualidad generan emisiones. El bioetanol es una fuente de energía renovable y limpia, ya que en estado puro o en mezclas con combustibles fósiles reduce las emisiones de CO₂, lo que su uso disminuye el cambio climático reduciendo la emisión de agentes contaminantes a la atmósfera. Además, con la utilización del bioetanol como combustible proporciona un mayor octanaje para la gasolina con menor costo [61].

Con respecto a las metas del objetivo, se estará cumpliendo con la meta 13.2, donde a través de políticas ambientales, estrategias y planes pueda promoverse el uso de biocombustibles con la finalidad de disminuir emisiones de gases de efecto invernadero.

CAPÍTULO 5

5. Conclusiones

- De acuerdo a los resultados obtenidos de las mediciones de azúcares durante la fermentación generó una concentración máxima a las 72 horas de fermentación de 0.46 ± 0.05 g/L de etanol.
- Los valores obtenidos a partir de la caracterización del olate de maíz y el residuo de su fermentación son consistentes entre ellos, sin embargo, presentan diferencias lo cual puede atribuirse a los cambios que esta biomasa sufrió a partir del proceso de conversión bioquímico.
- El análisis termogravimétrico del olate de maíz y su residuo fermentado permitió establecer las condiciones de temperatura para la PR, donde el mayor rendimiento de líquidos (63 y 54 % respectivamente) se alcanzó a los 500°C, siendo esta temperatura la utilizada para la PRC.
- La disminución de los líquidos en la PRC para el residuo fermentado (36%) es debido a las reacciones de desoxigenación de vapores ligeros, lo que aumentó el rendimiento de gases (40%) aumentando la concentración de CO y CO₂.
- La abundancia de la familia de productos fenólicos aumentó después de la PRC para el residuo del olate de maíz fermentado. Además, se obtuvo una disminución en la familia de las cetonas y ácidos.
- El bioaceite a 500°C de la PR del olate de maíz presentó mayor abundancia de compuestos de alto valor agregado como el alcohol furfurílico y el ácido acético a diferencia de su residuo fermentado.
- El producto sólido, biocarbón puede ser evaluado para conocer su potencial en la producción de nuevos materiales o aplicaciones para la biorremediación.

- El proceso de conversión mediante la ruta híbrida bio-termocatalítica tiene un gran potencial para contribuir a varios de los Objetivos de Desarrollo Sostenible de la ONU. Al transformar residuos en productos útiles, la pirólisis no solo ayudaría a resolver los desafíos de la gestión de desechos y la generación de energía, sino que también apoyar una sostenibilidad ambiental y económica más amplia.

6. Perspectivas

- Se recomienda llevar a cabo un pretratamiento ácido o básico diluido para aumentar la cantidad de azúcares reductores.
- Llevar a cabo el pretratamiento de olate de maíz con ácido o básico diluido seguido de una fermentación con *S. cerevisiae* (realizando una hidrólisis enzimática), y comparar los valores con los resultados de este trabajo, para analizar si existen diferencias significativas en realizar o no una hidrólisis enzimática para la generación de etanol a partir del residuo de olate de maíz.
- Incrementar la temperatura a 600°C durante la pirólisis rápida catalítica para observar la composición del bioaceite.
- Realizar investigación posterior en el uso de nuevos catalizadores y mejoras en la zeolita HZSM-5 que pueda mejorar en la obtención de compuestos de valor agregado y mejorar los resultados de desoxigenación del bioaceite.

7. Referencias bibliográficas

- [1] A. Yousuf, D. Pirozzi, F. Sannino, Fundamentals of lignocellulosic biomass, in: Lignocellulosic Biomass to Liquid Biofuels, Elsevier, 2019: pp. 1–15. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815936-1.00001-0>.
- [2] M. Mujtaba, L. Fernandes Fraceto, M. Fazeli, S. Mukherjee, S.M. Savassa, G. Araujo de Medeiros, A. do Espírito Santo Pereira, S.D.

