

CROMATOGRAMAS GRAM-SCHMIDT DEL ÁCIDO PIROLEÑOSO OBTENIDO EN LA PIROLISIS DE DIFERENTES BIOMASAS VEGETALES

Enma Manals Cutiño, Margarita Penedo Medina, Giselle Giralt Ortega, Yayné Beltrán
Guilarte, Ana Estela Sánchez del Campo
Facultad de Ingeniería Química, Universidad de Oriente

En este trabajo se muestra el resultado de la caracterización química del ácido piroleñoso obtenido por pirolisis de bagazo de caña, residuo de tabaco y cascarilla de café, en una instalación de pirolisis a escala de banco. Los cromatogramas del ácido piroleñoso obtenido de cada tipo de biomasa, fueron construidos a partir de los interferogramas (cromatogramas Gram-Schmidt). Los componentes principales identificados fueron el agua y el ácido acético, así como el ácido fórmico, ácido butírico y ácido butanoico. También se encontraron presentes compuestos como fenol y cresol. En el caso del ácido piroleñoso proveniente de la pirolisis de residuo de tabaco, se identificaron compuestos como acetamida, nicotina, propionamida y pirrolidinona.

Palabras clave: pirolisis, ácido piroleñoso, cromatogramas Gram-Schmidt.

This paper shows the results of chemical characterization of pyroligneous acid obtained by pyrolysis of sugarcane bagasse, residue of tobacco and coffee husks, for pyrolysis at bank scale. Pyroligneous acid chromatograms obtained from each type of biomass were constructed from the interferograms (Gram-Schmidt chromatograms). The major components identified were water and acetic, formic, butyric and butanoic acid. There were also present compounds such as phenol and cresol. In the case of pyroligneous acid from pyrolysis residue of tobacco were identified as acetamide compound, nicotine, and pyrrolidinone propionamida.

Keywords: pirolisis, pyroligneous acid, Gram-Schmidt chromatograms.

Introducción

La pirolisis de la biomasa vegetal es un proceso muy extendido, dada la posibilidad de obtener productos como el carbón vegetal, biocombustibles y sustancias químicas diversas. Actualmente la tecnología preferida para la obtención de bio combustibles es la pirolisis flash a alta temperatura con muy corto tiempo de residencia (Demirbas, 2004). La pirolisis rápida ha permitido obtener también alta conversión de la biomasa en productos líquidos con determinadas condiciones (Sensöz *et al.*, 2000; Brigwater, 2003 y 2004; Li *et al.*, 2004; Asadullah *et al.*, 2008).

Los procesos de pirolisis lenta, como es el caso de la carbonización, se hallan muy extendidos sobre todo en los países menos desarrollados. Por ejemplo en la zona oriental de Cuba se aplica la carbonización, y se utilizan como materias primas

residuos forestales y otros tipos de materiales lignocelulósicos en la obtención de carbón vegetal, una parte del cual es empleado en la obtención de carbón activado (Labrada, 2005). Estos procesos de carbonización son muy rústicos y no poseen sistemas de recolección de productos volátiles, emitiéndose dichas sustancias a la atmósfera, dando lugar a la contaminación ambiental.

Los productos volátiles de la pirolisis de biomasa vegetal son el resultado de la descomposición de los macro componentes (celulosa, hemicelulosa y lignina) y de reacciones secundarias entre los compuestos volátiles formados en la descomposición primaria. En la pirolisis ocurren reacciones complejas de despolimerización, hidrólisis, oxidación, deshidratación y decarboxilación. Los productos volátiles al condensarse, dan lugar a un líquido que contiene dos fases: una fase acuosa denominada ácido

piroleñoso (AP) formada por compuestos orgánicos oxigenados de bajo peso molecular; y otra fase no acuosa denominada alquitrán, con compuestos orgánicos insolubles de alto peso molecular como fenol, pirocatecol, guayacol, cresol, metil-cresol, tolueno, xileno, naftaleno, y otros hidrocarburos.

Los líquidos de pirolisis poseen un carácter ácido, debido al contenido de compuestos orgánicos como el ácido acético, el ácido fórmico, y otros de bajo peso molecular (Penedo, 2000; Zanzi, 2002; García *et al.*, 2002; Brigwater, 2003; Müller-Hagedorn *et al.*, 2003; Demirbas, 2004; Oasmaa y Meier, 2005; Yanik *et al.*, 2007; Worasuwannarak *et al.*, 2007). Dichos líquidos se han utilizado en diversos estudios realizados en la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad de Oriente, entre ellos se destacan los siguientes: formulación de emulgentes para la preparación de emulsiones petróleo/agua, formulación de agentes espumantes para la flotación de cobre; formulación de agentes de lixiviación para la recuperación de cobalto contenido en colas del proceso carbonato amoniacal (Brossard, 1997; Falcón y Carbonel, 2002; Varela *et al.*, 2002; Penedo, 2008).

