



Instituto Politécnico Nacional



Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios
sobre Medio Ambiente y Desarrollo

Degradación pirolítica de sargazo: Un estudio termocinético

Presenta:

Ing. José Eduardo González Alatraste

Para obtener el grado de:

Maestro en Ciencias en Estudios Ambientales y de la
Sustentabilidad

Directores de tesis:

Dr. Víctor Florencio Santes Hernández

Dr. Enelio Torres García



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARIA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REGISTRO DE TEMA DE TESIS Y DESIGNACIÓN DE DIRECTORES DE TESIS

México, D.F. a 20 de Junio del 2019

El Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CIEMAD en su sesión ordinaria No. VI-19 celebrada el día 19 del mes de Junio de 2019 conoció la solicitud presentada por el alumno:

González

Apellido paterno

Alatraste

Apellido materno

José Eduardo

Nombre

Con registro:

A	1	9	0	2	0	3
---	---	---	---	---	---	---

Aspirante de: Maestría en Ciencias en Estudios Ambientales y de la Sustentabilidad

1.- Se designa al aspirante el tema de tesis titulado:
Degradación pirolítica de sargazo: Un estudio termocinético

De manera general el tema abarcará los siguientes aspectos:

a) Adecuación física y caracterización de la muestra

b) Estudio térmico por uso combinado de técnicas termoanalíticas: Análisis Termogravimétrico, Análisis Termogravimétrico Diferencial y Calorimetría Diferencial de Barrido (TGA-DTG/DSC), así como análisis de los productos gaseosos por Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

c) Evaluación termocinética (dependencia de la conversión con la temperatura)

2.- Se designan como Directores de Tesis a los Profesores:
Dr. Víctor Florencio Santes Hernández y Dr. Enelio Torres García

3.- El trabajo de investigación base para el desarrollo de la tesina será elaborado por el alumno en:
CIEMAD y trabajo de campo

que cuenta con los recursos e infraestructura necesarios.


4.- El interesado deberá asistir a los seminarios desarrollados en el área de adscripción del trabajo desde la fecha en que se suscribe la presente hasta la aceptación de la tesis por la Comisión Revisora correspondiente:

Directores de Tesis


Dr. Víctor Florencio Santes Hernández



Dr. Enelio Torres García

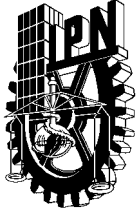
Aspirante


José Eduardo González Alatraste

Presidente del Colegio


DR. VÍCTOR FLORENCIO SANTES HERNÁNDEZ


SECRETARIA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
CIEMAD DIRECCIÓN



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de siendo las horas del día del mes de del se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Posgrado del: para examinar la tesis titulada: del (la) alumno (a):

Apellido Paterno:	González	Apellido Materno:	Alatriste	Nombre (s):	José Eduardo
--------------------------	-----------------	--------------------------	------------------	--------------------	---------------------

Número de registro:

Aspirante del Programa Académico de Posgrado:

Una vez que se realizó un análisis de similitud de texto, utilizando el software antiplagio, se encontró que el trabajo de tesis tiene 30 % de similitud. **Se adjunta reporte de software utilizado.**


Después que esta Comisión revisó exhaustivamente el contenido, estructura, intención y ubicación de los textos de la tesis identificados como coincidentes con otros documentos, concluyó que en el presente trabajo **SI** **NO** **SE CONSTITUYE UN POSIBLE PLAGIO.**

JUSTIFICACIÓN DE LA CONCLUSIÓN: *(Por ejemplo, el % de similitud se localiza en metodologías adecuadamente referidas a fuente original)*
El porcentaje de similitud corresponde a las fuentes bibliográficas, citadas correctamente.

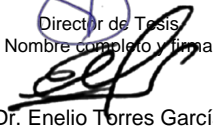
****Es responsabilidad del alumno como autor de la tesis la verificación antiplagio, y del Director o Directores de tesis el análisis del % de similitud para establecer el riesgo o la existencia de un posible plagio.**

Finalmente, y posterior a la lectura, revisión individual, así como el análisis e intercambio de opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR** **SUSPENDER** **NO APROBAR** la tesis por **UNANIMIDAD** o **MAYORÍA** en virtud de los motivos siguientes:

Aprobado cumpliendo con todos los requisitos establecidos.


Dr. Víctor Florencio Santes Hernández

Director de Tesis
Nombre completo y firma


Dr. Enelio Torres García

2º Director de Tesis (en su caso)
Nombre completo y firma

COMISIÓN REVISORA DE TESIS


Dr. Carlos Eduardo Santolalla Vargas

Nombre completo y firma


Dra. Issis Claudette Romero Ibarra

Nombre completo y firma

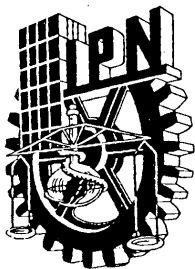

M. en C. María de la Luz Valderrábano Almegua

Nombre completo y firma


Dr. Víctor Florencio Santes Hernández

Nombre completo y firma
PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México el día 25 del mes de junio del año 2021, el (la) que suscribe José Eduardo González Alatraste alumno (a) del Programa de Maestría en Ciencias en Estudios Ambientales y de la Sustentabilidad con número de registro A190203, adscrito al Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios sobre Medio Ambiente y Desarrollo, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. Víctor Florencio Santes Hernández y Dr. Enelio Torres García y cede los derechos del trabajo intitulado Degradación pirolítica de sargazo: Un estudio termocinético, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección jgonzaleza1110@alumno.ipn. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

José Eduardo González Alatraste

Nombre y firma del estudiante

Índice General

Índice de Tablas.....	8
Índice de Figuras	9
Acrónimos, siglas y símbolos	10
Glosario	11
Resumen	13
Abstract.....	14
Introducción	15
Capítulo 1 Antecedentes.....	17
1.1 Sargazo	18
1.1.1 Distribución histórica del sargazo.....	18
1.1.2 Origen.....	19
1.1.3 El sargazo en las costas del caribe mexicano.....	19
1.1.4 Importancia e impactos negativos.....	20
1.1.5 Usos potenciales del sargazo	20
1.2 Composición del sargazo.....	21
1.2.1 Celulosa.....	22
1.2.2 Hemicelulosa	22
1.2.3 Lignina	22
1.2.4 Composición química.....	23
1.3 Procesos de conversión termoquímicos.....	23
1.3.1 Combustión.....	24
1.3.2 Gasificación	25
1.3.3 Pirólisis	27
1.4 Descomposición térmica de los materiales lignocelulósicos.....	29

1.5	Estudios sobre la degradación térmica de biomasa lignocelulósica	30
	Planteamiento del problema.....	33
	Hipótesis	35
	Objetivos.....	35
	Objetivo general	35
	Objetivos particulares	35
Capítulo 2	Metodología y desarrollo.....	36
2.1	Preparación de muestras de sargazo.....	36
2.2	Equipos.....	37
2.3	Métodos.....	37
2.3.1	Análisis proximal	37
2.3.2	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)	38
2.4	Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido (TGA-DSC) simultáneo	38
2.5	Estudio cinético.....	38
2.5.1	Consideraciones generales.....	38
2.5.2	Métodos cinéticos	41
2.5.3	Método Kissinger	41
2.5.4	Métodos isoconversionales.....	42
2.5.5	Método isoconversional diferencial de Friedman	43
2.5.6	Método isoconversional integral de Kissinger-Akahira-Sunose	44
Capítulo 3	Resultados y Discusión.....	46
3.1	Caracterización de la muestra de sargazo	46
3.2	Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR).....	47
3.3	Estudio térmico	49
3.3.1	Perfil térmico del sargazo.....	50

3.3.2	Dependencia de la pérdida de masa y el flujo de calor respecto a la tasa de calentamiento (β).....	52
3.3.3	Dependencia de la conversión (α) con la temperatura (T).....	54
3.3.4	Cálculos cinéticos	56
3.3.5	Análisis isoconversional	58
	Conclusiones	68
	Bibliografía	71

Índice de Tablas

Tabla 1.1. Composición de sargazo (Sadhukhan et al., 2019).	23
Tabla 1.2. Relación entre productos y parámetros en pirólisis (Durán-Valle, 2020).	27
Tabla 1.3. Parámetros de operación para los procesos de pirólisis (Heidari et al., 2019).....	28
Tabla 3.1. Análisis proximal del sargazo.	46
Tabla 3.2. Análisis proximal del sargazo reportado en diversos estudios.	47
Tabla 3.3. Principales grupos funcionales y especies químicas identificadas por FT- IR.	48
Tabla 3.4. Energía de activación para cada etapa de la degradación térmica del sargazo obtenida por métodos libres de modelo en aire.	64
Tabla 3.5. Energía de activación para cada etapa de la degradación térmica del sargazo obtenida por métodos libres de modelo en N ₂	65

Índice de Figuras

Figura 2.1. Diagrama de flujo de la metodología experimental.	36
Figura 3.1. Espectro Infrarrojo del sargazo.	49
Figura 3.2. (A) Curvas TGA-DTG/DSC simultáneas de la descomposición térmica del sargazo en condiciones oxidantes y (B) en condiciones no oxidantes con una tasa de calentamiento de 5 °C min ⁻¹	51
Figura 3.3. (A): Curvas TGA-DTG y (B): Curvas DSC de la descomposición térmica del sargazo en condiciones oxidantes. (C): Curvas TGA-DTG y (D): Curvas DSC de la pirólisis de sargazo con una tasa de calentamiento de 5 y 50 °C min ⁻¹	54
Figura 3.4. (A): Variación del grado de conversión (α) y (B): Velocidad de reacción aparente (da/dt) con la temperatura (T) en aire. (C): Variación del grado de conversión (α) y (D): Velocidad de reacción aparente (da/dt) con la temperatura (T) en N ₂	56
Figura 3.5. (A) y (B): Gráfico de Arrhenius y Kissinger para cada pseudocomponente del sargazo en condiciones oxidantes. (C) y (D): Gráfico de Arrhenius y Kissinger para cada pseudocomponente del sargazo en condiciones no oxidantes.	57
Figura 3.6. (A) Energía de activación efectiva, E_{α} , en función del grado de conversión, α . (B) Energía de activación efectiva, E_{α} , en función de los valores promedio de temperatura, T_{α} , en aire.	61
Figura 3.7. (A) Energía de activación efectiva, E_{α} , en función del grado de conversión, α . (B) Energía de activación efectiva, E_{α} , en función de los valores promedio de temperatura, T_{α} , en N ₂	62
Figura 3.8. (A) y (B): Dependencia de E_{α} sobre α_{iso} y T_{α} en la degradación térmica del sargazo en aire y N ₂ respectivamente.	66

Acrónimos, siglas y símbolos

Acrónimo, sigla o símbolo	Significado en inglés	Significado en español
ASTM	American Society for Testing and Materials	Sociedad Estadounidense para Pruebas y Materiales
DSC	Differential scanning calorimetry	Calorimetría Diferencial de Barrido
DTG	Differential thermogravimetry	Análisis Térmico Diferencial
da/dt	Reaction rate	Tasa de reacción
E_a	Activation energy	Energía de activación
$f(\alpha)$	Reaction model	Modelo de reacción
Fr	Friedman	Friedman
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier
g	Grams	Gramos
K	Kissinger	Kissinger
$k(T)$	Constant rate	Constante de velocidad
KAS	Kissinger-Akahira-Sunose	Kissinger-Akahira-Sunose
R	Universal gas constant	Constante universal de los gases
T	Temperature	Temperatura
t	Time	Tiempo
TGA	Thermogravimetric Analysis	Análisis Termogravimétrico
α	Conversion degree	Grado de conversión
$\beta=dT/dt$	Heating rate	Tasa de calentamiento
μm	Micrograms	Microgramos

Glosario

Biomasa: El término biomasa se utiliza para referirse a una fuente de energía renovable basada en la utilización de la materia orgánica formada biológicamente en el pasado inmediato o de los productos derivados de ésta.

Biomasa Lignocelulósica: Es la materia orgánica más abundante en la Tierra, contiene principalmente hemicelulosa, celulosa y lignina. Estos conforman la pared celular de las plantas en una disposición regulada a nivel nanoestructural, siendo los biopolímeros más abundantes de las mismas.

Celulosa: Polisacárido lineal y no ramificado presente en forma de cadenas paralelas de varios cientos de unidades (500-15,000) de glucosa unidas mediante enlaces β -1,4-glicosídicos. La estructura celular de las plantas se compone de entre 38 a 50 % de celulosa.

Combustión: Proceso de oxidación rápida que se produce durante la combinación de oxígeno con aquellos materiales o sustancias capaces de oxidarse.

Conversión: Se determina experimentalmente como una fracción del cambio total de una propiedad física que acompaña a un proceso. Aumenta de 0 a 1 a medida que el proceso avanza desde su inicio hasta su finalización. El valor de la conversión suele reflejar el progreso de la transformación general de un reactivo en productos.

Ecuación de Arrhenius: Es la representación de la constante de velocidad (k) de una reacción con respecto a la temperatura.

Gasificación: Proceso de conversión termoquímica en el que sustancias carbonosas como la biomasa se oxidan parcialmente en presencia de un agente gasificante (aire, vapor y oxígeno) convertido en productos gaseosos.

Grado de polimerización: Número de unidades monoméricas que se repiten en la cadena del polímero.

Hemicelulosa: Grupo de polisacáridos ramificados compuestos de pentosas, hexosas y ácidos glucurónicos con una cadena principal lineal y una variedad de cadenas ramificadas cortas. Es polímero natural presente en la pared celular de la planta (23-32%).

Lignina: Polímero polifenólico altamente ramificado y amorfo con unidades de fenilpropano, que puede estar presente en cantidades variables en la biomasa, que comprende alrededor del 10-30% del peso de la biomasa.

Método de isoconversión: Determina que la tasa de reacción a un grado constante de conversión es solo en función de la temperatura.

Pirólisis: Proceso que consisten en la descomposición térmica de compuestos orgánicos en ausencia de oxígeno

Reacción Endotérmica: Reacción química en donde se absorbe calor de su entorno.

Reacción Exotérmica: Proceso químico en el que desprende calor.

Sargazo: Es un género de macroalgas perennes y flotantes pertenecientes a la familia Sargassaceae del orden fucales, de color marrón que flota en masas isleñas y nunca se adhiere al fondo marino, siendo común en aguas tropicales y subtropicales de todo el mundo.

Tasa de reacción: Se define como el cociente de la rapidez de cambio del grado de conversión (α) en función del tiempo (t).

Resumen

El arribo masivo de sargazo a las costas del Caribe Mexicano ha provocado una serie de problemas económicos y ambientales, por ello, en esta tesis se llevó cabo una caracterización de esta macroalga, así como el estudio termo-cinético de la descomposición del sargazo mediante técnicas termoanalíticas para el desarrollo estrategias para su aprovechamiento.

Este trabajo se realizó con el objetivo de identificar y comparar las principales etapas de degradación térmica del sargazo y los intervalos de temperatura que las caracterizan para describir su comportamiento termocinético a través de la dependencia de la energía de activación con la conversión y la temperatura mediante algoritmos matemáticos de cinética libre de modelos (métodos isoconversionales o no). Para lo cual se llevaron a cabo experimentos de Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido (TGA-DTG/DSC) simultáneos a diferentes tasas de calentamiento ($\beta = 5, 10, 20, 40$ y $50 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) en condiciones oxidantes (aire) y no oxidantes (atmósfera de N_2) con un flujo de N_2 ultra seco (100 mL min^{-1}) y un intervalo de temperatura para ambos casos de $25\text{-}1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Los resultados muestran al menos tres grandes etapas, que definen el control y rendimiento de los productos:

i) etapa de inducción, en condiciones oxidantes para $\alpha < 0.07$ y $T < 227 \text{ }^\circ\text{C}$, mientras que en condiciones no oxidantes para $\alpha < 0.098$ y $T < 222 \text{ }^\circ\text{C}$, donde la energía de activación aumenta, a medida que aumenta la conversión y la temperatura;

ii) despolimerización y degradación por ruptura de enlaces paso determinante de la velocidad entre $0.07 \leq \alpha \leq 0.53$ y $227 \leq T \leq 374 \text{ }^\circ\text{C}$, para condiciones oxidantes y $0.098 \leq \alpha \leq 0.57$ y $222 \leq T \leq 336 \text{ }^\circ\text{C}$ referidos a condiciones no oxidantes, donde tiene lugar la degradación pirolítica de los principales pseudocomponentes del sargazo (hemicelulosa, celulosa y lignina);

y iii) procesos competitivos, para $\alpha > 0.53$ y $T > 374 \text{ }^\circ\text{C}$ correspondientes a condiciones oxidantes y para $\alpha > 0.57$ y $T > 336 \text{ }^\circ\text{C}$ en condiciones no oxidantes, que involucra varias fases y multicomponentes, donde el grado de conversión, α , depende de la temperatura, T , por lo tanto, del programa de calentamiento, β , por lo que se presenta más de una barrera de energía.

Abstract

The massive arrival of sargassum to the coasts of the Mexican Caribbean has caused a series of economic and environmental problems, therefore, in this thesis a characterization of this macroalgae was carried out, as well as the thermo-kinetic study of the decomposition of sargassum by thermoanalytical techniques for the development of strategies for its use.