Mancini, J. Lipponen, F. Vilaplana, Lignocellulosic biomass from agricultural waste to the circular economy: a review with focus on biofuels, biocomposites and bioplastics, *J Clean Prod* 402 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136815>.

[3] N. Leyva-López, C.E. Lizárraga-Velázquez, C. Hernández, E.Y. Sánchez-Gutiérrez, Exploitation of agro-industrial waste as potential source of bioactive compounds for aquaculture, *Foods* 9 (2020). <https://doi.org/10.3390/foods9070843>.

[4] M. Afraz, F. Muhammad, J. Nisar, A. Shah, S. Munir, G. Ali, A. Ahmad, Production of value added products from biomass waste by pyrolysis: An updated review, *Waste Management Bulletin* 1 (2024) 30–40. <https://doi.org/10.1016/j.wmb.2023.08.004>.

[5] R.W. Nachenius, F. Ronsse, R.H. Venderbosch, W. Prins, Biomass Pyrolysis, *Advances in Chemical Engineering* 42 (2013) 75–139. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386505-2.00002-X>.

[6] P. Basu, Biomass gasification and pyrolysis: Practical design and theory, *Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory* (2010) 1–365. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-20099-7>.

[7] M. Klaas, C. Greenhalf, M. Ouadi, H. Jahangiri, A. Hornung, C. Briens, F. Berruti, The effect of torrefaction pre-treatment on the pyrolysis of corn cobs, *Results in Engineering* 7 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2020.100165>.

[8] Y. Shen, L. Jarboe, R. Brown, Z. Wen, A thermochemical-biochemical hybrid processing of lignocellulosic biomass for producing fuels and chemicals, *Biotechnol Adv* 33 (2015) 1799–1813. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2015.10.006>.

[9] FAOSTAT, (n.d.). <https://www.fao.org/faostat/es/#data/QCL/visualize> (accessed March 29, 2025).

- [10] N. Afanasjeva, L.C. Castillo, J.C. Sinisterra, Journal of Science with Technological Applications Review, *J. Sci. Technol. Appl* 5 (2018) 4–22. <https://doi.org/10.34294/j.jsta.18.5.31>.
- [11] A. Oviedo Chávez, J. Vinueza Galárraga, ESTUDIO DE CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS Y SUS USOS, UNA REVISIÓN, *InfoANALÍTICA* (2020) 134–148. <https://doi.org/10.26807/IA.VI.174>.
- [12] E.W. Qian, Pretreatment and Saccharification of Lignocellulosic Biomass, *Research Approaches to Sustainable Biomass Systems* (2014) 181–204. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-404609-2.00007-6>.
- [13] V. Dhyani, T. Bhaskar, A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass, *Renew Energy* 129 (2018) 695–716. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.035>.
- [14] C. Zubiolo, H.E.P. de Santana, L.L. Pereira, D.S. Ruzene, D.P. Silva, L.S. Freitas, Bio-Oil Production and Characterization from Corn Cob and Sunflower Stem Pyrolysis, *Ind Eng Chem Res* 63 (2024) 65–77. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c03337>.
- [15] Z. Chi, X. Zhao, T. Daugaard, D. Dalluge, M. Rover, P. Johnston, A.M. Salazar, M.C. Santoscov, R. Smith, R.C. Brown, Z. Wen, O.A. Zabotina, L.R. Jarboe, Comparison of product distribution, content and fermentability of biomass in a hybrid thermochemical/biological processing platform, *Biomass Bioenergy* 120 (2019) 107–116. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.11.006>.
- [16] A. Briones Muñoz, M. Antonieta Riera, Residuos lignocelulósicos como materia prima de segunda generación en procesos de biorrefinación, *Avances En Química*, ISSN-e 1856-5301, Vol. 16, Nº. 3, 2021, Págs. 81-87
16 (2021) 81–87.
<https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=8458314&info=resumen&idioma=ENG> (accessed March 30, 2025).