Uno de los productos líquidos más abundantes de la pirolisis lenta es el ácido piroleñoso, el cual es una mezcla compleja de compuestos orgánicos, con un alto contenido de agua y ácido acético. Este trabajo estuvo dirigido a la identificación de los compuestos orgánicos presentes en el ácido piroleñoso obtenido en una instalación a escala de banco, a partir de tres tipos de biomasa vegetal, obteniendo los cromatogramas Gram-Schmidt, resultantes de análisis de cromatografía gaseosa combinado con la espectroscopia infrarroja.

Materiales y métodos

Pirolisis de biomasa vegetal

Para la obtención del ácido piroleñoso (AP) se desarrolló la pirolisis a escala de banco (figura 1). La instalación cuenta con un reactor de cama fija y un sistema de separación – condensación para obtener los productos líquidos. El procedimiento de pirolisis aparece reportado por Cantillo y Delás (2003).

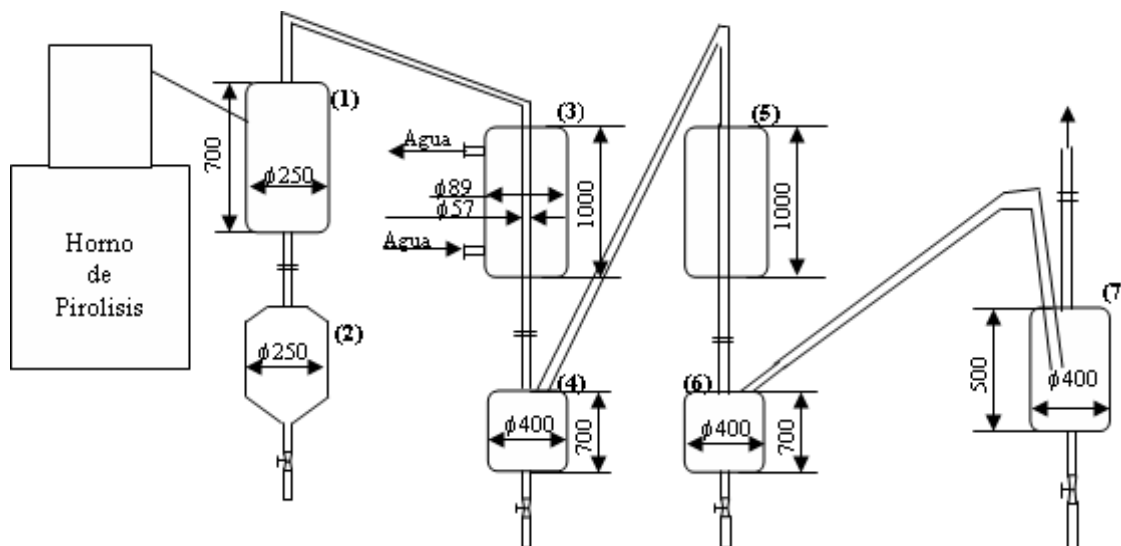
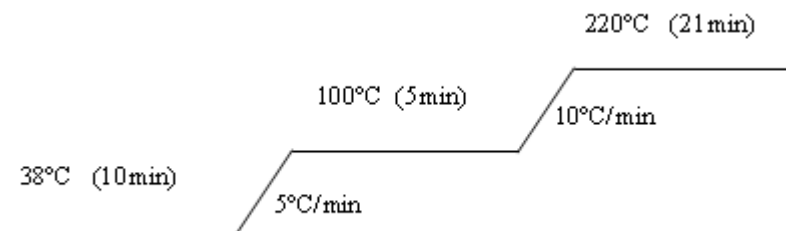


Fig. 1 Esquema del sistema de separación.

Legenda: 1. Separador de alquitrán; 2. Colector de alquitrán; 3. Condensador de productos volátiles; 4. Colector de líquidos; 5. Condensador de productos volátiles; 6. Colector de líquidos; 7. Trampa.

En los colectores 2, 4, 6 y 7 se acumulan el alquitrán vegetal y el ácido piroleñoso, los cuales son separados por decantación posteriormente. Las biomásas de partida para la obtención de ácido piroleñoso fueron el bagazo de caña, cascarilla de café y residuos de procesamiento de hojas de tabaco, las cuales se utilizaron integralmente, sin clasificación previa.



La temperatura del inyector fue de 200 °C y se utilizó como gas portador nitrógeno a una presión de 177 KPa. Los productos así separados son detectados por un espectrómetro FTIR, Nicolet modelo Magna 560 utilizando un detector MCT refrigerado con nitrógeno líquido. Al final se obtuvieron una serie de espectros infrarrojos en función del tiempo de elución a partir de los cuales se generó el cromatograma. Los cromatogramas fueron construidos a partir de los interferogramas (cromatogramas Gram-Schmidt). La interpretación de espectros se realizó comparando los espectros obtenidos con los espectros contenidos en la librería de Aldrich en fase vapor.