The goal of this study was to identify and to carry out a comparative analysis of the main stages of the thermal degradation of sargassum and the temperature ranges that characterize them, to describe its thermokinetic behavior through the dependence of the activation energy as function of the conversion and temperature by mathematical algorithms of model-free kinetics (isoconversional methods or not). Regarding this, simultaneous Thermogravimetric Analysis and Differential Scanning Calorimetry (TGA-DTG / DSC) experiments were carried out at different heating rates ($\beta = 5, 10, 20, 40$ and $50 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) under oxidizing (air) and non-oxidizing (N_2) conditions using ultra-dry N_2 flow (100 mL min^{-1}) and temperature from $25 \text{ }^\circ\text{C}$ up to $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Results show at least three stages as follows:

- i) Under oxidizing conditions for $\alpha < 0.07$ and $T < 227 \text{ }^\circ\text{C}$, while under non-oxidizing conditions for $\alpha < 0.098$ and $T < 222 \text{ }^\circ\text{C}$, where activation energy increases, as conversion and temperature increase.
- ii) depolymerization and degradation by breaking bonds as rate-determining step between $0.07 \leq \alpha \leq 0.53$ and $227 \leq T \leq 374 \text{ }^\circ\text{C}$, for oxidizing conditions and $0.098 \leq \alpha \leq 0.57$ and $222 \leq T \leq 336 \text{ }^\circ\text{C}$ referred to non-oxidizing, where pyrolytic degradation of the main pseudocomponents of sargassum takes place (hemicellulose, cellulose and lignin).
- iii) competitive processes, for $\alpha > 0.53$ and $T > 374 \text{ }^\circ\text{C}$ corresponding to oxidizing conditions and for $\alpha > 0.57$ and $T > 336 \text{ }^\circ\text{C}$ under non-oxidizing conditions, which involve several phases and multi-components, where conversion degree, α , depends on the temperature, T , consequently of the heating program, β , so it faces more than a single energy barrier.

Introducción

La demanda mundial de energía aumenta cada año y se espera un incremento de casi 28% para el año 2040 (R. Kumar et al., 2020). Los combustibles fósiles han sido la base de los sistemas de producción de energía de los países desarrollados y en desarrollo, causando problemas ambientales como la emisión de gases de efecto invernadero, lo que provoca contaminación ambiental y efectos adversos en el clima (Lott et al., 2017).

Para mitigar los problemas ambientales y satisfacer la creciente demanda de energía, es indispensable encontrar combustibles alternos renovables y de bajo impacto ambiental. Los países se esfuerzan por diseñar formas novedosas e innovadoras para generar energía y combustibles limpios y ecológicos (Liang et al., 2020).

Existen diferentes tecnologías que pueden utilizar la biomasa como materia prima para producir energía y energéticos. La biomasa se puede utilizar para elaborar diversos productos químicos de alto valor agregado de importancia agrícola e industrial. En este contexto, la pirólisis es una de las rutas de conversión más eficientes y prometedoras para el aprovechamiento de la energía química presente en diferentes compuestos químicos (Fahmy et al., 2020). Asimismo, el producto líquido de los procesos de pirolisis podría ser utilizados en sistemas de co-hidroprocesamiento con gasóleos convencionales.

Recientemente, las playas del Caribe Mexicano en el estado de Quintana Roo, han sido infestadas por enormes balsas flotantes de macroalgas del género *Sargassum* (Phaeophyceae); es decir, *Sargassum fluitans* y *S. natans*. En mar abierto estas balsas son refugio, sustrato o vivero de mucha flora y fauna marina. Sin embargo, las cantidades que han llegado a las playas mexicanas de manera intermitente en los últimos años han sido masivas, cubriendo vastas áreas costeras, causando graves problemas a los ecosistemas marinos y al turismo. La afluencia masiva y el varamiento de estas algas se ha convertido en un fenómeno persistente, lo que ha dado lugar a una serie de investigaciones, que tienen como objetivo comprender este fenómeno y desarrollar estrategias para su aprovechamiento (Luis Godínez-Ortega et al., 2021).

En este estudio se llevó a cabo el análisis termocinético del sargazo, a través de la dependencia de la energía de activación como función del grado de conversión y la temperatura. Se aplicaron tres algoritmos matemáticos de cinética libre de modelos (Kissinger (K), Friedman (Fr) y Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)) a los datos del análisis termogravimétrico (TGA) para calcular la energía de activación durante el proceso de degradación térmica del sargazo.

En el Capítulo 1 se presentan los antecedentes del sargazo, así como su composición, procesos de conversión termoquímicos, descomposición térmica de los materiales lignocelulósicos y estudios sobre la degradación térmica de biomasa lignocelulósica, además del planteamiento de la investigación, hipótesis y los objetivos general y particulares. En el Capítulo 2 se abordan la metodología y desarrollo, donde se describe la preparación de la muestra de sargazo, los materiales, equipos y métodos de caracterización, así como las condiciones experimentales del Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido simultáneo. En el Capítulo 3 se plantea la discusión e interpretación de los resultados obtenidos de la caracterización del sargazo, el perfil térmico del sargazo, la obtención y comparación de los parámetros cinéticos obtenidos por algoritmos de cinética libre de modelos.

Capítulo 1 Antecedentes

La gran demanda de combustibles fósiles como el gas natural, carbón, petróleo, y gas no convencional (gas de lutita) ha conducido a un incremento en al menos 2 °C en la temperatura global desde la época preindustrial (McGlade & Ekins, 2015; Sadhukhan et al., 2014).

En este contexto y con el propósito de moderar el impacto de los combustibles fósiles sobre el medio ambiente se han desarrollado diferentes procesos de valorización y refinación de la biomasa que permitan reemplazar los sistemas de refinación tradicionales de combustibles fósiles (Sadhukhan et al., 2014).

El uso de la biomasa como fuente de energía es de gran importancia, porque puede transformarse en productos energéticos útiles o en sustancias químicas de alto valor (Subramani & Gangwal, 2008). Por lo tanto, el estudio de sus propiedades desde el punto de vista de la pirólisis, combustión, gasificación y otros procesos termoquímicos es una importante directriz de la investigación (Calvo et al., 2004).

Aunque la conversión de biomasa se ha estudiado activamente, existe una amplia variedad de tipos de biomasa que aún no se han probado. En general, la biomasa contiene diferentes componentes, como almidón, celulosa, hemicelulosa y lignina, junto con trazas de extractos y minerales (Mohan et al., 2006).

En cuanto a la estabilidad térmica, se ha establecido el siguiente orden de degradación de los principales componentes de la biomasa: hemicelulosa, celulosa y lignina (Yang et al., 2006). Se han obtenido varios estudios sobre estos componentes, debido a la posibilidad de convertirlos en una amplia gama de combustibles líquidos, frecuentemente denominados "biocombustibles", como el bioetanol o el biodiésel, así como la obtención de productos químicos (Kleinert & Barth, 2008).

Por otra parte, en años recientes se ha presentado la acumulación de sargazo pelágico en descomposición sobre las playas y costas del Caribe mexicano, la llegada masiva en 2015 y 2018 se ha tenido un impacto perjudicial en el medio ambiente y la industria turística (Monroy-Velázquez et al., 2019), provocando grandes inconvenientes en la zonas costeras de distintos países del Atlántico

Occidental tropical y subtropical, esencialmente en las playas donde se realizan actividades económicas como el turismo.

Para disminuir el impacto ecológico y económico ocasionado por el sargazo, se debe analizar cuidadosamente y planear acciones para el aprovechamiento de esta macroalga.

1.1 Sargazo

El Sargazo (*Sargassum*) es un género de macroalgas perennes y flotantes pertenecientes a la familia Sargassaceae del orden fucales (L. Moreira et al., 2006), de color marrón que flota en masas isleñas y nunca se adhiere al fondo marino (Suárez, 2008), siendo común en aguas tropicales y subtropicales en el mundo. En el Océano Atlántico, hay más de 60 especies bentónicas de sargazo (Connor & Adey, 1977) y dos especies pelágicas comunes, *S. natans* y *S. fluitans* (Collins, 1917).

El sargazo es abundante en el océano (Hernández & Chan, 2018). Los apéndices frondosos, ramas y estructuras redondas, similares a bayas, que componen la planta, son estructuras llenas de gas, llamadas neumatocistos, que se llenan principalmente de oxígeno. Los neumatocistos agregan flotabilidad a la estructura de la planta y le permiten flotar en la superficie (Á. Moreira & Alfonso, 2013), permitiendo a la vida marina vivir y alimentarse del mismo (Wynne & Bold, 1985). El sargazo se desplaza a través de corrientes oceánicas, llegando siempre a las playas mexicanas, arribando en pequeñas cantidades. En 2015, el sargazo masivo estuvo presente por primera vez en el Caribe mexicano (Sustentable, 2018).

1.1.1 Distribución histórica del sargazo

En el Atlántico norte, se localiza el Mar de los Sargazos. Actualmente, este afecta las costas del Golfo de México, el Caribe, Sudamérica, así como regiones de África y Europa (Solano & Rodríguez, 2019).

En algunas de las primeras investigaciones sobre el Mar de los Sargazos (Collins, 1917), se describió el sargazo pelágico como una alga que puede propagarse por el crecimiento vegetativo activo de fragmentos dispersados por la acción del viento en la superficie del océano, y generando acumulaciones masivas de sargazo a lo

largo de las playas de las Bermudas. De manera similar, se informó de episodios esporádicos de sargazo a través de la costa del Golfo de Texas desde finales de 1800 (Webster & Linton, 2013). Se identificaron las dos especies de sargazo pelágico más abundantes encontradas en el mar de los Sargazos, *S. natans* y *S. fluitans*. Utilizando redes especialmente diseñadas, se demostró que casi todo el sargazo pelágico flota en la superficie o muy cerca de ella, y que se acumula debido a la acción del viento, que a menudo se acumula en hileras largas (Parr, 1939).

1.1.2 Origen

Debido a los impactos socioeconómicos de las inundaciones costeras de sargazo, muchos estudios se han enfocado a comprender la aparición repentina, y ahora recurrente, de las floraciones (P. Taylor et al., 2011).

Hay múltiples hipótesis sobre su origen, entre ellas se encuentran:

- Debido al calentamiento global, el Mar de Sargazos que se encuentra en las Bahamas (en el Atlántico Norte), se desplaza hacia el sur.
- A causa de la actividad humana y vertidos al mar, como los dispersantes aplicados para la regulación de derrames petroleros, ha generado un aumento de nutrientes que fertilizan a estas algas, provocando su proliferación (Oviatt et al., 2019).
- Por el aumento de la temperatura de los mares, las corrientes del Atlántico han cambiado, esto ligado al aumento de CO₂ en la atmósfera,
- La materia orgánica procedente de la selva que pasa al mar en excesivas cantidades, debido a la deforestación del Amazonas (Federal et al., 2017).
- Las proliferaciones masivas de sargazo que suceden en áreas específicas del Atlántico, que no se encuentran asociadas directamente con el Mar de los Sargazos (Solano & Rodríguez, 2019).

1.1.3 El sargazo en las costas del caribe mexicano

En 2011, cantidades inusualmente altas de sargazo pelágico comenzaron a aparecer en las zonas costeras de las islas del Mar Caribe, los litorales caribeños de América Central y México, y en la costa atlántica del África occidental (Gower et al., 2013). Tales cantidades de sargazo se han presentado casi todos los años,

formando desde entonces, "el gran cinturón de sargazo atlántico" (M. Wang et al., 2019).

Los mayores depósitos ocurrieron en Quintana Roo, México. Siendo de las afluencias más espectaculares en términos de variedad y abundancia presentes en estas costas, sobresaliendo las zonas de Cancún y Puerto Morelos que se mantienen durante todo el año, no obstante, disminuyen en febrero. Atribuido al paso de ciclones y a la circulación costera de las corrientes superficiales. Las más excesivas fueron en el verano del 2015 con pérdidas millonarias, fundamentalmente en las actividades turísticas y pesqueras (A. M. Suárez & Martínez-Daranas, 2018).

1.1.4 Importancia e impactos negativos

Los depósitos de sargazo se producen de forma natural y regular en las playas, estos desempeñan un papel en la estabilización de las playas. Sin embargo, los depósitos grandes pueden no ser aceptables para los usuarios de la playa y tener efectos ambientales negativos, asfixiando organismos como las crías de tortugas (Doyle & Franks, 2015), poniendo al ecosistema completo en peligro, reduciendo la oxigenación y el paso de la luz, acidificando el agua, acrecentando las concentraciones de fósforo, nitrógeno y partículas de materia orgánica, entre otras alteraciones (Padilla-Santamaría & Ferman-Cano, 2019).

1.1.5 Usos potenciales del sargazo

El uso del sargazo mejora el suelo promoviendo el crecimiento y desarrollo de las raíces, incrementando la capacidad de retención de humedad y la absorción de nutrientes, además de mejorar la protección contra las plagas, enfermedades, hongos y bacterias patógenas (Zubia et al., 2015). De igual manera, el sargazo muestra un potencial terapéutico significativo, lo que sugiere que el sargazo podría proporcionar ingredientes funcionales novedosos para productos farmacéuticos para el tratamiento y prevención de varios trastornos (Yende et al., 2014).

Se ha propuesto la recolección y el cultivo de sargazo pelágico en el mar de los sargazos para biocombustibles (N'Yeurt et al., 2012). Sin embargo, se considera que la extracción comercial de sargazo representa una amenaza para el ecosistema, y actualmente no hay extracción comercial del sargazo. Aunque ha

habido algunas recomendaciones sobre cómo eliminar el sargazo de las playas, parece haber una explotación comercial limitada, ya que el sargazo solo se utiliza como fertilizante local, acondicionador de suelos y alimentación animal (Fiermonte, 2015). Una de las recomendaciones clave de la Comisión del Mar Caribe para abordar la amenaza de las macroalgas es apoyar la investigación sobre los usos comerciales de sargazo. La mayor explotación de la biomasa se considera una de las principales iniciativas para aumentar la energía renovable, y el sargazo recogido de los arribazones puede ser una fuente potencial de bioenergía (Doyle & Franks, 2015).

1.2 Composición del sargazo

La biomasa se utiliza es una fuente de energía renovable basada en la utilización de la materia orgánica formada biológicamente en el pasado inmediato o de los productos derivados de ésta (Fernández, 2007).

La biomasa se asocia con materiales de origen vegetal. Sin embargo, el término biomasa puede extenderse para abarcar cualquier materia formada biológicamente. Las fuentes de biomasa incluyen residuos agrícolas, por ejemplo, paja de arroz, paja de trigo, bagazo de caña de azúcar, tallos de algodón. Incluso los residuos urbanos se consideran biomasa, así como la biomasa lignocelulósica proveniente de algas (Fahmy et al., 2020).

La biomasa lignocelulósica es el compuesto orgánico más abundante en la Tierra, compuesta principalmente de celulosa, hemicelulosa y lignina (Sakthi Vignesh et al., 2020). Estos conforman la pared celular de las plantas en una disposición regulada a nivel nanoestructural, siendo los biopolímeros más abundantes de las mismas. La composición de los tres componentes varía de acuerdo con el tipo de planta (Chávez-Sifontes & Domine, 2013).

Se ha documentado que el sargazo está compuesto de hemicelulosa, celulosa y lignina (Dawczynski et al., 2007). La composición química del sargazo más comúnmente encontrados son: Celulosa: 38-50%; Hemicelulosa: 23-32% y Lignina: 15-25% (Zeng et al., 2020).

1.2.1 Celulosa

La celulosa es un polisacárido lineal no ramificado en forma de cadenas paralelas de varios cientos de unidades (500-15,000) de glucosa unidas a través de enlaces β -1,4-glicosídicos. Los enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares (enlace H) formados debido a los enlaces glucosídicos β -1, 4 hacen que la celulosa sea muy resistente y cristalina. La estructura celular de las plantas se compone de entre 38 a 50 % de celulosa (Fatma et al., 2018; Singhvi & Gokhale, 2019).

Muchas de las propiedades de la celulosa dependen del grado de polimerización (número de unidades monoméricas que se repiten en la cadena del polímero), que puede variar según la fuente. Debido al alto número de grupos hidroxilo en los anillos de glucosa a lo largo de la estructura de la planta, existe un número grande de enlaces de hidrógeno entre las cadenas de celulosa individuales, lo que da como resultado la cristalización de múltiples cadenas de celulosa en microfibrillas insolubles y le da a la celulosa su alta resistencia, rigidez, durabilidad y biocompatibilidad (López-Carrasquero, 2004; Y. Wang et al., 2014).

1.2.2 Hemicelulosa

A diferencia de la celulosa, la hemicelulosa representa un grupo más heterogéneo de polisacáridos ramificados compuestos de pentosas, hexosas y ácidos glucurónicos con una cadena principal lineal y una variedad de cadenas ramificadas cortas. La estructura de la hemicelulosa depende de las especies de plantas y tipos de tejidos. Es un polisacárido que se encuentra presente en la pared celular de las plantas con una abundancia relativa del 23-32% (Zhu et al., 2020).

La hemicelulosa no es cristalina debido a su estructura ramificada y tiene un menor grado de polimerización que la celulosa (Liao et al., 2020). La hemicelulosa actúa como enlace entre la lignina y los componentes de la celulosa en la pared celular, y para regular la agregación de las microfibrillas de celulosa (Berglund et al., 2020).

1.2.3 Lignina

La definición estructural de la lignina no es clara como la de la celulosa y las proteínas, dado que la complejidad afecta su aislamiento, el análisis de su composición y la caracterización estructural. El inconveniente de una definición

precisa para la lignina es debido a la naturaleza de las diversas unidades estructurales, las cuales no se repiten de forma regular, puesto que la estructura y composición de la lignina varían dependiendo de su origen y el procedimiento de aislamiento o extracción aplicado (Lu & John, 2010).