- [17] J.L. Toro-Trochez, E.S. Carrillo-Pedraza, D. Bustos-Martínez, F.J. García-Mateos, R.R. Ruiz-Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, Thermogravimetric characterization and pyrolysis of soybean hulls, Bioresour Technol Rep 6 (2019) 183–189. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.02.009>.
- [18] Maíces | Biodiversidad Mexicana, (n.d.). <https://www.biodiversidad.gob.mx/diversidad/alimentos/maices> (accessed May 23, 2025).
- [19] Razas de maíz, riqueza del campo mexicano | Secretaría de Agricultura y Desarrollo Rural | Gobierno | gob.mx, (n.d.). <https://www.gob.mx/agricultura/articulos/razas-de-maiz-riqueza-del-campo-mexicano?idiom=es> (accessed May 21, 2025).
- [20] L. Luna-Tlatelpa, Distribución del maíz nativo mexicano : puntos de recolección entre 1927 y 2010, (2021). <https://bioteca.biodiversidad.gob.mx/janium-bin/detalle.pl?Id=20250522135530> (accessed May 21, 2025).
- [21] A. Sánchez, C. Hugo, M. García, G. Georgina, I. Castro, Incursión de la gastronomía tradicional mexicana en la esfera pública a partir del reconocimiento de la Unesco, Sosquua 6 (2024) 85–97. <https://doi.org/10.52948/SOSQUUA.V6I1.984>.
- [22] Sin riesgo para la salud, alimentos derivados del maíz mexicano, (n.d.). https://www.dgcs.unam.mx/boletin/bdboletin/2025_086.html (accessed May 23, 2025).
- [23] E. Meunier, For EFSA, risk analysis of GMOs must become the exception – Inf'OGM, (2023). <https://infogm.org/for-efsa-risk-analysis-of-gmos-must-become-the-exception/> (accessed May 23, 2025).
- [24] L. Cordoba, J.A. Córdoba, E. Salcedo, J. Francisco Zamora A , Ricardo Manríquez B , Héctor Contreras, J. Robledo, CARACTERIZACIÓN Y VALORACIÓN QUÍMICA DEL OLOTE: DEGRADACIÓN

HIDROTÉRMICA BAJO CONDICIONES SUBCRÍTICAS, n.d.
www.relaquim.com.mx.

- [25] M. Afraz, F. Muhammad, J. Nisar, A. Shah, S. Munir, G. Ali, A. Ahmad, Production of value added products from biomass waste by pyrolysis: An updated review, *Waste Management Bulletin* 1 (2024) 30–40. <https://doi.org/10.1016/j.wmb.2023.08.004>.
- [26] M. V. Rodionova, A.M. Bozieva, S.K. Zharmukhamedov, Y.K. Leong, J. Chi-Wei Lan, A. Veziroglu, T.N. Veziroglu, T. Tomo, J.S. Chang, S.I. Allakhverdiev, A comprehensive review on lignocellulosic biomass biorefinery for sustainable biofuel production, *Int J Hydrogen Energy* 47 (2022) 1481–1498. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.10.122>.
- [27] Fermentación alcohólica | Portal Académico del CCH, (n.d.). <https://e1.portalacademico.cch.unam.mx/alumno/biologia1/unidad2/fermentacion/alcoholica> (accessed March 30, 2025).
- [28] K. Malik, P. Sharma, Y. Yang, P. Zhang, L. Zhang, X. Xing, J. Yue, Z. Song, L. Nan, S. Yujun, M.M. El-Dalatony, E.S. Salama, X. Li, Lignocellulosic biomass for bioethanol: Insight into the advanced pretreatment and fermentation approaches, *Ind Crops Prod* 188 (2022) 115569. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2022.115569>.
- [29] Alimentos fermentados | El Correo, (n.d.). <https://www.elcorreo.com/jantour/opinion/alimentos-fermentados-20210108114652-nt.html> (accessed March 30, 2025).
- [30] K. Vilca, S. Rodríguez, U. Atarama, C. Cueva, W.J. Concha, M.A. Atausupa, W. Gosgot, Pirólisis: una revisión de conceptos y aplicaciones en la gestión de residuos sólidos, *Revista de Investigación de Agroproducción Sustentable* 6 (2022) 43. <https://doi.org/10.25127/aps.20221.854>.
- [31] Y.P. Ragini, S. Karishma, R. Kamalesh, A. Saravanan, B. TajSabreen, D.K. Eswaar, Sustainable biorefinery approaches in the