Resultados y discusión

El ácido piroleñoso obtenido de cada biomasa, decantado de sus mezclas con el alquitrán vegetal que se producen en la pirólisis, fue filtrado y a continuación se realizó la determinación del pH. Como resultado de dichas determinaciones se obtuvieron los valores siguientes: AP de bagazo de caña: 2,73; AP de cascarilla de café: 4,78; AP de residuo de tabaco: 8,24

En las figuras 2, 3 y 4 se muestran los cromatogramas Gram-Schmidt correspondientes al AP obtenido a partir de bagazo de caña, cascarilla de café y residuo de tabaco respectivamente. En todos los casos el componente

Análisis de cromatografía Gram-Schmidt para la caracterización del ácido piroleñoso

La composición del ácido piroleñoso (AP) se determinó utilizando un cromatógrafo marca Shimadzu, modelo GC-14A; columna capilar con fase estacionaria de PEG de longitud 30 metros y diámetro interno de 0,53 mm. La temperatura de la columna se controló mediante el programa siguiente:

más abundante fue el agua, con mayor contenido en el caso del AP de tabaco.

En el caso del AP proveniente del bagazo de caña (figura 2) la sustancia orgánica de mayor contenido relativo, expresado indirectamente por el área del pico es el ácido acético; le siguen el ácido butírico (pico 7), el fenol (pico 9) y el ácido fórmico (pico 6), además de contener metanol, cresol y alcohol furfurílico. Este resultado concuerda con los obtenidos por García *et al.*, 2002, los cuales identificaron en la fase acuosa obtenida por pirólisis al vacío de bagazo de caña los compuestos siguientes: ácido acético, 1-hidroxi-2-propanona; ácido propanoico, 1-hidroxi-2-butanona, ciclopentanona, 2-furancarboxialdehído (furfural), 1-acetiloxi 2-propanona, metilciclopenten-1-ona, 2 furan-etanona-1, 5-metil-2-furancarboxialdehído, fenol, 2-metil fenol, 4-metil fenol, 2-metoxi fenol. Reportan, además que el ácido piroleñoso tuvo un 16 % de concentración de compuestos orgánicos, siendo su pH 2.

El cromatograma Gram-Schmidt del ácido piroleñoso obtenido por pirólisis de cascarilla de café se muestra en la figura 3. Como se observa las sustancias de mayor contenido relativo son las mismas que las identificadas en el ácido piroleñoso del bagazo de caña, el agua y el ácido acético. En este caso el metanol (pico 3), el fenol (pico 8) y el ácido butanóico (pico 7), son los más abundantes.

La caracterización físico química del ácido piroleñoso de cascarilla de café mostró que este líquido tiene un pH 4,78, siendo menos ácido que el ácido piroleñoso obtenido a partir del bagazo de caña.

En el ácido piroleñoso obtenido por pirolisis del residuo de tabaco se identificaron mayor número de sustancias orgánicas. Además del ácido acético, presente en menor proporción que en los ácidos piroleñosos de bagazo de caña y café, contiene compuestos del grupo de las aminas como la nicotina, acetamida, propionamida entre otras sustancias. El contenido de agua, 83 %, fue superior al de los AP de bagazo de caña y cascarilla de café. Los resultados de estudios de cromatografía gaseosa, pirolisis/cromatografía gaseosa/FTIR reportados en otros trabajos señalan la presencia de esos compuestos. Así, Yi *et al.* (2005) en la pirolisis de tabaco a temperatura de 600 °C y velocidad de calentamiento de 15 K/s, identificaron los compuestos siguientes: agua, ácidos de cadena larga, nicotina, ácido acético, fenol, metanol, formaldehído, acetona y pirrolidinona.

Demirbas (2004) reporta la composición química de la fase acuosa de los líquidos de pirolisis de tabaco, apareciendo como componentes principales la 1-Hidroxi-2 propanona, metanol, ácido acético, 1-hidroxi-2 butanona, alcohol furfurílico, furfural y

acetona, no observándose en ese caso compuestos del grupo de las aminas.

Demirbas (2004) y Yaman (2004) explican la aparición de determinados compuestos como resultado de la descomposición térmica de la biomasa. Así, en el caso del agua, se plantea que surge por la deshidratación de la biomasa. El metanol, presente en los tres ácidos analizados, surge por el rompimiento de metil éster y/o de los éteres, así como por descomposición de peptinas y grupos metoxilos. El ácido acético se forma por la descomposición térmica de los tres componentes principales de la fibra vegetal, pero fundamentalmente a partir de los grupos acetilos de la hemicelulosa, mientras que el furfural se forma por deshidratación de las unidades de xilosa. Cuantitativamente, los compuestos 1-hidroxi-2-propanona y 1-hidroxi-2-butanona también aparecen en líquidos de pirolisis de tabaco (Demirbas, 2004); estos dos alcoholes son parcialmente esterificados a ácido acético. En la pirolisis lenta convencional estos dos compuestos no se encuentran en grandes cantidades debido a su poca estabilidad. En general la descomposición térmica de los xilanos da lugar básicamente a la aparición de agua, metanol, ácido fórmico, acético, y propanoico, 1-hydroxy-2-propanone, 1-hydroxy-2-butanone y 2-furfuraldeyde.