La lignina es un polímero polifenólico altamente ramificado y amorfo con unidades de fenilpropano, que puede estar presente en cantidades variables en la biomasa, que comprende alrededor del 10-30% del peso de la biomasa (Pandey & Kim, 2011).

Este polímero polifenólico está compuesto por tres tipos de monolignoles o precursores de lignina, también conocidos como monómeros fenólicos, se encuentra el alcohol cumarílico, coniferílico y sinapílico (Del Río et al., 2007).

1.2.4 Composición química

Diferentes autores han realizado diversos estudios para determinar la composición del sargazo, la cual se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 1.1. Composición de sargazo (Sadhukhan et al., 2019).

% de masa de biomasa seca	Sargazo
Almidón	0.1
Celulosa	20.3
Hemicelulosa	42.8
Lignina	7.3
Proteína	9.6
Extractos	1.9
Ceniza	17.1
Total	99.1

El sargazo contiene en su mayoría hemicelulosa, celulosa y lignina, compuestos característicos de la biomasa lignocelulósica. Así también, presenta un contenido moderado de proteínas y ceniza (Sadhukhan et al., 2019).

1.3 Procesos de conversión termoquímicos

Los procesos termoquímicos implican el tratamiento térmico de la biomasa lignocelulósica (por ejemplo, madera, aserrín, estiércol de aves de corral, sargazo, etc.) a diversas temperaturas, en su mayoría superiores a 300 °C para adquirir productos de valor agregado, una de las ventajas de estos procesos son el alto

rendimiento y rápida reacción. Los métodos termoquímicos más empleados son la combustión, la gasificación y la pirólisis (Gupta et al., 2020).

La combustión es un proceso de oxidación rápida que sucede durante la combinación de oxígeno con aquellos materiales o sustancias capaces de oxidarse (Zheng et al., 2021). La gasificación es un proceso de descomposición térmica en el que sustancias carbonosas como la biomasa se oxidan parcialmente en presencia de un agente gasificante (aire, vapor u oxígeno) convertido en una mezcla de gases combustibles (Alauddin et al., 2010; Ruiz et al., 2013). La pirólisis es un proceso que consiste en la descomposición térmica de compuestos orgánicos en ausencia de oxígeno (Babu & Chaurasia, 2003).

Estos procesos se utilizan para obtener energía y productos comerciales, como biocombustibles y gas de síntesis. Son procesos complejos y dependen de varios factores como la composición del material lignocelulósico, la tasa de calentamiento y el contenido de material inorgánico (Canabarro et al., 2013). No obstante, de los procesos antes mencionados, la combustión no se considera una alternativa prometedora debido a razones ambientales, además de que no permite la obtención de productos de valor agregado para la industria química. En contraste, la gasificación y la pirólisis son más atractivas para el diseño de procesos eficientes y sustentables para la obtención de productos de valor agregado (Galano et al., 2017).

1.3.1 Combustión

La combustión es un proceso en donde las reacciones de oxidación de los componentes de la biomasa en presencia de oxígeno suficiente producen la oxidación total de la materia orgánica de la biomasa (Rahman et al., 2021). La naturaleza exotérmica de la reacción implica que se genera calor durante este proceso. Normalmente, se suministra cierta cantidad de calor para iniciar la reacción; posteriormente, continúa espontáneamente por el calor generado por la propia reacción (Pisupati & Tchapda, 2015). Los productos comunes de la combustión son el dióxido de carbono y el agua con la liberación de calor (Naik et al., 2010).

Cuando la cantidad de oxígeno presente en el proceso es suficiente para oxidar todos los elementos orgánicos que componen el combustible se produce

principalmente CO_2 y H_2O (Naik et al., 2010), caso contrario cuando la concentración es insuficiente para llevar a cabo la oxidación, se genera CO (Schmitt et al., 2019). El requerimiento típico de exceso de oxígeno para varios sistemas está entre 5 al 50%, dependiendo de las características del combustible y la configuración del sistema (Mitra & Nagchaudhuri, 2020).

1.3.2 Gasificación

La gasificación consiste en la conversión de biomasa que mediante su descomposición térmica a través de la oxidación parcial de los componentes químicos en presencia de un agente gasificante (aire, vapor u oxígeno) se obtiene una mezcla de gases a una temperatura de 500-1500 °C (Alauddin et al., 2010; Ruiz et al., 2013).

El proceso de gasificación agrega hidrógeno y elimina el carbono de la materia prima para producir gases con una relación más alta de hidrógeno/carbono (H/C) y tiene lugar en entornos reductores (deficientes en oxígeno) que requieren calor (Pisupati & Tchapda, 2015).

El gas producto, comúnmente conocido como gas de síntesis, consiste principalmente en H_2 , CO , CO_2 , H_2O y pequeñas cantidades de hidrocarburos como metano (Devi et al., 2003). El gas que sale del gasificador también se compone de cenizas, alquitranes y una pequeña cantidad de carbón sin quemar. Además, el gas de síntesis también puede contener compuestos de metales alcalinos, azufre, nitrógeno, sulfuro de carbonilo, amoníaco y cianuro. Después de la gasificación, el gas de síntesis debe limpiarse previo a su utilización. El gas de síntesis se utiliza como combustible para generar calor y energía estacionaria o para fabricar una variedad de combustibles, productos químicos como, metano, etileno, adhesivos, ácidos grasos, detergentes y plastificantes (Ruiz et al. 2013).

La gasificación consta de varios pasos, que no siempre se realizan en su totalidad dentro del reactor (Durán - Valle, 2020):

-Secado. Consiste en la remoción de agua de la biomasa. Se puede hacer antes de entrar al gasificador.

-Volatilización. Proceso donde la materia se descompone en sus partes más lábiles para producir compuestos volátiles.

-Gasificación. La materia prima se oxida parcialmente en presencia de un agente gasificante (aire, vapor y oxígeno) convertido en productos gaseosos.

-Combustión. Parte de los gases producidos y el carbón residual se oxidan rápidamente, produciendo calor que se puede utilizar en otros pasos. Esta etapa se puede realizar en un reactor externo al gasificador.

El uso de un medio gasificante es esencial para el proceso de gasificación. El medio gasificante (también llamado "agente") reacciona con carbono sólido o hidrocarburos más pesados para convertirlos en gases de menor peso molecular. Los principales agentes gasificantes utilizados para la gasificación son (Basu, 2018a):

- Oxígeno
- Vapor
- Aire

El aire, es el medio de gasificación menos costoso, da como resultado un producto gaseoso con un valor calorífico bajo. Sin embargo, el aire se usa ampliamente en gasificadores de tamaño pequeño o mediano debido a su conveniencia y menor costo operativo. A menudo se agrega aire junto con vapor para proporcionar el oxígeno requerido para las reacciones de combustión requeridas en un gasificador (Zhang et al., 2019).

Si se utiliza oxígeno, se obtiene como resultado un bajo contenido de hidrógeno y un aumento de compuestos a base de carbono como el CO y el CO₂ en el gas producto. El producto gaseoso de la gasificación incluye más CO para una cantidad baja de oxígeno y más CO₂ para una mayor cantidad de oxígeno en el medio de gasificación. Cuando la cantidad de oxígeno excede la cantidad teórica (estequiométrica) para la alimentación, el proceso de conversión térmica pasa de la gasificación a la combustión (Basu, 2018a).

El vapor, como agente de gasificación, da como resultado un producto gaseoso que contiene más hidrógeno por unidad de carbono, lo que da como resultado una

relación H/C más alta en el gas producto. La mayoría de los gasificadores de pequeña y mediana escala utilizan vapor solo o con otros como medio de gasificación. Los gasificadores comerciales a menudo utilizan una mezcla de tres o dos de los agentes de gasificación anteriores (Basu, 2018a; Zhang et al., 2019).

1.3.3 Pirólisis

El proceso de pirólisis implica la descomposición térmica de materiales orgánicos en atmósfera no oxidante (H₂, N₂), el cual conduce a la formación de productos sólidos (biocarbón), líquidos (bioaceites), este es una mezcla compleja de compuestos que contienen agua, aldehídos, ácidos, furanos, ésteres, fenoles, azúcares, glicoles cetonas, cresoles y gases no condensables (CO, CO₂, H₂O, metano y etano) (Babu & Chaurasia, 2003; Diebold, 2000). Los productos y las proporciones formadas varían según los parámetros de operación (Tabla 1.2).

Tabla 1.2. Relación entre productos y parámetros en pirólisis (Durán - Valle, 2020).

Producto	Temperatura	Velocidad de calentamiento	Tiempo de residencia (gas)
Sólido	Bajo	Bajo	Largo
Líquido	Moderado	Moderado	Corto
Gas	Alto	Alto	Moderado

Según las condiciones operativas, como la temperatura de pirólisis, velocidad de calentamiento y tiempo de residencia, el proceso de pirólisis se divide en cuatro grupos: retardada, convencional, rápida y flash (Al Arni, 2018). En la Tabla 1.3 se presenta un resumen comparativo de los diferentes procesos de pirólisis.

Pirólisis retardada

La producción de carbón vegetal o carbón es el objetivo principal. Aquí, la biomasa se calienta lentamente en ausencia de oxígeno a una temperatura relativamente baja (<400 °C). El proceso se lleva a cabo durante un período prolongado, que en la antigüedad duraba varios días para maximizar la formación de carbón. Por tanto, la carbonización permite un tiempo adecuado para que el vapor condensable se

convierta en carbón y gases no condensables (Remón et al., 2018; Ronsse et al., 2013).

Pirólisis convencional

En la pirólisis convencional la biomasa se calienta a una velocidad moderada en un intervalo de temperatura desde 400 hasta 600 °C. El tiempo de residencia de los productos gaseosos se encuentra en un intervalo de 5-30 minutos, en este proceso se obtienen los tres tipos de productos (gas, líquido y carbón sólido) (Al Arni, 2018).

Pirólisis rápida

La biomasa se calienta tan rápidamente que alcanza la temperatura máxima antes de descomponerse. Cuatro características importantes del proceso de pirólisis rápida que ayudan a aumentar el rendimiento líquido son (i) velocidad de calentamiento, (ii) temperatura de reacción dentro del intervalo de 400 a 650 °C, (iii) tiempo de residencia corto (0.5-2 s), y (iv) enfriamiento rápido del gas producto (Al Arni, 2018; G. Kumar et al., 2017).

Pirólisis flash

La biomasa se calienta rápidamente (>1000 °C/s), a una temperatura de reacción <650 °C. El producto contiene gas condensable y no condensable, dentro de un corto tiempo de residencia (<0.1 s) (Bridgwater, 1999). Al enfriarse, el gas condensable, se condensa en un combustible líquido conocido como bioaceite. Tal operación aumenta el rendimiento de líquido al tiempo que reduce la producción de carbón. El rendimiento de bioaceite en pirólisis flash podría ser tan alto como 70% - 75% del producto de pirólisis total (Nowrouzi et al., 2017; Ronsse et al., 2013).

Tabla 1.3. Parámetros de operación para los procesos de pirólisis (Heidari et al., 2019).

Tipo de Pirólisis	Tiempo de residencia	Parámetros Velocidad de calentamiento	Temperatura
Muy lenta	Días	-	< 400 °C
Convencional	5-30 min	0.1-1 °C/s	400-600 °C
Rápida	0.5-2 s	10-200 °C/s	400 a 650 °C
Flash	< 0.1 s	> 1000 °C/s	< 650 °C

El principal desafío de cualquier estudio termoquímico es encontrar las condiciones que permitan aumentar el rendimiento hacia los productos deseados durante la degradación de cualquier residuo lignocelulósico. Cualquier proceso térmico para la valorización de la biomasa lignocelulósica debe realizarse a través de un estudio termocinético.

La pirolisis es un proceso que se ha implementado a escala piloto en algunas plantas de demostración. En Europa existen grupos interesados en el desarrollo de esta tecnología, entre estos el grupo BTG (Biomass Technology Group), quien diseñó un proyecto llamado EMPYROPRO, que cuenta con una planta de demostración en Hengel Holanda dentro de las instalaciones de Akzo Novel, donde procesan 40 toneladas al año de biomasa, con un proceso de pirólisis rápida que produce vapores orgánicos que son condensados para obtener un líquido: aceite pirolítico. En este proceso, el 70% de la biomasa utilizada es convertida a un líquido oscuro que no contiene minerales ni azufre (De Wild et al., 2011).

Las plantas de pirolisis son aún muy escasas a nivel mundial. Japón es precursor con 12 plantas en operación aproximadamente, bajo la tecnología desarrollada por Mitsui Engineering and Shipbuilding y Takuma Co. Ltd (Taherzadeh & Richards, 2015). En Alemania existen dos plantas que operan bajo la tecnología de WasteGen y en el Reino Unido existe una planta a escala de demostración, operada por Compact Power Limited (Rodrigo-Illarri et al., 2014).

1.4 Descomposición térmica de los materiales lignocelulósicos

Cada uno de los tres constituyentes principales de biomasa lignocelulósica, celulosa, hemicelulosa y lignina tienen comportamientos distintivos de descomposición térmica que dependen de la velocidad de calentamiento (Basu, 2018b):

- Hemicelulosa: 150-350 °C
- Celulosa: 275-350 °C
- Lignina: 250-500 °C

La hemicelulosa es el primer componente en descomponerse, produce más gases no condensables y menos alquitrán que el liberado por la celulosa. Las

hemicelulosas son los componentes menos estables debido a su falta de cristalinidad (Basu, 2018b; Brown & Brown, 2014).

La celulosa no comienza a descomponerse hasta los 275 °C. Si los volátiles se eliminan rápidamente de la zona de reacción, la celulosa se convierte principalmente en vapores y aerosoles orgánicos condensables, una vez que se alcanzan los 350 °C. Las altas presiones y la ausencia de ventilación promueven reacciones de formación de gas y carbón a expensas de los vapores orgánicos condensables (Basu, 2018a; Chua et al., 2020).

A diferencia de la celulosa, la lignina se descompone en un intervalo de temperatura más amplio de 250 a 500 °C, y la tasa de liberación máxima se produce entre 350 y 450 °C. La pirólisis de lignina produce más aromáticos y carbón que lo producido por la celulosa (Hilbers et al., 2015).

1.5 Estudios sobre la degradación térmica de biomasa lignocelulósica

Se han llevado a cabo diversos estudios relacionados con la degradación térmica de materiales lignocelulósicos:

- Estudio termocinético de la cáscara de naranja en aire. La degradación térmica de la cáscara de naranja se analizó en atmósfera dinámica de aire mediante análisis simultáneos de TG-DSC y TG-FTIR (Zapata et al., 2009).
- Determinación de los parámetros cinéticos en la pirólisis del pino ciprés. En esta investigación, se realizaron experimentos de pirólisis de pino ciprés en un analizador termogravimétrico a seis tasas de calentamiento diferentes entre 5 y 40 °C min⁻¹ (Soto et al., 2010).
- Estudio de la degradación térmica del residuo de la naranja. Para lo cual, se analizó la descomposición térmica del residuo de la naranja en atmósferas de aire (proceso de combustión) y de nitrógeno (proceso de pirólisis), para su eventual utilización como biocombustible (Quesada-González et al., 2011).
- Pirólisis de residuos de naranja: Un estudio termocinético. Se llevo a cabo, el estudio de la descomposición térmica y cinética de los desechos de naranja

mediante técnicas de análisis simultáneas de TGA-DSC y TGA-FTIR en atmósfera de nitrógeno (Lopez-Velazquez et al., 2013).

- Pirólisis no isotérmica de pectina: Un enfoque termoquímico y cinético. Se analizó la degradación térmica de la pectina mediante análisis simultáneo de TGA-DSC/FTIR y técnica de alta resolución/TGA-modulada en atmósfera de nitrógeno (Aburto et al., 2015).

- Una investigación teórico-experimental combinada sobre el mecanismo de pirólisis de la lignina: Papel de las velocidades de calentamiento y los tiempos de residencia. Este trabajo proporciona una investigación teórico-experimental combinada sobre la relación entre las características estructurales y los requisitos energéticos de la descomposición pirolítica de la lignina sólida, con un enfoque en la pérdida de aromaticidad en los productos probables (Galano et al., 2017).

- Nuevos sistemas de biorrefinería de macroalgas (algas marinas) para extracciones integradas de sustancias químicas, proteínas, sal, nutrientes y minerales y protección del medio ambiente mediante síntesis verde y evaluaciones de la sustentabilidad del ciclo de vida (Sadhukhan et al., 2019).

- Degradación pirolítica de la cáscara de cacahuete: Dependencia de la energía de activación de la conversión. Este estudio se centra en el análisis termocinético de los residuos sólidos de la cáscara de cacahuete, mediante la dependencia de la energía de activación con el grado de conversión. Se aplicaron tres algoritmos de cinética libre de modelos, Kissinger (K), Friedman (Fr) y Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), a datos termogravimétricos (TGA) para calcular la energía de activación efectiva E_{α} durante un proceso de pirólisis. Los resultados obtenidos por el método de Kissinger mostraron que la ruta de degradación pirolítica de hemicelulosa, celulosa y lignina en una biomasa lignocelulósica es independiente de la velocidad de calentamiento y se puede describir mediante una reacción cinética simple de primer orden. El comportamiento termocinético obtenido por métodos isoconversionales (Fr y KAS) de la degradación de la hemicelulosa muestra un aumento progresivo y monótono de E_{α} con la conversión, entre ~ 140 y ~ 195 kJ mol⁻¹ con un valor promedio de 172 kJ mol⁻¹, que revela el carácter competitivo del proceso (proceso de múltiples etapas). Por el contrario, en la degradación de la celulosa, la dependencia de E_{α} en α , muestra el comportamiento típico de una

reacción controlada por un solo paso determinante de la velocidad, con valores promedio constantes de E_{α} de $\sim 209 \text{ kJ mol}^{-1}$. Mientras tanto, la degradación pirolítica de la lignina muestra un aumento en E_{α} de ~ 220 hasta $\sim 300 \text{ kJ mol}^{-1}$ con la conversión, lo que indica que esta etapa está controlada cinéticamente por una barrera de energía que comprende procesos múltiples y simultáneos. Finalmente, el análisis cinético confirmó la ausencia de reacciones autocatalíticas (proceso autocatalizado térmicamente) durante la pirólisis, aunque el proceso global es altamente exotérmico (Torres-García et al., 2020).