valorization of agro-food industrial residues for biofuel production: Economic and future perspectives, Sustainable Energy Technologies and Assessments 75 (2025) 104239.
<https://doi.org/10.1016/J.SETA.2025.104239>.

[32] E. Ibarra-Lizárraga, D.U. Santos-Ballardo, Pirólisis: la descomposición térmica de residuos, Elementos 136 (2024) 105–110.

[33] S. Stegen, P. Kaparaju, Effect of temperature on oil quality obtained through pyrolysis of sugarcane bagasse, Fuel 276 (2020) 118112.
<https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2020.118112>.

[34] X. Chen, Q. Che, S. Li, Z. Liu, H. Yang, Y. Chen, X. Wang, J. Shao, H. Chen, Recent developments in lignocellulosic biomass catalytic fast pyrolysis: Strategies for the optimization of bio-oil quality and yield, Fuel Processing Technology 196 (2019) 106180.
<https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2019.106180>.

[35] P. Zong, Y. Jiang, Y. Tian, J. Li, M. Yuan, Y. Ji, M. Chen, D. Li, Y. Qiao, Pyrolysis behavior and product distributions of biomass six group components: Starch, cellulose, hemicellulose, lignin, protein and oil, Energy Convers Manag 216 (2020) 112777.
<https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2020.112777>.

[36] Y. Shen, N. Zhang, S. Zhang, Catalytic pyrolysis of biomass with potassium compounds for Co-production of high-quality biofuels and porous carbons, Energy 190 (2020) 116431.
<https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2019.116431>.

[37] T.K. Dada, M. Sheehan, S. Murugavelh, E. Antunes, A review on catalytic pyrolysis for high-quality bio-oil production from biomass, Biomass Conversion and Biorefinery 2021 13:4 13 (2021) 2595–2614.
<https://doi.org/10.1007/S13399-021-01391-3>.

[38] G. Wang, Y. Dai, H. Yang, Q. Xiong, K. Wang, J. Zhou, Y. Li, S. Wang, A review of recent advances in biomass pyrolysis, Energy and Fuels

34 (2020) 15557–15578.

https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.0C03107/ASSET/IMAGES/MEDIUM/EF0C03107_0014.GIF.

[39] R. Cai, X. Pei, H. Pan, K. Wan, H. Chen, Z. Zhang, Y. Zhang, Biomass Catalytic Pyrolysis over Zeolite Catalysts with an Emphasis on Porosity and Acidity: A State-of-the-Art Review, *Energy and Fuels* 34 (2020) 11771–11790.

https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.0C02147/ASSET/IMAGES/MEDIUM/EF0C02147_0024.GIF.

[40] N. Chaihad, S. Karnjanakom, I. Kurnia, A. Yoshida, A. Abudula, P. Reubroycharoen, G. Guan, Catalytic upgrading of bio-oils over high alumina zeolites, *Renew Energy* 136 (2019) 1304–1310. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2018.09.102>.

[41] D. Han, L. Sun, L. Chen, S. Yang, T. Li, X. Xie, M. Xu, W. Tang, B. Zhao, H. Si, D. Hua, Review on the progress in the production of aromatic hydrocarbons by co-catalytic pyrolysis of biomass and plastics, *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 52 (2024) 481–495. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(23\)60401-3](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(23)60401-3).

[42] X. Chen, S. Li, Z. Liu, Y. Chen, H. Yang, X. Wang, Q. Che, W. Chen, H. Chen, Pyrolysis characteristics of lignocellulosic biomass components in the presence of CaO, *Bioresour Technol* 287 (2019) 121493. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2019.121493>.