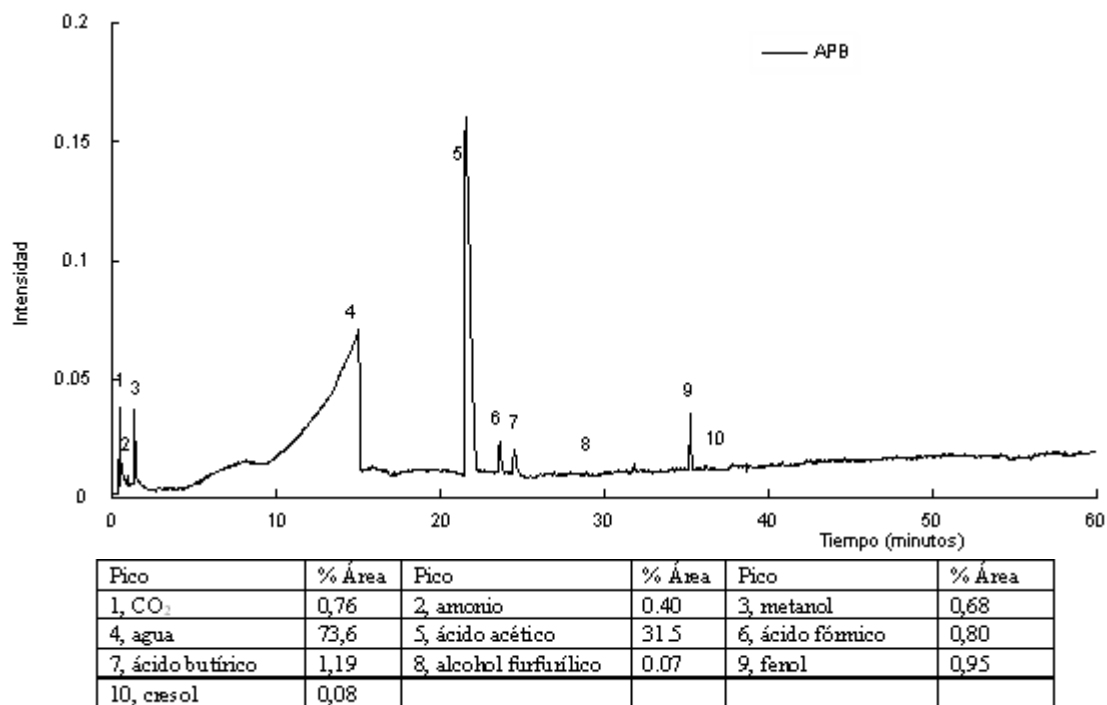
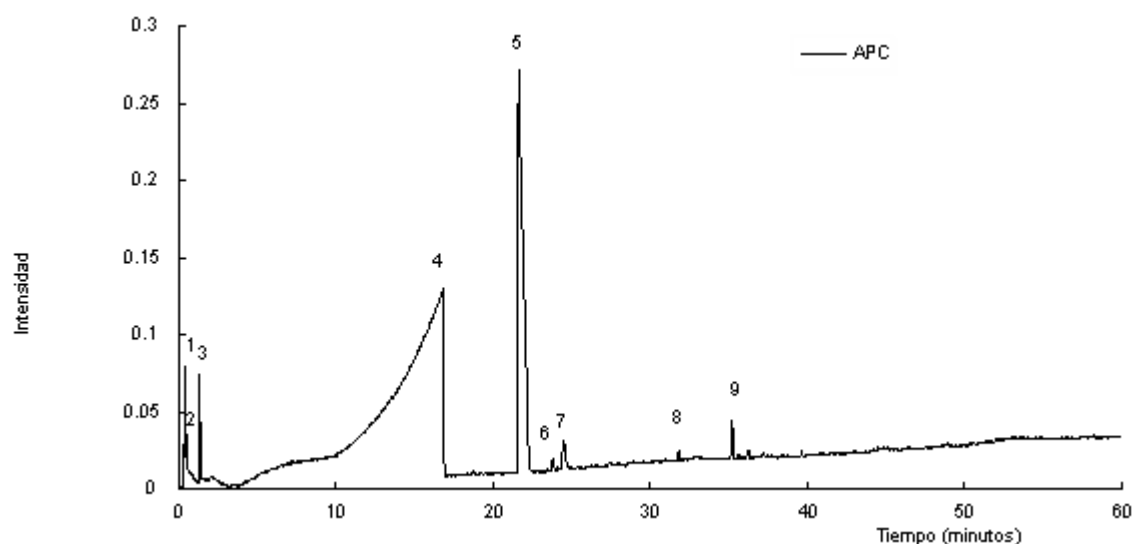
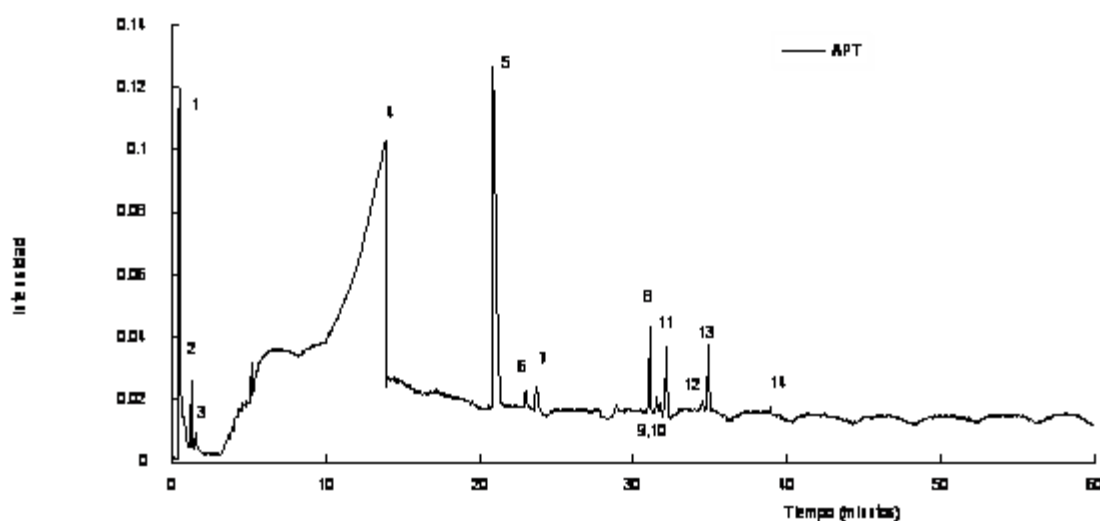