Planteamiento del problema

Desde el 2014 el arribo masivo de sargazo a las costas del Caribe Mexicano ha provocado pérdidas económicas significativas al frenar la actividad del sector turístico, así como un fuerte impacto ambiental en el ecosistema afectando la flora y fauna, así como las playas y el manto acuífero de las zonas afectadas. Según datos de la Secretaría de Ecología y Medio Ambiente del Gobierno del Estado de Quintana Roo, al día en promedio se llegan a retirar hasta 100 toneladas de sargazo en las zonas afectadas de la entidad. Pese a los esfuerzos de las autoridades municipales, estatales y federales para atenuar esta situación, la llegada de sargazo sigue aumentando y no se cuenta con una estrategia integral para su atención y aprovechamiento (CONACYT, 2018).

Sin embargo, existe un gran potencial para el aprovechamiento de esta macroalga, ya que por sus grandes cantidades de potasio y fósforo puede servir para la fabricación de alimento para aves de cautiverio, composta para abono en el cultivo de hortalizas, asimismo de probables usos en la elaboración de alimentos, fármacos y biocombustibles, entre otros. Asimismo, el sargazo puede aprovecharse en la elaboración de insumos para el área médica, alimentaria y cosmética (Dreckmann & Senties, 2013).

Considerando el potencial del sargazo; la pirolisis es un proceso termoquímico que permitiría la obtención de energía o productos químicos de alto valor.

Por otra parte la cinética química (estudio de las velocidades de reacción) permite estudiar las rutas o vías de degradación en el proceso de la pirólisis de sargazo, sin embargo, no han sido estudiados a profundidad. Las técnicas experimentales más comunes empleadas para estudiar la cinética de las reacciones activadas térmicamente son la Termogravimetría (TG), la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y el Análisis Térmico Diferencial (DTA). El análisis cinético basado en un método isoconversional se denomina con frecuencia "sin modelo" porque permite evaluar la energía de activación efectiva para diferentes extensiones constantes de conversión sin asumir ninguna forma particular del modelo de reacción. Al usar un método isoconversional, no se obtiene directamente ni el modelo de reacción ni el

factor pre-exponencial, sino la energía de activación efectiva que tiende a variar con el grado de conversión.

Por lo tanto, es importante comprender las vías de descomposición térmica del sargazo desde el punto de vista termoquímico y cinético para controlar y modular los productos de interés, esto dio origen a formular la hipótesis y establecer los objetivos de este trabajo.

Hipótesis

La dependencia de la energía de activación, E_{α} , como función del grado de conversión, α , y la temperatura, T , permitirá el control y modulación de los productos de interés en el proceso de degradación térmica del sargazo.

Objetivos

Objetivo general

Desarrollar una metodología de análisis que permita describir y predecir el comportamiento termocinético de la pirólisis y la combustión del sargazo.

Objetivos particulares

- Determinar las características fisicoquímicas del sargazo mediante análisis proximal (humedad, materia volátil, carbón fijo y cenizas) y espectroscopía (FTIR).
- Estudiar el comportamiento térmico mediante técnicas termoanalíticas (TGA-DTG/DSC) en condiciones no oxidantes (atmósfera de N_2) y oxidantes (aire).
- Diseñar experimentos para el estudio cinético en base a las características térmicas de la degradación del sargazo en ambas atmósferas (nitrógeno y aire).
- Describir el comportamiento termocinético del sargazo a través de la dependencia de la energía de activación con la conversión y la temperatura mediante algoritmos matemáticos de cinética libre de modelos (métodos isoconversionales o no).

Capítulo 2 Metodología y desarrollo

En este capítulo se describe la preparación de la muestra de sargazo, los materiales, equipos y métodos de caracterización de la muestra (Análisis Proximal y Espectroscopía Infrarroja) para conocer sus propiedades químicas, así como el Análisis Termogravimétrico y la Calorimetría Diferencial de Barrido (TGA-DSC por sus siglas en inglés) simultáneo, con la finalidad de establecer los parámetros cinéticos de la degradación térmica del sargazo. En la siguiente figura se presenta la metodología experimental desarrollada.

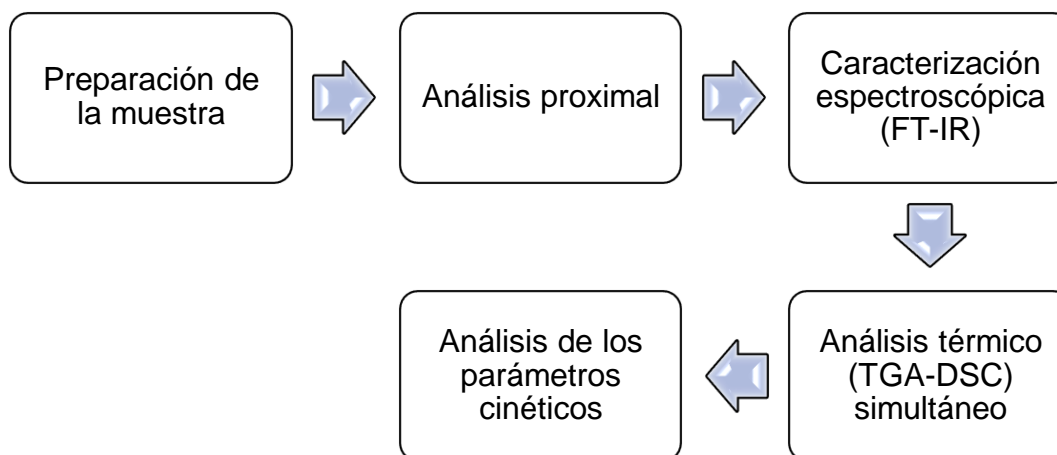


Figura 2.1. Diagrama de flujo de la metodología experimental.

2.1 Preparación de muestras de sargazo

El sargazo se obtuvo del sitio de Playa Lagarto – Punta Nizuc, Cancún, Quintana Roo, (coordenadas, latitud: 21.132271, longitud: -86.746365). La muestra se pesó y la masa correspondió a 860 g, después se lavó con agua desionizada y se mantuvo a temperatura ambiente durante una semana (siete días) en un recipiente abierto, cubierto con una malla de plástico, extendido al sol. Se pesó nuevamente, obteniéndose 76 g de muestra. Posteriormente, se tomaron 25 g de esa muestra y se colocaron en una estufa a 110 °C por 24 h en atmósfera de aire estático obteniéndose al final 20 g de sargazo, esta muestra se molió y tamizó a un tamaño de partícula entre 250-420 μm (60-40 malla mesh) para los estudios posteriores.

2.2 Equipos

Para determinar la masa del sargazo se utilizó una balanza analítica marca OHAUS ANALYTICAL.

Para obtener el espectro infrarrojo del sargazo se empleó un Espectrofotómetro BRUKER Alpha Platinum.

El estudio del perfil de degradación térmica de la muestra de sargazo se llevó a cabo en un Analizador Simultáneo TA Instruments STD Q600 (TGA-DSC simultánea).

2.3 Métodos

2.3.1 Análisis proximal

En este estudio se determinó el contenido de humedad, material volátil, el contenido de carbono fijo y de cenizas del sargazo, para lo cual se utilizó 1g de muestra en cada prueba.

Humedad: El contenido de humedad se determinó mediante el método ASTM: E871-82 (2013). La muestra se secó en un horno a 103 ± 1 °C durante dos horas. La diferencia en peso de la muestra después del secado es el contenido de humedad.

Material Volátil: El material volátil se determinó mediante el método ASTM E872-82 (2013). La muestra de sargazo se colocó en un crisol y se insertó en un horno y se calentó hasta alcanzar una temperatura de 950 ± 20 °C y se mantuvo durante 7 minutos. El porcentaje de masa liberada menos el porcentaje de humedad es el porcentaje de material volátil, de acuerdo con este método ASTM. La masa restante consiste en el carbono fijo y la ceniza.

Contenido de cenizas: El contenido de cenizas se obtuvo por el método ASTM D1102-84 (2013). Una muestra seca de sargazo se colocó en un horno y se calentó hasta 580 ± 20 °C y se mantuvo durante 30 minutos. La cantidad de masa restante correspondió a la masa de la ceniza.

2.3.2 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)

El estudio de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR por sus siglas en inglés) se utilizó para identificar las especies químicas y grupos funcionales más importantes y representativos del sargazo. Se realizó el estudio por espectroscopia infrarroja de reflectancia total atenuada (ATR por sus siglas en inglés), que permitió analizar la muestra directamente, para evitar la elaboración de las pastillas de KBr.

2.4 Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido (TGA-DSC) simultáneo

La cantidad de muestra de sargazo utilizada fue aproximadamente de ~ 20 mg. Las muestras se evaluaron de temperatura ambiente hasta 1000 °C a diferentes tasas de calentamiento constante de 5, 10, 20, 40 y 50 °C min⁻¹, en atmósfera oxidante (aire) y en atmósfera no oxidante (con un flujo de 100 mL min⁻¹ de nitrógeno ultra seco).

2.5 Estudio cinético

2.5.1 Consideraciones generales

En cinética química de procesos homogéneos la tasa de reacción es el número de moles de A que reaccionan por unidad de tiempo por unidad de volumen, sin embargo, esto no es aplicable ya que los procesos heterogéneos o en estado sólido no tienen lugar en el volumen del sólido (Fogler, 2008). Por este motivo, para este último tipo de procesos la tasa de reacción se define como el cociente de la rapidez de cambio del grado de conversión (α) en función del tiempo (t), y expresada como (Haines, 1995):

$$tasa\ de\ reacción = \frac{d\alpha}{dt} \quad (1)$$

En los estudios de análisis térmico, los datos cinéticos se recopilan con mayor frecuencia midiendo los cambios en calor (calorimetría) o masa (termogravimetría).

Independientemente de la propiedad física, los cambios medidos se convierten en un valor adimensional, denominado extensión o grado de conversión α . Para cualquier propiedad física que sea linealmente proporcional al progreso de un proceso, α se define como (Sergey Vyazovkin et al., 2014):

$$\alpha = \frac{W_0 - W_i}{W_0 - W_f} \quad (2)$$

Donde:

W_i es el valor actual, W_0 es el valor inicial y, W_f es el valor final de la propiedad medida.

El valor resultante de α varía de 0 a 1. Cualquier valor intermedio de α representa el progreso del proceso en un momento dado y se determina mediante un cambio fraccionario en la propiedad física elegida.

La mayoría de los métodos cinéticos utilizados en los estudios de análisis térmico consideran que la tasa de reacción ($d\alpha/dt$) está en función de la temperatura, T (K), y el grado de conversión, α (Burnham et al., 2011):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (3)$$

La dependencia de la velocidad del proceso con respecto a la temperatura está representada por la constante de velocidad, $k(T)$, y la dependencia del grado de conversión por el modelo de reacción, $f(\alpha)$. La dependencia de la temperatura de la velocidad del proceso generalmente se parametriza a través de la ecuación de Arrhenius (Burnham et al., 2011):

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (4)$$

Sustituyendo la ecuación (4) en (3) se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (5)$$

Donde:

t , es el tiempo (min), T , es la temperatura absoluta (K), A , es el factor pre-exponencial (min^{-1}) y, E , es la energía de activación (kJ mol^{-1}), R , es la constante molar de los gases ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) y, $f(\alpha)$ es una función del modelo de reacción, que describe la dependencia de la tasa de reacción global en la conversión.

La cinética de reacción global está completamente especificada por tres datos: el modelo de reacción y los dos parámetros de Arrhenius. A esto se le suele llamar triplete cinético (S Vyazovkin, 2006).

Para condiciones no isotérmicas, podemos eliminar la dependencia explícita del tiempo de las ecuaciones cinéticas mediante el uso de la velocidad de calentamiento. En el caso de una velocidad de calentamiento constante, $\beta = dT/dt$, se puede realizar la siguiente transformación (S. Vyazovkin & Wight, 1997):

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) \quad (6)$$

y combinando las ecuaciones (5) y (6), se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (7)$$

Esta ecuación expresa la dependencia de la tasa de reacción global ($d\alpha/dT$) de la temperatura (T) y la conversión (α), y representa la ecuación básica para todos los métodos de cálculo utilizados en este trabajo (Sbirrazzuoli & Vyazovkin, 2006).

2.5.2 Métodos cinéticos

En el presente trabajo, se combinaron diferentes métodos cinéticos libres de modelos, para predecir el comportamiento de la degradación pirolítica de una biomasa lignocelulósica como el sargazo.

2.5.3 Método Kissinger

El método propuesto por Kissinger (K) (Kissinger, 1957) es uno de los enfoques sin modelos más populares utilizados para obtener parámetros cinéticos a través del análisis térmico. Este método se basa en la aplicación de la ecuación de tasa de reacción global (7) a la tasa de reacción máxima. En este punto, $d^2\alpha/dt^2$ es igual a cero y la ecuación de velocidad podría expresarse como:

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = \left[\frac{E\beta_m}{RT_m^2} + Af'(\alpha_m)e^{-E/RT} \right] \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_m = 0 \quad (8)$$

Donde:

T_m , α_m y $(d\alpha/dt)_m$ son la temperatura, el alcance de la reacción y la tasa de reacción en el valor máximo, respectivamente; mientras que β_m es dT/dt en el punto donde se alcanza la tasa de reacción máxima. β_m sería constante e igual a β solo si los experimentos se registran a una velocidad de calentamiento constante.

Entonces, de la ecuación (8):

$$\frac{E\beta_m}{RT_m^2} = -Af'(\alpha_m)e^{-E/RT_m} \quad (9)$$

Al organizar y aplicar el logaritmo a la ecuación (9) se obtiene la siguiente expresión:

$$\ln\left(\frac{\beta_m}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{-AR}{E}f'(\alpha_m)\right) - \frac{E}{RT_m} \quad (10)$$

Si se asume que la reacción es de primer orden, $f(\alpha) = (1 - \alpha)$, entonces $f' = -1$ y la ecuación (10) se transforma en:

$$\ln\left(\frac{\beta_m}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) - \frac{E}{RT_m} \quad (11)$$

Por lo tanto, si la reacción es de primer orden y $\beta_m > 0$, la gráfica de $\ln\left(\frac{\beta_m}{T_m^2}\right)$ vs $1/T_m$ producirá una línea recta cuya pendiente es la energía de activación (E), independientemente del programa de calentamiento utilizado para alcanzar la tasa de reacción máxima y el valor de la fracción transformada, α_m , en este punto. En consecuencia, el método propuesto por Kissinger solo puede utilizarse en el caso de reacciones cinéticas de primer orden (Torres-García et al., 2020).

2.5.4 Métodos isoconversionales

Todo método de isoconversión tiene su origen en el enfoque isoconversional, que establece que la tasa de reacción a un grado constante de conversión es solo función de la temperatura. Esto puede ser fácilmente representado por la derivada logarítmica de la tasa de reacción de la Ecuación (5) con $\alpha = constante$, obteniendo:

$$\left[\frac{d \ln (d\alpha/dt)}{dT^{-1}}\right]_{\alpha} = \left[\frac{d \ln k(T)}{dT^{-1}}\right]_{\alpha} + \left[\frac{d \ln f(\alpha)}{dT^{-1}}\right]_{\alpha} \quad (12)$$

Donde:

el subíndice α indica valores isoconversionales, es decir, los valores relacionados con un determinado grado de conversión. Si se tiene que $\alpha = constante$, entonces $f(\alpha)$ también lo será, y el segundo término en el lado derecho de la ecuación (12) es cero. Entonces:

$$\left[\frac{d \ln (d\alpha/dt)}{dT^{-1}}\right]_{\alpha} = -\frac{E_{\alpha}}{R} \quad (13)$$

De la ecuación (13) se deduce que la dependencia de la tasa de reacción a un grado de transformación constante se puede utilizar para estimar los parámetros de Arrhenius (energía de activación y factor pre-exponencial) a un grado de transformación determinado, sin asumir o determinar de ninguna forma particular el modelo de reacción. Por esta razón, los métodos isoconversionales se denominan con frecuencia métodos "libres de modelo". Sin embargo, es importante tener en cuenta que, aunque los métodos no necesitan identificar el modelo de reacción, sí plantean que la dependencia de conversión de la tasa de reacción obedece a un modelo $f(\alpha)$ dado (Burnham et al., 2011).

Los métodos de cinética libre de modelos pueden ser isoconversionales o no, y establecen que la tasa de reacción global $k(T)$, en un grado de conversión constante, depende solo de la temperatura, y que la función $f(\alpha)$, que describe el modelo o mecanismo de reacción, es independiente de la velocidad de calentamiento ($\beta = dT/dt$) (Sbirrazzuoli & Vyazovkin, 2006). Este enfoque permite el cálculo continuo de parámetros cinéticos y el estudio de la descomposición de la biomasa en función del tiempo, la temperatura y el grado de conversión sin hacer suposiciones sobre el mecanismo de reacción (Torres-García et al., 2020).