[43] Q. Lu, T. Zhang, X. Deng, R. He, S. Yuan, J. Li, X. Xie, W. Li, Z. Liu, X. Zhang, Enhancement of gas and aromatics by in-situ catalytic pyrolysis of biomass in the presence of silica gel, *Biomass Bioenergy* 138 (2020) 105567. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2020.105567>.

[44] J. Clark, F. Deswarte, T.J. Farmer, M. Mascal, Introduction to Chemicals from Biomass, Second Edition. Edited Platform Molecules, 2015.

- [45] S. Ashoor, T.U. Khang, Y.H. Lee, J.S. Hyung, S.Y. Choi, S.E. Lim, J. Lee, S.J. Park, J.G. Na, Biougrading of the aqueous phase of pyrolysis oil from lignocellulosic biomass: a platform for renewable chemicals and fuels from the whole fraction of biomass, *Bioresour Bioprocess* 10 (2023). <https://doi.org/10.1186/s40643-023-00654-3>.
- [46] R. Ravindran, S.S. Hassan, G.A. Williams, A.K. Jaiswal, A review on bioconversion of agro-industrial wastes to industrially important enzymes, *Bioengineering* 5 (2018). <https://doi.org/10.3390/bioengineering5040093>.
- [47] M. Klaas, C. Greenhalf, M. Ouadi, H. Jahangiri, A. Hornung, C. Briens, F. Berruti, The effect of torrefaction pre-treatment on the pyrolysis of corn cobs, *Results in Engineering* 7 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2020.100165>.
- [48] H. Dewajani, W. Zamrudy, Z. Irfin, D. Ningtyas, N. Mujibur Ridlo, Utilization of Indonesian sugarcane bagasse into bio asphalt through pyrolysis process using zeolite-based catalyst, in: *Mater Today Proc*, Elsevier Ltd, 2023: pp. 383–389. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.04.171>.
- [49] J.L. Toro-Trochez, D.A. De Haro Del Río, L. Sandoval-Rangel, D. Bustos-Martínez, F.J. García-Mateos, R. Ruiz-Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, E.S. Carrillo-Pedraza, Catalytic fast pyrolysis of soybean hulls: Focus on the products, *J Anal Appl Pyrolysis* 163 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jaat.2022.105492>.
- [50] Z. Chi, X. Zhao, T. Daugaard, D. Dalluge, M. Rover, P. Johnston, A.M. Salazar, M.C. Santoscov, R. Smith, R.C. Brown, Z. Wen, O.A. Zabotina, L.R. Jarboe, Comparison of product distribution, content and fermentability of biomass in a hybrid thermochemical/biological processing platform, *Biomass Bioenergy* 120 (2019) 107–116. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.11.006>.

- [51] Y. Shen, L. Jarboe, R. Brown, Z. Wen, A thermochemical-biochemical hybrid processing of lignocellulosic biomass for producing fuels and chemicals, *Biotechnol Adv* 33 (2015) 1799–1813. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2015.10.006>.
- [52] G.L. Miller, Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugar, *Anal Chem* 31 (1959) 426–428. https://doi.org/10.1021/AC60147A030/ASSET/AC60147A030.FP.PNG_V03.
- [53] M.E. CIENCIAS EN BIOPROCESOS Por Aurea Victoria Alarcón Elias Ingeniero Biotecnólogo PRODUCCIÓN DE BIOETANOL CON Zymomonas mobilis, INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL UNIDAD PROFESIONAL INTERDISCIPLINARIA DE BIOTECNOLOGÍA TESIS Presentada para obtener el grado de, (n.d.).
- [54] T. Cordero, F. Marquez, J. Rodriguez-Mirasol, J. Rodriguez, Predicting heating values of lignocellulosics and carbonaceous materials from proximate analysis, *Fuel* 80 (2001) 1567–1571. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00034-5](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00034-5).
- [55] E. Christensen, J. Ferrell, M. V. Olarte, A.B. Padmaperuma, Quantification of Semi-Volatile Oxygenated Components of Pyrolysis Bio-Oil by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS): Laboratory Analytical Procedure (LAP), (2016). <https://doi.org/10.2172/1241093>.
- [56] C. Walteros, M. Fernández, L. Reyes, Caracterización de cepas de levadura colombiana *Saccharomyces cerevisiae* para su potencial uso en la producción de cerveza “Colombian Ale,” Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Los Andes, Bogotá, Colombia (n.d.).
- [57] W.H. Coulibaly, K.F. N'guessan, I. Coulibaly, M. Cot, P. Rigou, K.M. Djè, Influence of Freeze-Dried Yeast Starter Cultures on Volatile Compounds of Tchapalo, a Traditional Sorghum Beer from Côte d'Ivoire,