Fig. 2 Cromatograma Gram-Schmidt del ácido piroleñoso de bagazo de caña.



Pico	%área	Pico	%área	Pico	%Área
1, CO ₂	1,31	2, amonio	0,33	3, metanol	0,98
4, agua	74,71	5, ácido acético	20,31	6, ácido fórmico	0,10
7, ácido butanoico	1,15	8, fenol	0,92	9, cresol	0,20

Fig. 3 Cromatograma Gram-Schmidt del ácido piroleñoso de cascarilla de café.



Pico	% área	Pico	% área	Pico	% área
1 Amonio	4,2	2 metanol	0,28	3 propanol	0,03
4 agua	83	5 ácido acético	8,47	6 ácido fórmico	0,31
7 ácido butírico	0,51	8 acetamida	1,00	9 ácido 3 metil pentanoico	0,20
10 propionamida	0,11	11 nicotina	0,96	12 fenol	0,17
13 2-pirrolidiona	0,62	14 cresol	0,08		

Fig. 4 Cromatograma Gram-Schmidt del ácido piroleñoso de residuos de tabaco.

En la figura 5 se representan en forma de diagrama de barras, el contenido de todos los compuestos identificados en la cromatografía Gram-Schmidt, para cada tipo de ácido piroleñoso. En el caso de los ácidos provenientes de la pirolisis del bagazo de caña y de la cascarilla de café se observa mayor presencia de ácidos carboxílicos y fenoles, así como cetonas, alcoholes y aldehídos, dado el alto contenido de hemicelulosa y celulosa de las fibras vegetales las cuales al descomponerse térmicamente dan lugar a la volatilización de este tipo de compuestos orgánicos.

En el ácido piroleñoso de tabaco los compuestos que predominan, después del ácido acético, son los del grupo de las aminas como la acetamida, propionamida y nicotina; sin embargo el contenido de compuestos fenólicos es menor, en este caso debe tenerse en cuenta que la lignina es el precursor fundamental de estos compuestos, y en el residuo de tabaco el contenido de lignina es mucho menor que en el bagazo de caña y cascarilla de café (Kelley *et al.*, 2004; Murillo B., 1974; Pütün *et al.*, 2007).