La aplicación de estos métodos cinéticos libres de modelos es altamente recomendado por el Comité de Cinética de la Confederación Internacional de Análisis Térmico y Calorimetría (ICTAC, por sus siglas en inglés), el cual establece que los métodos de cinética libre y de calentamiento múltiple son particularmente exitosos para describir o predecir procesos cinéticos de múltiples etapas (Burnham et al., 2011).

2.5.5 Método isoconversional diferencial de Friedman

El método de Friedman (Fr) (Friedman, 1964) es probablemente el más general y ampliamente conocido de todos los métodos isoconversionales diferenciales y se describe mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{d \ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha}}{dT^{-1}} = - \frac{E_{\alpha}}{R} \quad (14)$$

Donde:

α es el grado de conversión, t , es el tiempo, T , es temperatura absoluta, R , es la constante molar de los gases y, E_α , es la energía de activación efectiva para un valor constante de conversión.

Al reorganizar la ecuación (14), se obtiene la siguiente ecuación:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha = \text{constante} - \frac{E_\alpha}{RT} \quad (15)$$

Esta expresión permite el cálculo de la energía de activación efectiva a partir del gráfico $\ln(d\alpha/dt)_\alpha$ vs $1/T$ para cada valor de conversión, α , donde se obtendrá una línea recta y cuya pendiente es igual a $-E_\alpha/R$.

2.5.6 Método isoconversional integral de Kissinger-Akahira-Sunose

El método Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) (Akahira & Sunose, 1971), consiste en una extensión del método Kissinger (Kissinger, 1957). El método KAS requiere del conocimiento de las temperaturas $T_\alpha(\beta)$ a las que se obtiene un grado equivalente de conversión a diferentes velocidades de calentamiento, β . La transformación equivalente se define como la etapa en la que se transforma una cantidad fija o como la etapa en la que se transforma una fracción fija de la cantidad total.

El método mencionado es descrito por la ecuación (16):

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^{T_\alpha} e^{-\frac{E_\alpha}{RT}} dT = \frac{AE_\alpha}{R\beta} \cdot p\left(\frac{E_\alpha}{RT}\right) \quad (16)$$

Aunque la integral p en la ecuación (16) no tiene solución analítica, se puede resolver considerando la siguiente aproximación (Coats & Redfern, 1964):

$$p\left(\frac{E_\alpha}{RT}\right) \approx \frac{e^{-\frac{E_\alpha}{RT}}}{\left(\frac{E_\alpha}{RT}\right)^2} \quad (17)$$

El logaritmo de la ecuación (16), da:

$$\ln\left(\frac{\beta_j}{T_{jk}^2}\right) = \left[\ln\left(\frac{A(\alpha_k) \cdot R}{E_\alpha(\alpha_k)}\right) - \ln g(\alpha_k) \right] - \frac{E_\alpha(\alpha_k)}{RT_{jk}} \quad (18)$$

donde la energía de activación efectiva $E_\alpha(\alpha_k)$ y el factor pre-exponencial $A(\alpha_k)$ se expresan para un grado de conversión dado, α_k y las temperaturas T_{jk} son aquellas a las que se alcanza la conversión α_k a una velocidad de calentamiento dada β_j . Durante una serie de experimentos a diferentes velocidades de calentamiento ($\beta = \beta_1, \dots, \beta_j$), la energía de activación se puede obtener a partir de la pendiente del gráfico $\ln(\beta_j/T_{jk}^2)$ vs $1/T_{jk}$ para cada valor de isoconversión, α_k , donde la pendiente es igual a $-E_\alpha(\alpha_k)/R$.

Con los resultados obtenidos del Análisis Termogravimétrico (TG/DTG) se realizó el estudio de los parámetros cinéticos utilizando los métodos cinéticos libres de modelos de Kissinger, Friedman y Kissinger-Akahira-Sunose.

Capítulo 3 Resultados y Discusión

3.1 Caracterización de la muestra de sargazo

El resultado del análisis proximal, que consiste en los contenidos (% en peso) de carbón fijo, materia volátil, ceniza y humedad se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 3.1. Análisis proximal del sargazo.

Análisis proximal	%peso
Humedad	3.45
Material volátil	56.08
Carbón fijo	23.91
Ceniza	16.55

Como se muestra en la Tabla 3.1, el contenido de humedad es similar a lo reportado en otros estudios de ~5%, lo cual es favorable en los procesos de degradación térmica. La cantidad de material volátil para la biomasa lignocelulósica se encuentra entre 70 y 86% (van Loo & Koppejan, 2012), el resultado de 56.08% indica que la velocidad de combustión será lenta. El contenido de ceniza se asemeja a lo reportado en otros estudios (López Barreiro et al., 2015; Sadhukhan et al., 2019). El alto contenido de ceniza en el sargazo puede limitar la producción de productos químicos y biocombustibles mediante pirólisis, probablemente cause problemas de incrustación (Ross et al., 2009).

En la Tabla 3.2 se muestran diversos resultados reportados en varios estudios sobre análisis proximal del sargazo. Se observan pequeñas variaciones entre los resultados reportados con los obtenidos en este trabajo. Estas variaciones se podrían atribuir principalmente a la naturaleza del sargazo, por la zona o región de recolección.

Tabla 3.2. Análisis proximal del sargazo reportado en diversos estudios.

Estudios	Análisis proximal (%peso)			
	Humedad	Material volátil	Carbón fijo	Ceniza
(Jia et al., 2020)	1.57	72.64	15.03	10.76
(A. Kumar et al., 2020)	5.70	60.50	11.9	21.9
(He et al., 2020)	4.01	50.04	2.52	43.43
(W. Yang et al., 2018)	2.41	50.32	18.17	29.10
(Biswas et al., 2017)	13.15	61.50	11.9	23.2
(Ali & Bahadar, 2017)	9.8	43.9	25.1	21.2

3.2 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)

El espectro FT-IR del sargazo se muestra en la Figura 3.1. Los principales grupos funcionales y especies químicas identificadas se resumen en la Tabla 3.2. En el espectro se muestra una banda débil en el intervalo 3400 a 3300 cm^{-1} se atribuyen a vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilo (-OH) en componentes, como el OH fenólico en la lignina, OH en ácidos carboxílicos y en grupos hidroxilo alifático en la celulosa y las hemicelulosas (Lopez-Velazquez et al., 2013). El grupo de bandas débiles en el intervalo 2450 a 2200 cm^{-1} se asignó a vibraciones de estiramiento correspondientes a la banda de CH (Rajasekar et al., 2013). La banda alrededor de 1600 cm^{-1} corresponde a las vibraciones asimétricas de estiramiento del grupo carboxilato CO-O (Silverstein & Bassler, 1962). La banda de transmitancia localizada en 1500 cm^{-1} corresponde a la banda de vibración de estiramiento del enlace C=C muy probablemente asociada a los enlaces dobles en la fracción de la lignina (Kubo & Kadla, 2005). La banda mostrada en 1400 cm^{-1} se asignó a la vibración de deformación C-OH con la contribución de la vibración de estiramiento simétrica CO-O del grupo carboxilato (Silva et al., 2005). La banda observada en el intervalo de 1250 a 1200 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de estiramiento del enlace C-OH (Fenoradosoa et al., 2010). La banda de transmitancia

mostrada en 1020 cm^{-1} podría indicar la deformación del enlace C-H, los cuales están directamente relacionados con de cadenas alifáticas. (CH_2 y CH_3) que forman la estructura básica de estos materiales lignocelulósicos (Y. M. Li et. al., 2004) y los polisacáridos (Nakamoto, 2006). La banda de transmitancia que se observa en el intervalo de 545 a 463 cm^{-1} contiene componentes bromados y yodados presentes en el sargazo.

Los principales grupos funcionales involucrados en las algas son carboxilo e hidroxilo (principalmente los de los polisacáridos), que son los principales componentes de las algas (Kannan, 2014).

Tabla 3.3. Principales grupos funcionales y especies químicas identificadas por FT-IR.

Número de onda	Grupos funcionales
Picos en $3400\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$	Vibraciones asociadas a -OH
Picos en $2450\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$	Vibraciones de estiramiento de CH
Banda en 1600 cm^{-1}	Vibraciones asimétricas de CO-O
Pico en 1500 cm^{-1}	Atribuido al grupo C=C
Banda en 1400 cm^{-1}	Vibración de deformación C-OH
Banda en $1250\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$	Vibraciones de estiramiento de C-OH
Pico en 1020 cm^{-1}	Deformación del enlace C-H
Picos en $545\text{-}463\text{ cm}^{-1}$	Asociados a componentes bromados y yodados

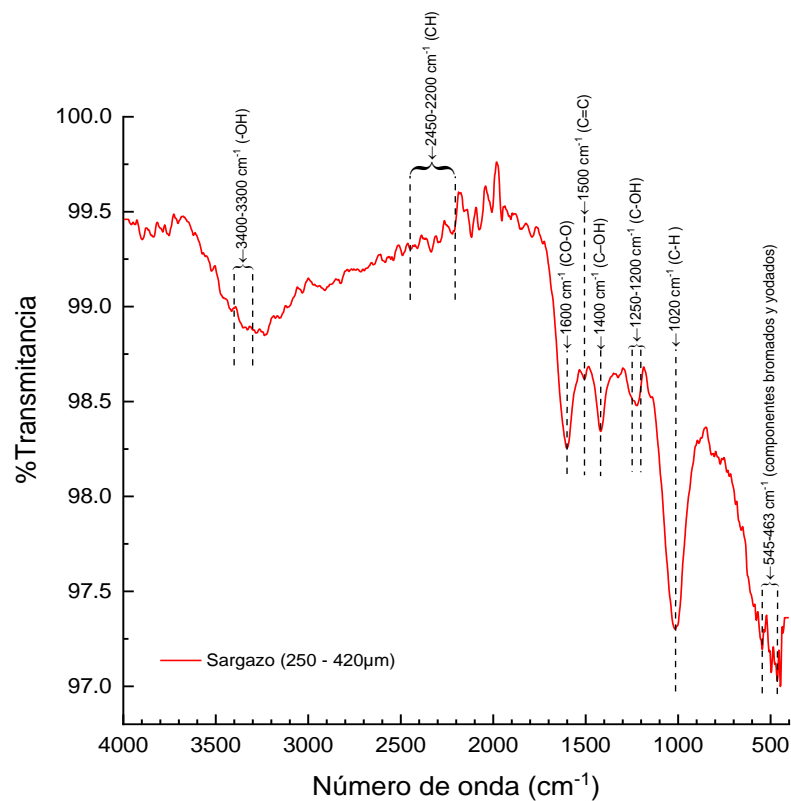


Figura 3.1. Espectro Infrarrojo del sargazo.

3.3 Estudio térmico

Se llevó a cabo una serie de experimentos de Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido (TGA-DTG/DSC) simultáneos a diferentes tasas de calentamiento ($\beta = 5, 10, 20, 40$ y $50 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) en condiciones oxidantes (aire) y no oxidantes (atmósfera de N_2). Esto con la finalidad de identificar y comparar las principales etapas de degradación térmica del sargazo y los intervalos de temperatura que las caracterizan, y poder describir el comportamiento termocinético del sargazo a través de la dependencia de la energía de activación con la conversión y la temperatura mediante algoritmos matemáticos de cinética libre de modelos (métodos isoconversionales o no).

3.3.1 Perfil térmico del sargazo

Los resultados muestran que la degradación térmica del sargazo ocurre dentro de un amplio intervalo de temperatura y están relacionados con los siguientes eventos: i) deshidratación y ii) degradación térmica del sargazo. Cabe mencionar que los principales componentes del sargazo son hemicelulosa, celulosa y lignina. La degradación térmica de la hemicelulosa y celulosa ocurre en el intervalo de temperatura de 190-400 °C (Mong et al., 2020), sin embargo, la lignina se descompone en un intervalo de 250-500 °C (Basu, 2018b).

En condiciones oxidantes se observa la pérdida de masa inicial cercana a 4.7%, y de 4.45% para condiciones no oxidantes, para temperaturas inferiores a 150 °C, relacionándose con la remoción de humedad en ambos casos. Al término del proceso de deshidratación, se presentan varios eventos de pérdida de masa simultáneos y consecutivos, para condiciones oxidantes los picos se observan en 248, 310 y 470 °C (fig. 3.2A) y para condiciones no oxidantes los picos se identifican en 244, 324 y 452 °C (fig. 3.2B). En correspondencia, la curva DSC muestra varios procesos exotérmicos en condiciones oxidantes entre 37 a 800 °C y en condiciones no oxidantes se presentan procesos exotérmicos entre 34 y 600 °C. Estos eventos exotérmicos indican la presencia de un conjunto de reacciones relacionadas con procesos de recombinación química en la interfase gas-gas, tanto para condiciones oxidantes como no oxidantes (Aburto et al., 2015). Asimismo, tanto la energía liberada, como las pérdidas de peso en este amplio intervalo de temperatura, se relacionan a la descomposición del sargazo, ligado a las distintas etapas y pasos del rompimiento de sus principales componentes (hemicelulosa, celulosa y lignina) (Basu, 2018b). Asimismo, tanto la energía liberada, como las pérdidas de peso en este amplio intervalo de temperatura, se relacionan a la descomposición del sargazo, ligado a las distintas etapas y pasos del rompimiento de sus principales componentes (hemicelulosa, celulosa y lignina) (Basu, 2018b).

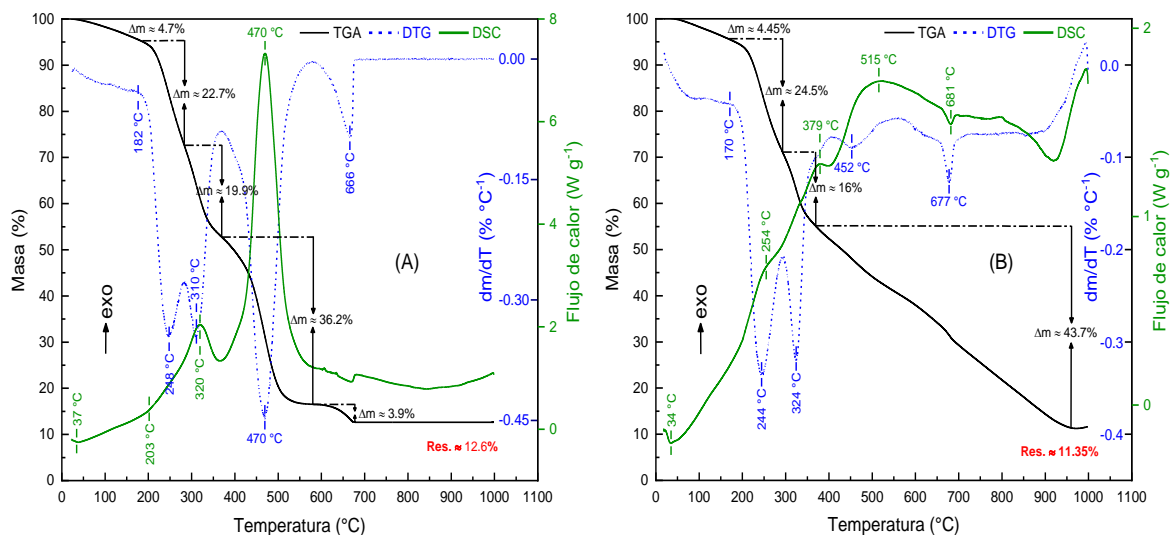


Figura 3.2. (A) Curvas TGA-DTG/DSC simultáneas de la descomposición térmica del sargazo en condiciones oxidantes y (B) en condiciones no oxidantes con una tasa de calentamiento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Para condiciones oxidantes (fig. 3.2A), la primera etapa es atribuida a la descomposición de la hemicelulosa y se lleva a cabo en el intervalo de temperatura de $182\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $283\text{ }^{\circ}\text{C}$ y presenta una pérdida de masa cercana al 22.7 %. La siguiente etapa entre $283\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $370\text{ }^{\circ}\text{C}$, con una pérdida de masa cercana al 19.9 %, ha sido relacionado con la degradación de la celulosa. Posteriormente, se presenta una pérdida de masa cercana al 36.2 %, en el intervalo de temperaturas entre 370 - $580\text{ }^{\circ}\text{C}$, es atribuido a la etapa de degradación de la lignina. Finalmente, se presenta una etapa que se desarrolla entre $580\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $677\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una pérdida de masa cercana al 3.9 %, se atribuye a la gasificación del carbón generado durante todo el proceso de degradación térmica del sargazo.

En cambio, en condiciones no oxidantes (fig. 3.2B) la primera etapa, se desarrolla entre $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $293\text{ }^{\circ}\text{C}$, ligada a una pérdida de masa cercana al 24.5 %, se atribuye a la descomposición de la hemicelulosa. La siguiente etapa, se presenta entre $293\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $370\text{ }^{\circ}\text{C}$, con una pérdida de masa cercana al 16 %, ha sido relacionado con la degradación de la celulosa. Finalmente, se presenta una pérdida de masa cercana al 43.7 %, en el intervalo de temperaturas entre 370 - $960\text{ }^{\circ}\text{C}$, esta etapa corresponde a la degradación de una mezcla de lignina, alquitrán y residuos carbonoso que se genera durante el proceso de pirólisis del sargazo. Cabe mencionar que la descomposición de la lignina también está presente en las etapas correspondientes

a la degradación de hemicelulosa y celulosa tanto en condiciones oxidantes como no oxidantes.