Beverages 2016, Vol. 2, Page 35 2 (2016) 35.
<https://doi.org/10.3390/BEVERAGES2040035>.

[58] M. Zhang, F. Wang, R. Su, W. Qi, Z. He, Ethanol production from high dry matter corncob using fed-batch simultaneous saccharification and fermentation after combined pretreatment, *Bioresour Technol* 101 (2010) 4959–4964. <https://doi.org/10.1016/J.BIOTECH.2009.11.010>.

[59] M. Chen, L. Xia, P. Xue, Enzymatic hydrolysis of corncob and ethanol production from cellulosic hydrolysate, *Int Biodeterior Biodegradation* 59 (2007) 85–89.
<https://doi.org/10.1016/J.IBOD.2006.07.011>.

[60] M. Zhang, F. Wang, R. Su, W. Qi, Z. He, Ethanol production from high dry matter corncob using fed-batch simultaneous saccharification and fermentation after combined pretreatment, *Bioresour Technol* 101 (2010) 4959–4964. <https://doi.org/10.1016/J.BIOTECH.2009.11.010>.

[61] S. Rajeswari, D. Baskaran, P. Saravanan, M. Rajasimman, N. Rajamohan, Y. Vasseghian, Production of ethanol from biomass – Recent research, scientometric review and future perspectives, *Fuel* 317 (2022) 123448. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2022.123448>.

[62] 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. <https://doi.org/10.1002/ep.12838>.

[63] S.M. de Vasconcelos, A.M.P. Santos, G.J.M. Rocha, A.M. Souto-Maior, Diluted phosphoric acid pretreatment for production of fermentable sugars in a sugarcane-based biorefinery, *Bioresour Technol* 135 (2013) 46–52. <https://doi.org/10.1016/J.BIOTECH.2012.10.083>.

[64] M. del C. Recio-Ruiz, R. Ruiz-Rosas, F.J. García-Mateos, M.J. Valero-Romero, J.M. Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, An integrated approach to the valorization of pyrolysis products from

lignocellulosic residues and by-products, *Biomass Bioenergy* 196 (2025) 107676. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2025.107676>.

[65] R. Aniza, W.H. Chen, E.E. Kwon, Q.V. Bach, A.T. Hoang, Lignocellulosic biofuel properties and reactivity analyzed by thermogravimetric analysis (TGA) toward zero carbon scheme: A critical review, *Energy Conversion and Management: X* 22 (2024) 100538. <https://doi.org/10.1016/J.ECMX.2024.100538>.

[66] E. Arenas Castiblanco, J.H. Montoya, G.V. Rincón, Z. Zapata-Benabite, R. Gómez-Vásquez, D.A. Camargo-Trillos, A new approach to obtain kinetic parameters of corn cob pyrolysis catalyzed with CaO and CaCO₃, *Helijon* 8 (2022) e10195. <https://doi.org/10.1016/J.HELION.2022.E10195>.

[67] P. Thenmozhi, B. Rekha, R. Saravanathamizhan, K. Iyappan, Thermogravimetric and Kinetic Study of Pyrolysis of Corn Cob Biomass, *JREE* 6 (2019) 35–40.