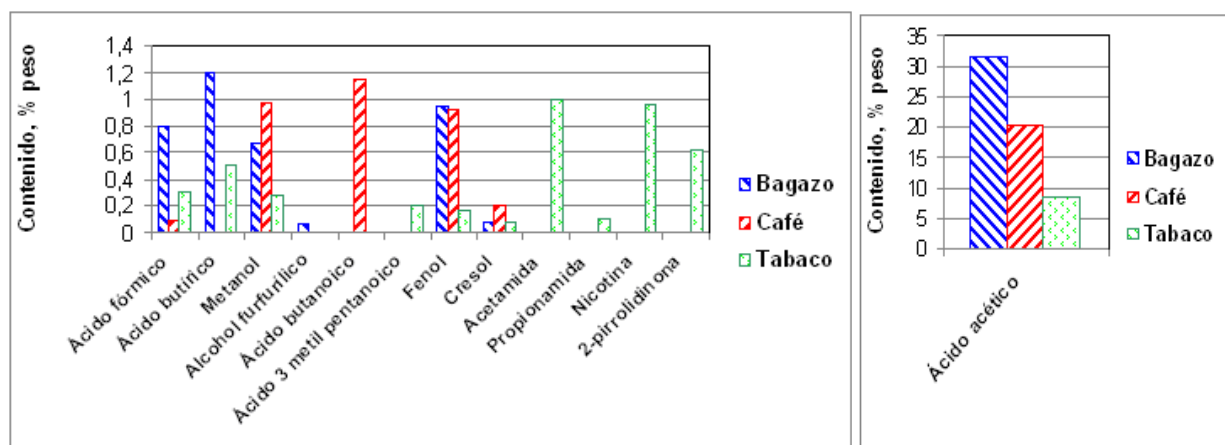


Fig. 5 Contenido de compuestos orgánicos identificados en el ácido piroleñoso de bagazo de caña, cascarilla de café y tabaco.

Conclusiones

Como resultado de los cromatogramas Gram-Schmidt fue posible identificar compuestos presentes en el ácido piroleñoso de bagazo de caña, cascarilla de café y residuo de tabaco. El ácido piroleñoso es una mezcla compleja de agua y compuestos orgánicos; y el contenido de estos últimos depende de la biomasa de partida. El ácido acético fue el compuesto orgánico de mayor concentración en cada ácido, estando en mayor concentración en el AP de bagazo de caña. En el caso del AP resultante de la pirolisis de residuo de

tabaco se destaca la presencia de compuestos del grupo de las aminas, como nicotina, acetamida y propionamida; y su carácter ligeramente básico a diferencia del ácido piroleñoso que se obtuvo por pirolisis de bagazo de caña y de cascarilla de café.

Agradecimientos

Al departamento de Ciencia y Tecnología de Polímeros, Universidad del País Vasco, por su colaboración en la realización de los análisis de cromatografía gaseosa y FTIR.

Anexo 1

Biomasa	Lignina	Hemicelulosa	Celulosa	Carbono fijo	Volátiles	Referencia
Bagazo de caña	18,6 %	22,5 %	41,9 %	14,7	82,6	Kelley <i>et al.</i> 2004
Cascarilla de café	17-24 %	20 %	46 %	19,1	78,5	Murillo B. 1974
Residuo de tabaco	9,20 %	44,25 %	60,36 %*	13,43	67,67	Pütün <i>et al.</i> 2007
Asemin de pino	26,7 %	20,8 %	49,8 %	12,8***	86,6** 87 ***	Müller <i>et al.</i> 2003 **Liu <i>et al.</i> 2002 *** Klass 1998
Biomasa	Proceso de pirolisis, condiciones de operación	de	Análisis de caracterización, principales componentes identificados en los líquidos de pirólisis	Referencia		
Bagazo de caña	Pirolisis convencional, escala piloto 400 °C		IR Grupos hidroxilos, amidas, grupos carboxílicos, cetonas, anillos aromáticos	Brossard y Cortez, 1997		
Pino, paja de maíz, madera dura	Pirolisis flash, cama fluidizada, 530 °C		GC/MS Ácido fórmico (metanoico), ácido acético (etanoico) ácido propanoico, ácido 2-Metilpropanoico (isobutírico) Hidroxietanoico (glicólico), Butanoico (butírico), 2-Hidroxi propanoico (láctico), ácido pentanoico, ácido hexanoico	Sipilä, <i>et al.</i> 1998		
Bagazo de caña	Termo reactor de cama fija T _{máx} - 600 °C		Métodos gravimétricos y fotométricos Ácidos, alcoholes, cetonas, ésteres, aldehídos, furfural	Zandersons <i>et al.</i> 1999		
Semilla de <i>Brassica napus</i> (nabo)	Reactor de cama fija 500 °C 40 °C min ⁻¹		FTIR Fenoles, alcoholes, cetonas, quinonas, grupos aldehídos, alcanos, alquenos, grupos aromáticos	Şensöz <i>et al.</i> 2000		
Bagazo de caña	Pirolisis al vacío T- 450 °C 10 °C min ⁻¹		GC/MS Metanol, etanol, ácido acético, 2-propanona, 1-hidroxi, 3-metil-1-butino, fenol, 1,2-ciclopentanodiona, 3-metil, fenol, 4-metil, fenol, 4-metoxi	Penedo <i>et al.</i> 2000		

(continuación anexo 1)