En resumen, se observa que en los intervalos de temperatura de 180 a 800 °C para condiciones oxidantes y de 170 a 600 °C para condiciones no oxidantes, son los más importantes y representativos para describir la dependencia del grado de conversión de la temperatura cuando se desea modular y controlar el rendimiento y las especies químicas producidas o formadas durante el proceso de degradación térmica del sargazo. Estas zonas, están caracterizadas por tener varias etapas y múltiples pasos, que involucran la deshidroxilación, desmetoxilación, despolimerización, fusión y degradación mediante la ruptura y la liberación de grupos funcionales, entre otros, además, expone que la degradación térmica del sargazo ocurre a través de un conjunto de reacciones complejas que involucran fenómenos físicos y químicos.

3.3.2 Dependencia de la pérdida de masa y el flujo de calor respecto a la tasa de calentamiento (β)

En general, cualquier propiedad física cuyo cambio se mide en función del tiempo puede ser una fuente de datos cinéticos. En el área del análisis térmico, los datos cinéticos se recopilan con mayor frecuencia midiendo los cambios en calor (DSC) o masa (TGA-DTG). No obstante, el uso de técnicas termoanalíticas para realizar cálculos cinéticos no garantiza la obtención de buenos resultados cinéticos (Sergey Vyazovkin et al., 2014).

En consecuencia, es fundamental elegir la propiedad física adecuada que describa el grado de conversión de una propiedad experimental observable (flujo de calor o pérdida de masa) (Torres-García et al., 2020).

Con el propósito de describir el grado de conversión, a través de una propiedad física, se realizaron distintas pruebas experimentales (TGA-DTG/DSC) en condiciones no oxidantes y oxidantes, los resultados se observan en la figura 3.3.

Los resultados de las curvas TGA-DTG (fig. 3.3 A) correspondientes a condiciones oxidantes describen el comportamiento de la tasa de calentamiento durante la degradación térmica del sargazo y se comprueba que esta no influye en la pérdida de masa a lo largo de todo el proceso ya que solo promueve el desplazamiento de

las curvas sin cambios en su magnitud o perfil. Por otra parte, en las curvas DSC (fig. 3.3 B) se observa la influencia de la tasa de calentamiento con el flujo de calor a lo largo de todo el proceso, por consiguiente, se demuestra que la señal DSC no es una señal útil para describir dependencia de la constante de velocidad $k(T)$ de la temperatura (T).

Para condiciones no oxidantes los resultados de las curvas TGA-DTG (fig. 3.3 C) describen el comportamiento de la tasa de calentamiento durante la pirólisis de sargazo y se demuestra que esta no influye en la pérdida de masa a lo largo de todo el proceso ya que solo promueve el desplazamiento de las curvas sin cambios en su magnitud o perfil, cabe mencionar que este comportamiento se cumple hasta una temperatura cercana a 600 °C, ya que a partir de este punto el perfil térmico comienza a cambiar y es una posible atribución a la tasa de calentamiento, donde esta comienza a influir en la pérdida de masa. Por otra parte, en las curvas DSC (fig. 3.3 D) se observa la influencia de la tasa de calentamiento con el flujo de calor a lo largo de todo el proceso, en consecuencia, se demuestra que la señal DSC al igual que en condiciones oxidantes no es una señal útil para describir la dependencia de la constante de velocidad de la temperatura, es decir $k(T)$.

Los resultados tanto para condiciones oxidantes como no oxidantes indican que la propiedad física adecuada para describir la dependencia de la constante de velocidad de la temperatura durante el proceso de degradación térmica es la pérdida de masa, debido a que la tasa de calentamiento no influye en la pérdida de masa durante todo el proceso de descomposición térmica.

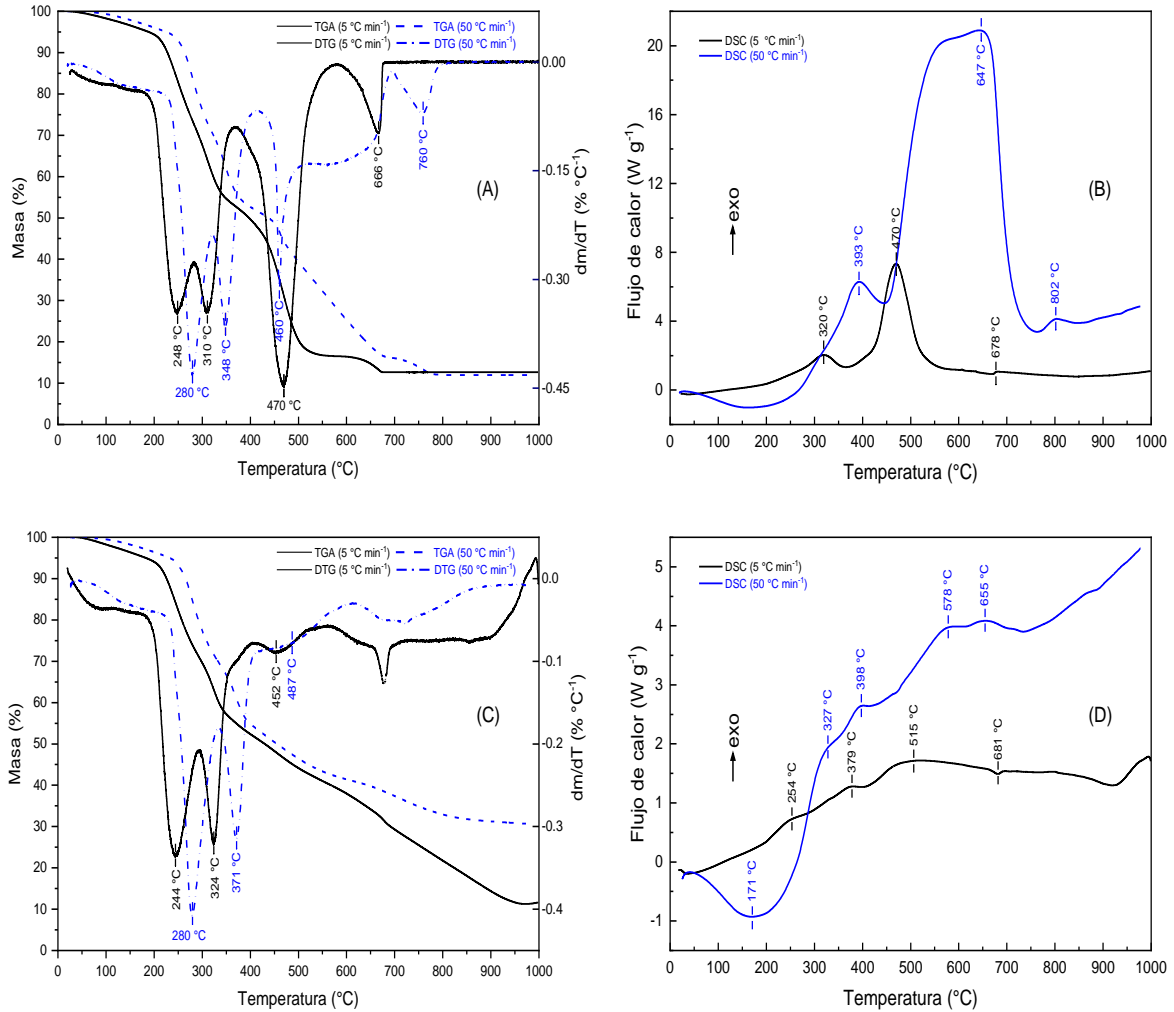


Figura 3.3. (A): Curvas TGA-DTG y (B): Curvas DSC de la descomposición térmica del sargazo en condiciones oxidantes. (C): Curvas TGA-DTG y (D): Curvas DSC de la pirólisis de sargazo con una tasa de calentamiento de 5 y 50 °C min⁻¹.

3.3.3 Dependencia de la conversión (α) con la temperatura (T)

A partir de los datos obtenidos del Análisis Termogravimétrico (TGA/DTG) se realizaron los gráficos de variación del grado de conversión (α) y velocidad de reacción aparente (da/dt) con la temperatura (T) (figura 3.4).

Las curvas de α vs T , para condiciones oxidantes se pueden dividir en tres zonas: I) periodo de inducción, para conversiones < 0.085 y temperaturas < 250 °C, en esta zona solamente se presenta el fenómeno de transferencia de calor entre el sistema y las muestras de sargazo; seguida de II) en un intervalo de temperatura de 250 °C – 380 °C, y con valores de conversión de entre 0.085 – 0.52, se muestra que un

cambio en β , entre 5 y 50 °C min⁻¹, solo se promueve el desplazamiento de las curvas o procesos, sin cambios en su magnitud y perfil (figura 3.4 A). Este comportamiento sugiere que la degradación térmica del sargazo es independiente de la tasa de calentamiento y que la velocidad de reacción aparente es función de la temperatura. Además, es importante mencionar que en esta región comienza la degradación térmica de los principales pseudocomponentes (hemicelulosa, celulosa y lignina) del sargazo (figura 3.4 B).

Por último, la zona III) para valores de $\alpha > 0.52$ y $T > 380$ °C, muestra la superposición de las curvas α vs T , cuando β supera los 10 °C min⁻¹. Este comportamiento describe la dependencia del parámetro de conversión de la temperatura y, por lo tanto, del programa de calefacción. Además, a temperaturas de entre 550 - 700 °C se comienza a formar una especie adicional intermedia, debido a los tiempos de residencia largos de los productos volátiles y tasas de calentamiento altas ($\beta = 20, 40$ y 50 °C min⁻¹) y, en consecuencia, se genera más carbón (mezcla de lignina, carbón residual y alquitranes). Cabe mencionar que al final del proceso a una $T > 650$ °C se observa un proceso de gasificación de este carbón residual.

Mientras que para condiciones no oxidantes (figura 3.4 C) el desplazamiento de las curvas α vs T , solo es hasta temperaturas < 300 °C, a temperaturas superiores comienzan a presentarse varios eventos superpuestos, este comportamiento significa que el parámetro conversión (α) depende de la tasa de calentamiento (β) y por lo tanto de la temperatura (T). Por lo tanto, esta etapa sería sensible a las condiciones experimentales, en particular a la velocidad de calentamiento, el tamaño de partícula y el tipo de reactor. Cabe mencionar que la variación de la velocidad de reacción global con la temperatura (da/dt vs T) muestra que un aumento de β promueve la reacción pirolítica y, por lo tanto, la posibilidad de modular el rendimiento de los productos deseados dependiendo de la temperatura máxima de pirólisis y el tiempo de residencia (figura 3.4 D) (Torres-García et al., 2020).

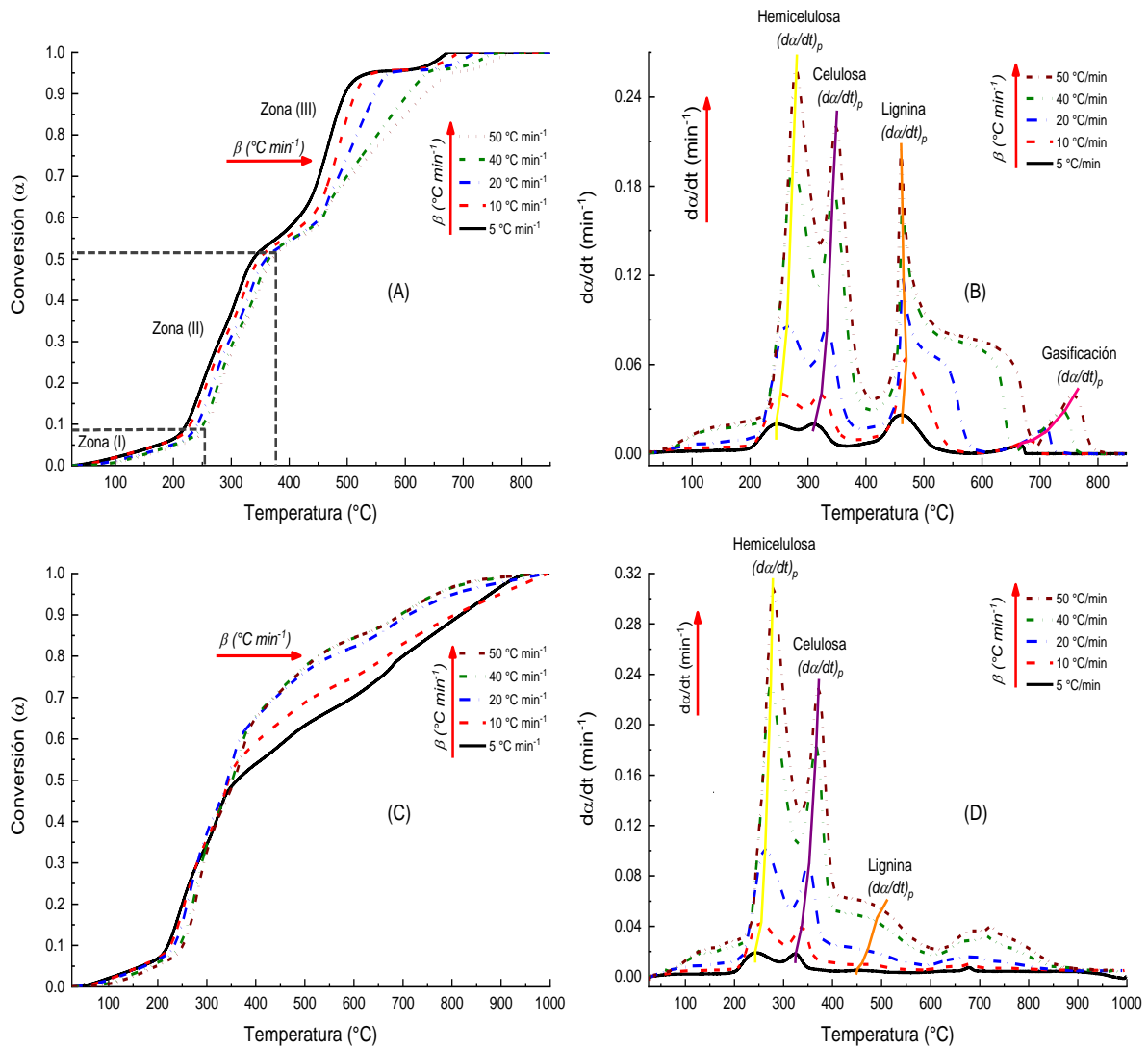


Figura 3.4. (A): Variación del grado de conversión (α) y (B): Velocidad de reacción aparente (da/dt) con la temperatura (T) en aire. (C): Variación del grado de conversión (α) y (D): Velocidad de reacción aparente (da/dt) con la temperatura (T) en N_2 .

3.3.4 Cálculos cinéticos

En la figura 3.5 se muestran los gráficos de Arrhenius y Kissinger correspondientes a cada pseudocomponente del sargazo para condiciones oxidantes y no oxidantes.

La figura 3.5. (A) y (C) corresponden al enfoque clásico de Arrhenius, mediante el gráfico de $\ln k(\alpha_p)$ vs. $1/T_p$ para condiciones oxidantes y no oxidantes respectivamente. En este enfoque clásico de Arrhenius, la constante de velocidad, k , se define como la relación entre la tasa de reacción $(da/dt)_p$ y el grado de conversión, α_p , (es decir, $k(\alpha_p) = (da/dt)_p / \alpha_p$), y T_p es la temperatura.

En figura 3.5. (B) y (D) se presenta el método de Kissinger, para condiciones oxidantes y no oxidantes respectivamente. En estos gráficos se establece la relación entre la tasa de calentamiento, β , y la temperatura, T_p , para cada pseudocomponente del sargazo.

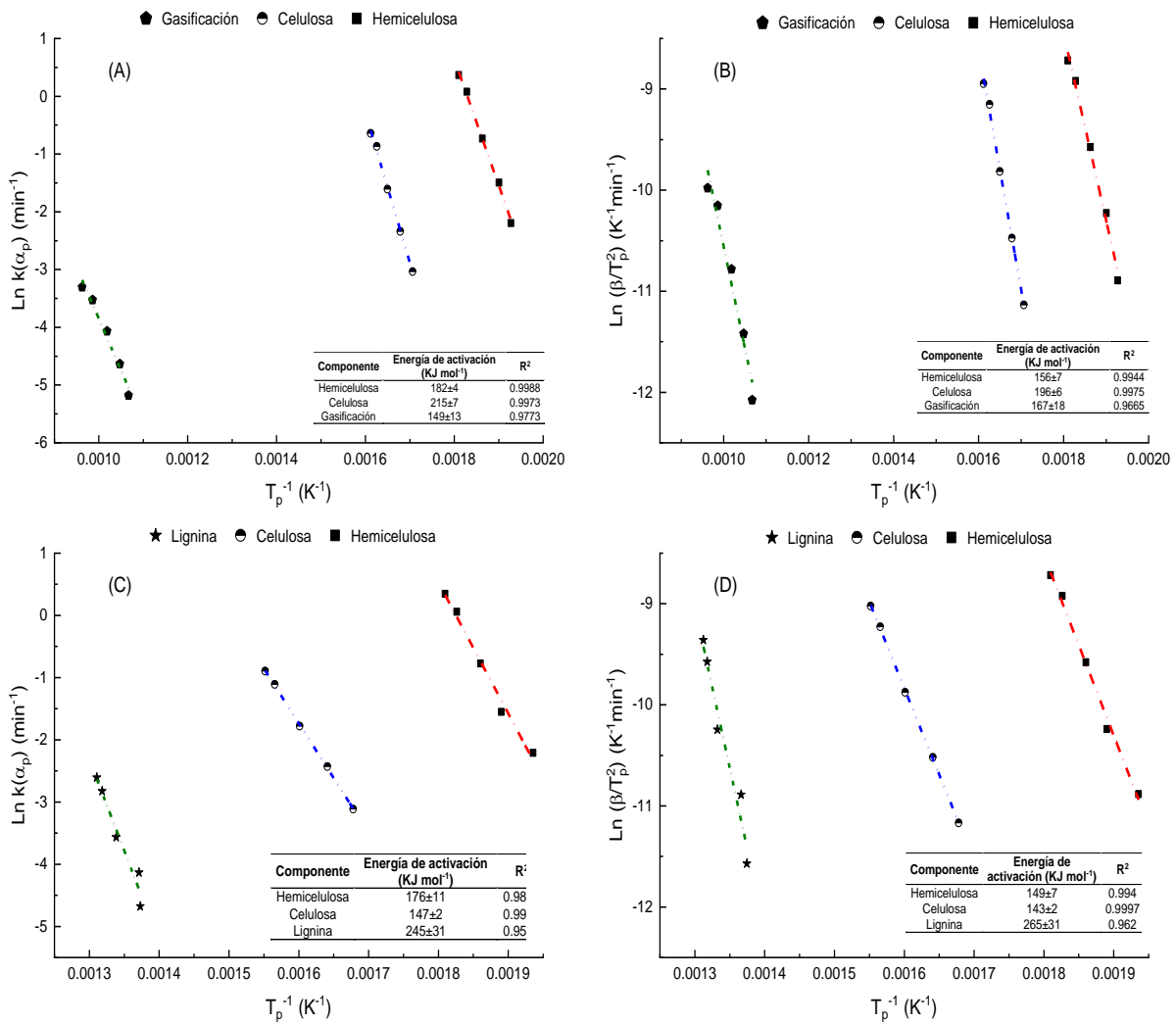


Figura 3.5. (A) y (B): Gráfico de Arrhenius y Kissinger para cada pseudocomponente del sargazo en condiciones oxidantes. (C) y (D): Gráfico de Arrhenius y Kissinger para cada pseudocomponente del sargazo en condiciones no oxidantes.