[68] W. Xie, Y. Zhang, Y. Zhang, C. Liu, Y. Wang, Y. Xie, G. Ji, A. Li, Fast pyrolysis of biomass with diverse properties to produce liquid hydrogen storage molecules, *Carbon Capture Science & Technology* 12 (2024) 100230. <https://doi.org/10.1016/J.CCST.2024.100230>.

[69] C. Ravikumar, P. Senthil Kumar, S.K. Subhashni, P. V. Tejaswini, V. Varshini, Microwave assisted fast pyrolysis of corn cob, corn stover, saw dust and rice straw: Experimental investigation on bio-oil yield and high heating values, *Sustainable Materials and Technologies* 11 (2017) 19–27. <https://doi.org/10.1016/J.SUSMAT.2016.12.003>.

[70] X. Chen, Q. Che, S. Li, Z. Liu, H. Yang, Y. Chen, X. Wang, J. Shao, H. Chen, Recent developments in lignocellulosic biomass catalytic fast pyrolysis: Strategies for the optimization of bio-oil quality and yield, *Fuel Processing Technology* 196 (2019) 106180. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2019.106180>.

- [71] A.C.M. Vilas-Boas, L.A.C. Tarelho, J.M.O. Moura, H.G.M.F. Gomes, C.C. Marques, D.T. Pio, M.I.S. Nunes, A.J.D. Silvestre, Methodologies for bio-oil characterization from biomass pyrolysis: A review focused on GC-MS, *J Anal Appl Pyrolysis* 185 (2025) 106850. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2024.106850>.
- [72] O. Ioannidou, A. Zabaniotou, E. V. Antonakou, K.M. Papazisi, A.A. Lappas, C. Athanassiou, Investigating the potential for energy, fuel, materials and chemicals production from corn residues (cobs and stalks) by non-catalytic and catalytic pyrolysis in two reactor configurations, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13 (2009) 750–762. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2008.01.004>.
- [73] A.M. Azeez, D. Meier, J. Odermatt, T. Willner, Fast pyrolysis of African and European lignocellulosic biomasses using Py-GC/MS and fluidized bed reactor, *Energy and Fuels* 24 (2010) 2078–2085. https://doi.org/10.1021/EF9012856/ASSET/IMAGES/LARGE/EF-2009-012856_0003.JPG.
- [74] L. Dai, Y. Wang, Y. Liu, C. He, R. Ruan, Z. Yu, L. Jiang, Z. Zeng, Q. Wu, A review on selective production of value-added chemicals via catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass, *Science of The Total Environment* 749 (2020) 142386. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.142386>.
- [75] Supriyanto, D.O. Usino, P. Ylitervo, J. Dou, M.H. Sipponen, T. Richards, Identifying the primary reactions and products of fast pyrolysis of alkali lignin, *J Anal Appl Pyrolysis* 151 (2020) 104917. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2020.104917>.
- [76] M. del C. Recio-Ruiz, R. Ruiz-Rosas, F.J. García-Mateos, M.J. Valero-Romero, J.M. Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, An integrated approach to the valorization of pyrolysis products from lignocellulosic residues and by-products, *Biomass Bioenergy* 196 (2025) 107676. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2025.107676>.

- [77] R.K. Mishra, S.M. Chistie, S.U. Naika, K. Mohanty, Catalytic pyrolysis of biomass over zeolites for bio-oil and chemical production: A review on their structure, porosity and acidity co-relation, *Bioresour Technol* 366 (2022) 128189. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2022.128189>.
- [78] H. Zhang, R. Xiao, H. Huang, G. Xiao, Comparison of non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of corncob in a fluidized bed reactor, *Bioresour Technol* 100 (2009) 1428–1434. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.08.031>.
- [79] E. Pehlivan, N. Özbay, A.S. Yargıcı, R.Z. Şahin, Production and characterization of chars from cherry pulp via pyrolysis, *J Environ Manage* 203 (2017) 1017–1025. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2017.05.002>.
- [80] Objetivos y metas de desarrollo sostenible - Desarrollo Sostenible, (n.d.). <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/> (accessed April 3, 2025).