Bagazo resultante del procesamiento del girasol	Caracterización por FTIR Pirolisis lenta de bagazo de girasol	FTIR Alcoholes, fenoles, alcanos, cetonas, quininas, alquenos, hidrocarburos aromáticos...	Yorgun <i>et al.</i> , 2001
Bagazo resultante del procesamiento del girasol	<i>Reactor tubular de cama fija</i> 400-700 °C; 5 °C/s	FTIR, GC Mezcla de compuestos orgánicos alifáticos y aromáticos	Ferdi (2002)
Bagazo de caña	Pirolisis al vacío T – 500 °C Velocidad de calentamiento: 12 °C min ⁻¹	GC-MS Ácido acético; α-hidroxi-2-propanona; ácido propanoico; 1-hidroxi-2-butanona; ciclopentanodiona; fenoles; ácido hexadecanoico,...	García <i>et al.</i> 2002
Semillas de cereza	Reactor de cama fija, con flujo de N ₂ T – 300-800 °C Velocidad de calentamiento: 5-20 K min ⁻¹	FTIR: Hidrocarburos alifáticos y aromáticos; compuestos hidroxilos y carbonilos,	González <i>et al.</i> (2003)
Madera: (<i>Carpinus betulus</i> , <i>Juglans regia</i> , <i>Pinus sylvestris</i>)	Pirolisis fraccionada T _{máx} – 500 °C Velocidad de calentamiento -5 °C min ⁻¹	GC/MS Identifican ~ 50 compuestos orgánicos, siendo el más abundante el ácido acético, y ~20 atribuibles a la descomposición de la lignina (catecol, guayacol)	Müller <i>et al.</i> 2003
Desechos ajonjolí	Pirolisis rápida, cama fija T – 400-700 °C Velocidad de calentamiento -	IR, GC, ¹ H-NMR Fenoles, alcoholes, alcanos, cetonas, aldehídos, alquenos, compuestos aromáticos...	Ateş, Pütün y Pütün, 2004

(continuación anexo 1)

Fibras de <i>Linum usitatissimum</i>	Pirolisis rápida, cama fija T- 550 °C Velocidad de calentamiento: 300 °C min ⁻¹	FTIR,GC Fenoles, alcoholes, alcanos, cetonas, quinonas, aldehídos, alcanos, alquenos, grupos aromáticos	Ackgoz <i>et al.</i> , 2004
Fibra de algodón	Py-GC-MS T _{máx} - 600 °C Velocidad de calentamiento -10 °C min ⁻¹	Análisis (PY-GC-MS) alcoholes, aldehídos, cetonas, furanos, benceno, ésteres, éteres, H ₂ O y CO ₂ (CO),	Zhu <i>et al.</i> 2004
Madera de haya, de pino, Tallos de tabaco	Reactor tubular T - 775 K	GC Componentes principales: ácido acético, metanol, 1, hidroxí-2-propanona; además furfural, acetona, 2,6-dimetoxi fenol; guayacol; acetaldehído, entre otros	Demirbas 2005
Madera de pino, Celulosa	Pirolisis rápida T _{máx} - 500 °C Velocidad de calentamiento 600 °C s ⁻¹	Py-GC Levoglucozano, Levoglucofenona	Dobele <i>et al.</i> 2005
Pino, abeto, madera blanda, madera dura	Líquidos procedentes de pirolisis en cama fluidizada, cono rotatorio, pirolisis al vacío, cama transportada. Temperaturas entre 460 y 510 °C,	GC-HPLC Ácidos orgánicos, aldehídos, cetonas y alcoholes; azúcares, fenoles, hidrocarburos poliaromáticos	Oasmaa y Meier, 2005
Residuo de tabaco	Pirolisis rápida y pirolisis lenta 700 °C, máx	GC y FTIR Ácidos carboxílicos, fenoles, alcoholes, alcanos, cetonas, aldehídos	Pütün <i>et al.</i> 2007

Anexo 2

814

A. Demirbas / J. Anal. Appl. Pyrolysis 71 (2004) 803–815

Table 3
Chemical compositions of aqueous phase from liquid fraction of pyrolysis products from the samples of tobacco stalk and yellow pine

Compound	Tobacco stalk	Yellow pine
Acetaldehyde	0.34	0.76
Methanol	6.26	5.87
Acetone	0.91	0.64
Methyl acetate	0.51	0.38
Guaiacol	0.25	0.39
4-Methyl-guaiacol	0.43	0.38
2-Butanone	0.32	0.25
Acetic acid	4.55	13.85
1-Hydroxy-2-propanone	8.46	10.40
1-Hydroxy-2-butanone	3.82	4.25
Furfural	1.65	1.52
Furfurylic alcohol	1.72	1.28
2,6-Dimethoxyphenol	0.56	0.80
2-Methyl-2,6-dimethoxyphenol	0.44	0.73
Undetermined	69.78	58.50

Source: Ref. [9].