Los resultados revelan que la tasa de reacción, $(da/dt)_p$, referidos a la hemicelulosa y celulosa, a la temperatura máxima de conversión, T_p , satisfacen inequívocamente que $f(\alpha)_p$ es independiente de β , por lo que $f'(\alpha)$, en este punto, es independiente del

grado de conversión α , (enfoque de Arrhenius). Esta condición también satisface los requisitos de Kissinger, que sólo se cumple en el caso de un modelo de reacción de primer orden, $f(\alpha) = 1-\alpha$, para el cual $f'(\alpha) = -1$. Esto implica que la ruta de degradación, a la tasa máxima, es independiente de la conversión y la temperatura a la que se alcanza ese grado de conversión, por lo tanto la constante de velocidad, k , solo depende de la temperatura. Esto significa, que la tasa de reacción solo depende de la concentración de cada pseudocomponente y que k , es el factor de proporcionalidad entre la velocidad y la temperatura.

Mientras que, para el caso de la lignina, se presenta una desviación en la gráfica $\ln k$ vs T_p^{-1} , esto conduce inevitablemente a valores de energías de activación que varían con la temperatura, lo que significa que el grado de conversión, α , depende de T , y por lo tanto de β , conocido como "comportamiento no Arrheniano". De igual manera, este comportamiento se presenta al aplicar el método de Kissinger.

Para superar esta limitación, se utilizaron diferentes algoritmos cinéticos libres de modelos; el diferencial por Friedman (Fr) y el integral que se conoce como Kissinger-Akahira-Sunose (KAS).

3.3.5 Análisis isoconversional

Se utilizaron dos métodos cinéticos libres de modelo, el diferencial de Friedman (Fr) y el integral de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), cuyos resultados se muestran en la figura 3.6.

Para condiciones oxidantes se muestran varias etapas simultáneas y superpuestas en valores de $0.02 \leq \alpha \leq 0.925$ (figura 3.6 A) dentro del intervalo de temperatura de 130-572 °C (figuran 3.6 B). La etapa I para valores de $\alpha < 0.07$ y $T < 227$ °C se relaciona con un periodo de inducción o iniciación donde se muestra un aumento progresivo de la E_α , de ~ 55 a ~ 120 kJ mol⁻¹ a medida que aumenta la conversión y la temperatura. En esta etapa el proceso aún no ha alcanzado sus características cinéticas intrínsecas, de manera que, podría atribuirse a un único mecanismo de transferencia (según la propiedad física elegida, pérdida de masa), donde la transferencia de masa sería el proceso de control de la velocidad (Valente et al., 2012). Sin embargo, esta etapa se caracteriza por un bajo grado de conversión (pequeña pérdida de masa). De modo que lo más probable es que se produzcan

simultáneamente otros fenómenos físicos, por ejemplo, un aumento de energía almacenada, que podría describirse como un aumento de la energía potencial en el sólido, hasta llegar a un estado crítico, donde esa energía se convierte en energía cinética (proceso químico). Por lo tanto, el paso de control de la velocidad debe estar limitado por la contribución de ambos fenómenos, el calor y la transferencia de masa, que depende en gran medida de las propiedades físicas (densidad, conductividad térmica y capacidad calorífica).

Después de la primera etapa, se identifican dos etapas (II y III) que se extienden entre valores de $0.07 \leq \alpha \leq 0.53$ y $227 \leq T \leq 374$ °C. Estas etapas están asociadas a la degradación térmica de la hemicelulosa y la celulosa del sargazo. El primero de estos segmentos (etapa II), muestra un aumento en los valores de la E_α , de ~ 130 a ~ 193 kJ mol⁻¹ entre $0.07 \leq \alpha \leq 0.35$. Este aumento describe la naturaleza competitiva del proceso y sugiere que la ruta de degradación de la hemicelulosa (polímero ramificado) (Arai et al., 2019), ocurre a través de la ruptura aleatoria de ciertos enlaces (energéticamente no equivalente). Esto significa que para valores de $\alpha < 0.35$ o $T < 312$ °C, la barrera de energía podría no ser suficiente para alcanzar la conversión completa de la hemicelulosa (Torres-García et al., 2020). Por lo tanto, se puede concluir que, en esta etapa, el parámetro conversión depende de la temperatura, es decir, no es constante. Entonces, lo más probable es que solo para $\alpha \geq 0.35$ o cuando se alcance la temperatura de la tasa máxima T_p , α debe ser independiente de T y, por lo tanto, de β . Este segmento muestra un cambio de pendiente cercano a $\alpha \approx 0.35$ lo que sugiere una modificación en la etapa de control de la velocidad de reacción relacionada con la etapa final de degradación de la hemicelulosa y el comienzo del proceso de degradación térmica de la celulosa.

El segundo de estos segmentos (etapa III) muestra una suave disminución de la E_α en α y T , de ~ 204 a ~ 193 kJ mol⁻¹, hasta alcanzar un valor de conversión alrededor de 0.35. Esta ligera disminución (~ 11 kJ mol⁻¹), incluye la superposición de la etapa final de degradación de la hemicelulosa y el inicio del proceso de degradación térmica de la celulosa, e indica la presencia de fenómenos cooperativos, inducidos por la recombinación química secundaria de los productos primarios de la degradación térmica del sargazo, y promovido por el aumento de la temperatura local en el tiempo, $T(t)$, y su influencia en la tasa de reacción global, es decir, $k(T_t)$,

aumentando su efecto a medida que aumenta el tiempo de residencia de los productos en la masa del sólido (Torres-García et al., 2020).

En la etapa IV con valores entre $0.53 < \alpha < 0.65$ y temperaturas superiores a 375°C , se muestra un comportamiento irregular con una alta dispersión de los valores de E_{α} entre 243 y 235 kJ mol^{-1} a medida que aumenta la conversión en ambos métodos o algoritmos de cálculo (Fr y KAS), la característica común de esta etapa es el aumento en el error y la dispersión de los datos.

La degradación térmica de la lignina se identifica entre $0.53 \leq \alpha \leq 0.63$ y presenta temperaturas de velocidad máxima en el intervalo de $374 \leq T \leq 455^{\circ}\text{C}$. El análisis termocinético en esta etapa es particularmente difícil porque la degradación de la lignina tiene lugar en presencia de una mezcla de subproductos (alquitranes, residuos carbonosos, cenizas y gases). Claramente, este enfoque presupone que la degradación de la lignina ocurre dentro de un sistema de múltiples etapas y pasos, que incluyen múltiples reacciones químicas (despolimerización, degradación por ruptura y liberación de grupos funcionales, etc.) y fenómenos físicos (transferencia de masa y calor), donde cada una tendría su contribución específica al valor de conversión a una temperatura determinada (Torres-García et al., 2020). Lo que significa que el paso de control de la velocidad tiene una barrera de energía alta y variable, es decir, una cinética lenta (Galano et al., 2017). Este comportamiento corresponde a un esquema cinético, donde los valores de E_{α} ($\sim 243 \text{ kJ mol}^{-1}$) al inicio del proceso (bajas conversiones), describen el carácter competitivo de la etapa, debido a la presencia de productos de la degradación térmica de sargazo, cuyo impacto en los valores de E_{α} aumentan a medida que aumenta su cantidad (concentración) en el medio. Mientras que los valores de E_{α} ($\sim 193 \text{ kJ mol}^{-1}$), para el final del proceso, con conversiones $\alpha > 0.63$ y temperaturas $T > 455^{\circ}\text{C}$, estarían cerca de los valores reales de degradación de la lignina (Hilbers et al., 2015). Por lo tanto, se espera que, bajo un calentamiento rápido y tiempos de residencia cortos de los productos volátiles liberados, se favorezca la reacción directa y aumente el rendimiento de los productos primarios de la degradación térmica del sargazo.

Para la etapa V, con valores de E_{α} , de ~ 83 a $\sim 75 \text{ kJ mol}^{-1}$ entre $0.80 \leq \alpha \leq 0.92$ se muestra un decremento considerable en la energía de activación conforme aumenta

la conversión, este segmento corresponde a un proceso de gasificación del carbón generado durante todo el proceso de degradación térmica del sargazo, finalizando el proceso de degradación térmica del sargazo.

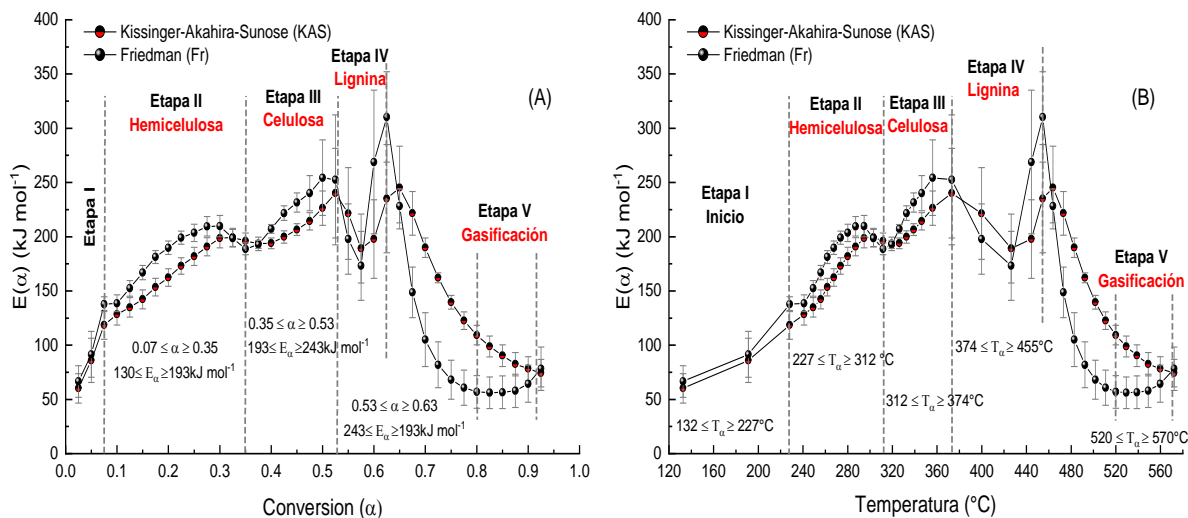


Figura 3.6. (A) Energía de activación efectiva, E_α , en función del grado de conversión, α . (B) Energía de activación efectiva, E_α , en función de los valores promedio de temperatura, T_α , en aire.

Mientras que, para condiciones no oxidantes, se muestran al menos cuatro etapas en valores de $0.02 \leq \alpha \leq 0.875$ (figura 3.7 A) dentro del intervalo de temperatura de $115\text{-}465^\circ\text{C}$ (figura 3.7 B). La etapa I para valores de $\alpha < 0.098$ y $T < 222^\circ\text{C}$ se relaciona con un periodo de inducción o iniciación donde se muestra un aumento progresivo de la E_α de ~ 58 a $\sim 120 \text{ kJ mol}^{-1}$ a medida que aumenta la conversión y la temperatura.

Una vez superada la primera etapa, se identifican dos etapas (II y III) que se extienden entre valores de $0.1 \leq \alpha \leq 0.57$ y $222 \leq T \leq 336^\circ\text{C}$. Estas etapas están asociadas a la degradación térmica de la hemicelulosa y la celulosa del sargazo. El primero de estos segmentos (etapa II) asociado a la degradación de la hemicelulosa, muestra un aumento en los valores de la E_α , de ~ 120 a $\sim 195 \text{ kJ mol}^{-1}$ entre $0.098 \leq \alpha \leq 0.33$. Este aumento describe la naturaleza competitiva del proceso y sugiere que la ruta de degradación de la hemicelulosa ocurre a través de la ruptura aleatoria de ciertos enlaces (típico en un polímero ramificado), dentro de

una matriz polimérica compuesta por celulosa y lignina (Lopez-Velazquez et al., 2013).

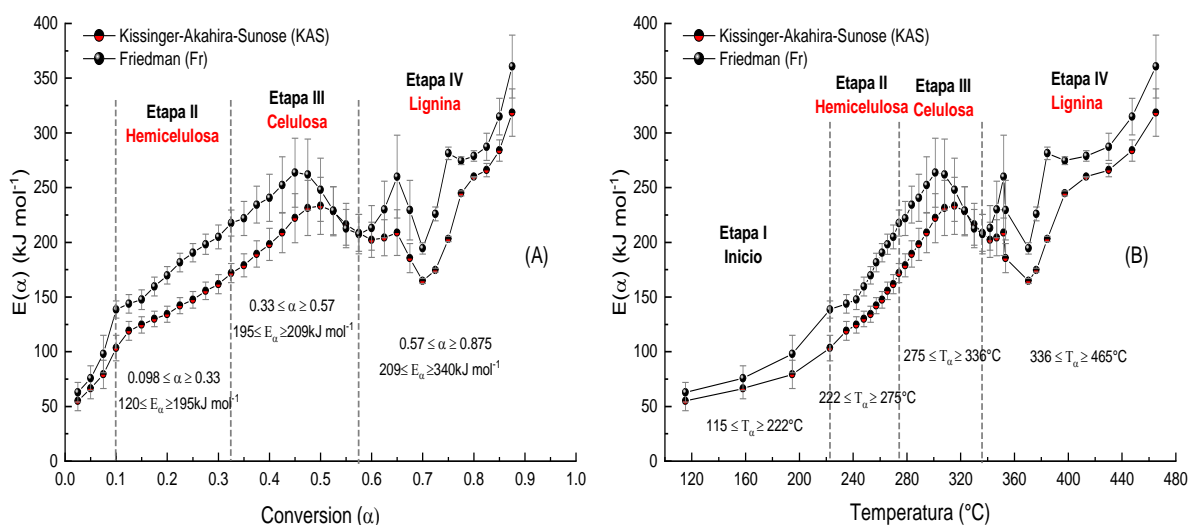


Figura 3.7. (A) Energía de activación efectiva, E_a , en función del grado de conversión, α . (B) Energía de activación efectiva, E_a , en función de los valores promedio de temperatura, T_α , en N_2 .

Para respaldar este enfoque, debe entenderse la dependencia de la constante de velocidad, $k(T)$, de la temperatura y la conversión. Es decir, si el proceso de recombinación química ocurriese dentro de la partícula sólida, entonces la dependencia de E_a en α disminuiría y el proceso se autocatalizaría térmicamente debido a la influencia de la temperatura (T) en la tasa de reacción del proceso $k(T)$. Por lo tanto, este comportamiento confirma que el calor de reacción (exotérmico en este caso), de acuerdo con la gráfica DSC (figura 3.3 D), es generado por la recombinación química de productos en la fase gaseosa, pero no en la interfase gas-sólido y mucho menos dentro de la matriz sólida. Además, esta etapa podría implicar modificaciones geométricas en las partículas sólidas, aumentando el grado de compactación y acentuando los fenómenos de recombinación química y transporte. Por lo tanto, el carácter competitivo de esta etapa sugiere que, para temperaturas inferiores a 275°C , probablemente, la barrera de energía no podría superarse para lograr la conversión completa de hemicelulosa. Sin embargo, cabe señalar que, aunque estos fenómenos podrían ocurrir de manera concertada, los resultados indican que el proceso está controlado por fenómenos químicos dentro de las partículas de biomasa (rompiendo enlaces intramoleculares e intrapartículas),

lo que conduce a formación de los productos primarios de pirólisis (Torres-García et al., 2020).

El segundo de estos segmento (Etapa III) muestra valores de E_α de ~ 195 a ~ 209 kJ mol^{-1} entre $0.33 \leq \alpha \leq 0.57$. En este segmento, el aumento de la E_α a medida que avanza la reacción revela el comportamiento típico entre reacciones o procesos competitivos, debido a la contribución simultánea de los principales pseudocomponentes del sargazo (hemicelulosa, celulosa y lignina), es decir, la degradación pirolítica de la celulosa también podría verse afectada por la presencia o descomposición simultánea de lignina y los residuos del craqueo o rompimiento inicial de la hemicelulosa. En este sentido, el resultado indica el carácter competitivo de los procesos involucrados en esta etapa.