Referencia 9: A, Demirbas, Energy Sources 24 (2002) 337–345.

Bibliografía

1. Asadullah M., M. Anisur Rahman, M. Mohsin Ali, M. Abdul Motin, M. Borhanus Sultan, M. Robiul Alam, M. Sahedur Rahman. "Jute stick pyrolysis for bio-oil production in fluidized bed reactor". *Bioresource Technology* 99, 44–50. 2008.
2. Bridgwater, A.V., Renewable and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal*. 91 (2-3) 87–102, 2003.
3. Bridgwater, A.V., "Biomass fast pyrolysis", *Therm. Sci.* 8 (2) 21-49, 2004.
4. Brossard Perez, L. E., Cortez, I. A. B., "Potential for the use of pyrolytic tar from bagasse in industry". *Biomass and Bioenergy* 12 (5) 363-366, 1997.
5. Cantillo, A. R., Delás L., "Diseño, construcción, montaje y operación de una instalación a escala piloto para la pirólisis de la biomasa". Trabajo de Diploma. Universidad de Oriente. 2003.
6. Demirbas A., "Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 71 (2) 803–815, 2004.
7. Falcón H.J., J. Carbonell M., "Fuel emulsion Employed Lignocellulosic Pyrolysis as Emulsifying Agents", en *Energy & Flues*, Nov./Dic. 2002.
8. García, P. M., Chaala. A., Roy, Ch., "Vacuum pyrolysis of sugarcane bagasse". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 65 (2) 111-136, 2002.
9. Kelley, Stephen S, "Rapid analysis of the chemical composition of agricultural fibers using near infrared spectroscopy and pyrolysis molecular beam mass spectrometry", *Biomass and Bioenergy* 27, 77 – 88. 2004.
10. Labrada, V.B., "Obtención de carbón activado de residuos lignocelulósicos por método de activación con etapa de lixiviación a escala de laboratorio". Tesis presentada en opción al grado científico de Doctor en Ciencias Técnicas. Universidad de Oriente. 2005.
11. Li S., S. Xu, S. Liu, Ch. Yang, Q. Lu, "Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas", *Fuel Processing Technology*. 85 (8-10) 1201– 1211, 2004.
12. Murillo, B. Reunión Internacional sobre la Utilización de Subproductos del Café en la Alimentación Animal y otras Aplicaciones Agrícolas e Industriales, 1. Turrialba (Costa Rica), Junio 11-14, 1974. Informe Final.

-
13. Müller-Hagedorn, M., Bockhorn H., Krebs L., Müller U. "A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species": *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. Vol. 68-69, 231-249, 2003.
 14. Oasmaa, A., Meier D., "Norms and standards for fast pyrolysis liquids, 1 Round robin test", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 73 (2) 323-334, 2005.
 15. Penedo ,M., Obtención de productos líquidos de la pirólisis del bagazo de caña. Su aplicación en la formulación de emulgentes para emulsiones agua – diesel. Tesis de Maestría en Ingeniería de Procesos, Universidad de Oriente. Facultad de Ingeniería Química, Santiago de Cuba. 2000.
 16. Penedo M.M., "Extracción de elementos metálicos de las colas de la tecnología carbonato amoniacal con líquidos de pirolisis". Tesis doctoral. Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, 2008.
 17. Pütün, A.E., Önal E., Burcu U. B., Özbay N., "Comparison between the "slow" and "fast" pyrolysis of tobacco residue". *Industrial Crops and Products*. 26 (3) 307-314, 2007.
 18. Sensöz. S., D. Angin, S. Yorgun. "Influence of particle size on the pyrolysis of rapeseed (Brassica napus L.): fuel properties of bio-oil". *Biomass and Bioenergy* 19 (4) 271-279, 2000.
 19. Varela Q. N., L. Brossard, B. Dupotey, M. Penedo, "Influencia de las soluciones alcalizadas en la flotación de minerales de cobre. Parte I", *Tecnología Química*. XXII (1) 93-101, 2002.
 20. Worasuwanarak, N., T. Sonobe, W. Tanthapanichakoon, "Pyrolysis behaviors of rice straw, rice husk, and corncob by TG-MS technique!", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78 (2) 265-271, 2007.
 21. Yaman S. "Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks". *Energy Conversion and Management* 45, 651-671. 2004.
 22. Yanik, J., Ch. Kornmayera, M. Saglama, M. Yüksela, "Fast pyrolysis of agricultural wastes: Characterization of pyrolysis products". *Fuel Processing Technology*. 88 (10) 942-947; 2007.
 23. Yi, S.Ch, M. Halaligol, S. Hoon. The prediction of the effects of tobacco type on smoke composition from the pyrolysis modeling of tobacco shreds. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 74, 181-192. 2005.
 24. Zanzi, R., K. Sjostrom, E. Bjornbom, "Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature". *Biomass and Bioenergy*. 23 (5) 357-366, 2002.