En la etapa IV con valores entre $0.57 < \alpha < 0.875$ y temperaturas superiores a 336 $^\circ\text{C}$, se muestra un comportamiento irregular con una alta dispersión de los valores de E_α entre 243 y 235 kJ mol^{-1} a medida que aumenta la conversión en ambos métodos o algoritmos de cálculo (Fr y KAS). Este segmento, está asociado con la degradación de la lignina en presencia de subproductos o alquitrán (mezcla de alquitrán-lignina), describe el carácter competitivo y la complejidad del proceso, y muestra que los parámetros cinéticos y el mecanismo de reacción dependen en gran medida del grado de conversión (Galano et al., 2017; Lopez-Velazquez et al., 2013). Por lo tanto, se espera que la velocidad de reacción global esté determinada por la velocidad de descomposición de la lignina y no por la degradación pirolítica de alquitranes. La validez de este enfoque está respaldada por los valores de E_α en el intervalo de 220 – 300 kJ mol^{-1} , que son similares a los reportados por otros autores para la degradación pirolítica de lignina (Lopez-Velazquez et al., 2013; Torres-García et al., 2020).

Para el caso de la degradación térmica de sargazo en atmósfera de aire los resultados de los distintos métodos utilizados se muestran en la tabla 3.3. Esto con la finalidad de poder realizar una comparación entre estos y ver la variabilidad de los resultados obtenidos. Se observa una pequeña variación de los resultados para los componentes de hemicelulosa y celulosa, mientras que para la lignina no es posible aplicar el método de Kissinger y Arrhenius y se muestra una gran variabilidad entre los métodos para el caso de la gasificación. El resultado sugiere

que el análisis isoconvensional sobreestima los valores de energía de activación, probablemente porque, asume que E_a es sólo una función de α , y que la única conexión relevante entre la temperatura y el tiempo es a través de la tasa de calentamiento, por lo que no es capaz de separar la interdependencia entre $k(T)$ y $f(\alpha)$, en sistemas donde intervienen varios componentes y múltiples fases. En consecuencia, antes de aplicar y comparar diferentes métodos cinéticos libres de modelos (isoconvensional o no), es necesario asegurarse de que no haya variaciones significativas entre α_p (Arrhenius, Kissinger) y α_{iso} (Friedman, KAS) con β .

Tabla 3.4. Energía de activación para cada etapa de la degradación térmica del sargazo obtenida por métodos libres de modelo en aire.

Método libre de modelo	Energía de activación (kJ mol ⁻¹)			
	Hemicelulosa Etapa I	Celulosa Etapa II	Lignina Etapa III	Gasificación Etapa IV
Arrhenius	182 ± 4	215 ± 7	-	149 ± 13
Kissinger (K)	156 ± 7	196 ± 6	-	167 ± 18
Friedman (Fr)	138-188	193-253	198-228	57-79
KAS	118-196	194-240	221-245	110-73

En la tabla 3.4 se muestran los resultados de los distintos métodos utilizados en la pirólisis de sargazo (atmósfera de N₂). Para el caso de la lignina, se presenta una variación en los resultados, esto es debido a que el análisis isoconvensional sobreestima los valores de energía de activación, como ocurrió para condiciones oxidantes (atmósfera de aire). Por otra parte, se observa una excelente concordancia entre los resultados obtenidos al utilizar los métodos cinéticos libres de modelo para el caso de la hemicelulosa y celulosa.

Esta concordancia valida no sólo el enfoque, sino también la fiabilidad de los cálculos realizados y confirma la capacidad predictiva de estos métodos como herramienta para tomar decisiones en el diseño experimental del proceso, cumpliendo así con los objetivos planteados en este trabajo.

Además, los valores de energía de activación obtenidos en este trabajo para ambas condiciones (aire y N₂) son similares a los reportados en otros estudios de degradación térmica de biomasa lignocelulósica, para la degradación de la hemicelulosa se reportan valores de entre 125 - 200 kJ mol⁻¹, para la celulosa valores de entre 200 – 250 kJ mol⁻¹ y para la lignina valores de entre 200 – 310 kJ mol⁻¹ (Lopez-Velazquez et al., 2013; Torres-García et al., 2020). Por lo tanto, se comprueba la validez y confiabilidad de los resultados obtenidos, ya que se encuentran dentro de los intervalos de energía de activación reportados por otros autores.

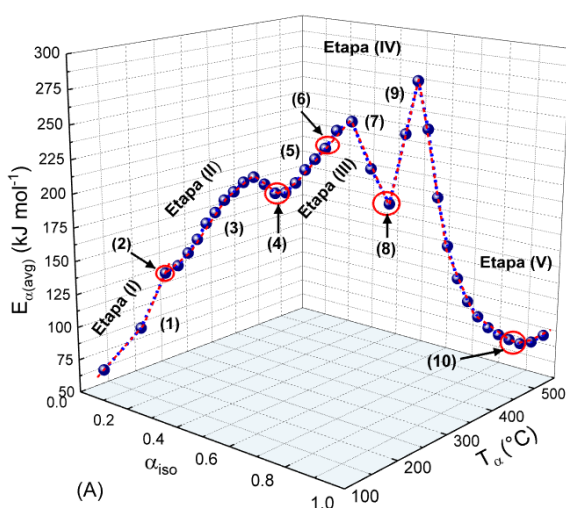
Tabla 3.5. Energía de activación para cada etapa de la degradación térmica del sargazo obtenida por métodos libres de modelo en N₂.

Método libre de modelo	Energía de activación (kJ mol ⁻¹)		
	Hemicelulosa	Celulosa	Lignina
	Etapa I	Etapa II	Etapa III
Arrhenius	176 ± 11	147 ± 2	245 ± 31
Kissinger (K)	149 ± 7	143 ± 2	265 ± 31
Friedman (Fr)	138-218	222-208	214-360
KAS	103-172	178-209	203-320

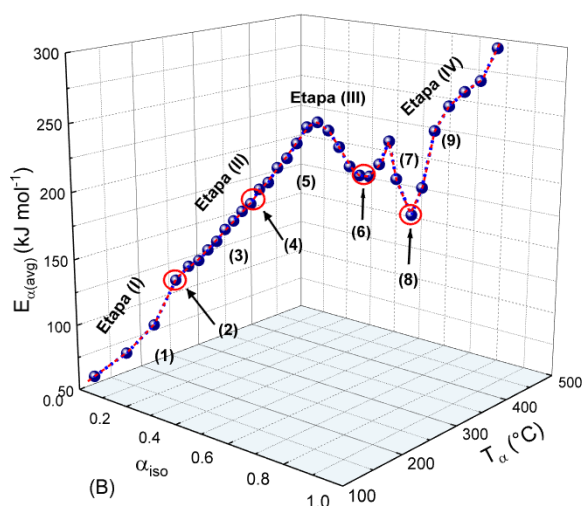
En resumen, con los resultados obtenidos de energía de activación se puede observar que, en la degradación térmica de la hemicelulosa se muestra un aumento progresivo de E_{α} con la conversión, entre ~ 120 y ~ 196 kJ mol⁻¹, lo que revela el carácter competitivo del proceso. De misma manera, en la degradación de la celulosa, la dependencia de E_{α} con α , muestra un comportamiento típico entre reacciones debido a la degradación simultánea de la hemicelulosa, celulosa y lignina, con valores de E_{α} de entre ~ 193 a ~ 222 kJ mol⁻¹. Por otra parte, la degradación térmica de la lignina se muestra un aumento en E_{α} de ~ 200 a ~ 360 kJ mol⁻¹ con la conversión, lo que indica que es un proceso sumamente complejo, donde se encuentran presentes varias fases (sólida, líquida y gaseosa) y múltiples

componentes (alquitrán, carbón y ceniza), lo que implica un comportamiento termocinético altamente dependiente de la conversión.

En la figura 3.8 se muestran dos gráficos tridimensionales de la dependencia de la energía de activación efectiva promedio, E_{α} , en función del grado de conversión, α , y la temperatura promedio, T , que describen los pasos y etapas de degradación térmica del sargazo más relevantes y representativos, para condiciones oxidantes y no oxidantes, de acuerdo con los resultados obtenidos.



- (1) Fenómenos competitivos (transferencia de masa y calor).
- (2) La energía potencial se convierte en energía cinética.
- (3) Procesos competitivos (ruptura aleatoria de enlaces).
- (4) Temperatura máxima de la tasa de conversión de hemicelulosa.
- (5) Procesos competitivos.
- (6) Temperatura máxima de conversión de celulosa.
- (7) Proceso cooperativo.
- (8) Temperatura máxima de conversión de lignina.
- (9) Fenómenos competitivos multicomponente y sistema multifásico.
- (10) Proceso de gasificación.



- (1) Fenómenos competitivos (transferencia de masa y calor).
- (2) La energía potencial se convierte en energía cinética.
- (3) Procesos competitivos (ruptura aleatoria de enlaces).
- (4) Temperatura máxima de la tasa de conversión de hemicelulosa.
- (5) Procesos competitivos.
- (6) Temperatura máxima de conversión de celulosa.
- (7) Procesos cooperativos.
- (8) Temperatura máxima de conversión de lignina.
- (9) Fenómenos competitivos multicomponente y sistema multifásico.

Figura 3.8. (A) y (B): Dependencia de E_{α} sobre α_{iso} y T_{α} en la degradación térmica del sargazo en aire y N_2 respectivamente.

Tanto para condiciones oxidantes y no oxidantes, se puede afirmar que durante la degradación térmica del sargazo coexisten tres procesos o fenómenos: i) la transferencia de calor, ii) los procesos químicos y iii) la transferencia de masa. El primero está asociado con las propiedades físicas del sargazo, como densidad, conductividad térmica y calor específico, que también dependen del tamaño, textura y morfología, así como de la disposición experimental utilizada. El segundo, con la ruptura de enlaces intramoleculares, formación de productos primarios de pirólisis (reacción directa), que deben ser independientes del programa de calentamiento, β , de modo que $k(T)$ y $f(\alpha)$ puedan ser mutuamente independientes. Mientras que el tercero, depende del número de componentes y fases presentes, que podrían tener un papel importante en la liberación-adsorción-desorción, difusión y recombinación química de especies. Por tanto, la concurrencia (simultánea y secuencial) de estos fenómenos son los principales responsables de la ruptura aleatoria no selectiva de enlaces en la matriz polimérica y por tanto del rendimiento y control a los productos deseados (sólidos, líquidos o gaseosos) en un proceso de degradación térmica.

Conclusiones

Los resultados obtenidos permiten observar la relación entre la energía de activación (E_α), el grado de conversión (α) y la temperatura (T), lo cual es particularmente útil para definir la dependencia del parámetro α , con T , y por lo tanto del programa de calentamiento, β ; para el caso de la degradación térmica de la hemicelulosa y la celulosa se observa que no existe una dependencia marcada entre estos parámetros, por el contrario, en el craqueo térmico de la lignina se muestra una compleja relación entre E_α con α y T , de manera que, se valida la hipótesis planteada en este trabajo.

Además, los resultados revelan que el comportamiento térmico de la descomposición del sargazo involucra varios componentes y fases, por lo tanto, puede interpretarse como un proceso de múltiples pasos y etapas, que incluyen tanto, procesos químicos como físicos, donde cada uno tiene una contribución relativa a la constante de velocidad $k(T)$ para un grado de conversión específico y una temperatura determinada.

Los resultados del perfil energético, obtenidos mediante la utilización de algoritmos matemáticos de análisis cinéticos libres de modelos (métodos isoconversionales), muestra la compleja dependencia de la E_α con α , y revela que los principales procesos durante la degradación térmica del sargazo, en atmósfera de aire se pueden resumir en las siguientes etapas o eventos:

-Etapa I: Proceso de inducción o iniciación (transferencia de masa y calor), el cual ocurre entre para valores de $\alpha < 0.07$ y $T < 227$, con valores de E_α , de ~ 55 a ~ 120 kJ mol^{-1} .

-Etapa II: Muestra un aumento en los valores de la E_α , de ~ 130 a ~ 193 kJ mol^{-1} entre $0.07 \leq \alpha \leq 0.35$. Este aumento describe la naturaleza competitiva del proceso y sugiere que la ruta de degradación de la hemicelulosa ocurre a través de la ruptura aleatoria de ciertos enlaces.

-Etapa III: Se observa una ligera disminución de la E_α en α y T , de ~ 204 a ~ 193 kJ mol^{-1} , hasta alcanzar un valor de conversión alrededor de 0.35. Esta ligera disminución (~ 11 kJ mol^{-1}), incluye la superposición de la etapa final de degradación de la hemicelulosa y el inicio del proceso de degradación térmica de la celulosa, e

indica la presencia de fenómenos cooperativos, inducidos por la recombinación química secundaria de los productos primarios de la degradación térmica del sargazo, y promovido por el aumento de la temperatura local en el tiempo, $T(t)$, y su influencia en la tasa de reacción global, es decir, $k(T_t)$, aumentando su efecto a medida que aumenta el tiempo de residencia de los productos en la masa del sólido.

-Etapa IV: Se presenta para valores entre $0.35 < \alpha < 0.65$ y temperaturas superiores a 375 °C , además, se observa una alta dispersión de los valores de E_α entre 243 y 235 kJ mol^{-1} a medida que aumenta la conversión en ambos métodos o algoritmos de cálculo (Fr y KAS), la característica común de esta etapa es el aumento en el error y la dispersión de los datos. La degradación térmica de la lignina se identifica entre $0.58 \leq \alpha \leq 0.63$ y que tiene temperaturas de velocidad máxima en el intervalo de temperaturas de $426 \leq T \leq 455\text{ °C}$.

-Etapa V: Con valores de E_α , de ~ 83 a $\sim 75\text{ kJ mol}^{-1}$ entre $0.80 \leq \alpha \leq 0.92$ se muestra un decremento considerable en la energía de activación conforme aumenta la conversión, esta disminución en E_α corresponde a un proceso de gasificación del carbón generado durante todo el proceso de degradación térmica del sargazo y dando fin al proceso degradación térmica del sargazo.

Por otra parte, los principales procesos durante la pirólisis de sargazo, en atmósfera de N_2 se pueden resumir en las siguientes etapas o eventos:

-Etapa I: Para valores de $\alpha < 0.1$ y $T < 222\text{ °C}$ se relaciona con un periodo de inducción o iniciación donde se muestra un aumento progresivo de la E_α de ~ 58 a $\sim 120\text{ kJ mol}^{-1}$ a medida que aumenta la conversión y la temperatura. En este segmento, el proceso no ha alcanzado su paso determinante de la velocidad y, por lo tanto, las características cinéticas intrínsecas aún no se muestran, esto podría ser atribuido a una serie de fenómenos físicos que ocurren simultáneamente en esta primera etapa.

-Etapa II: Esta asociado a la degradación de la hemicelulosa, muestra un aumento en los valores de la E_α , de ~ 120 a $\sim 195\text{ kJ mol}^{-1}$ entre $0.098 \leq \alpha \leq 0.33$. Este aumento describe la naturaleza competitiva del proceso y sugiere que la ruta de degradación de la hemicelulosa ocurre a través de la ruptura aleatoria de ciertos enlaces (típico en un polímero ramificado), dentro de una matriz polimérica compuesta por celulosa y lignina.

-Etapa III: Se muestran valores de E_{α} de ~ 195 a ~ 209 kJ mol^{-1} entre $0.33 \leq \alpha \leq 0.57$. En este segmento, el aumento de la E_{α} a medida que avanza la reacción revela el comportamiento típico entre reacciones o procesos competitivos, debido a la contribución simultánea de los principales pseudocomponentes del sargazo (hemicelulosa, celulosa y lignina). Es decir, la degradación pirolítica de la celulosa también podría verse afectada por la presencia o descomposición simultánea de lignina y los residuos del craqueo o rompimiento inicial de la hemicelulosa.

-Etapa IV: Se observan valores entre $0.57 < \alpha < 0.875$ y temperaturas superiores a 336 $^{\circ}\text{C}$, se muestra un comportamiento irregular con una alta dispersión de los valores de E_{α} entre 243 y 235 kJ mol^{-1} a medida que aumenta la conversión en ambos métodos o algoritmos de cálculo (Fr y KAS). Este segmento, está asociado con la degradación de la lignina en presencia de subproductos o alquitrán (mezcla de alquitrán-lignina), se observa que los parámetros cinéticos y el mecanismo de reacción dependen en gran medida del grado de conversión.

Con estos resultados se pueden establecer e implementar las bases de diseño para un proceso de degradación térmica del sargazo a mayor escala, y considerando que las condiciones experimentales desempeñan un papel preponderante para modular o controlar el tipo de reacción y el mecanismo que garantice el máximo rendimiento y a su vez determinar la fracción que se requiere producir; es de suma importancia contar con estas bases de diseño para el oportuno aprovechamiento de esta macroalga, y así generar oportunidades de reutilización y aminorar el impacto ambiental que esta produce.

Bibliografía

- Aburto, J., Moran, M., Galano, A., & Torres-García, E. (2015). Non-isothermal pyrolysis of pectin: A thermochemical and kinetic approach. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 112, 94–104. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.02.012>
- Akahira, T., & Sunose, T. (1971). Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials. *Res. Report, Chiba Inst. Technol. (SciTechnol)*, 16, 22–31.
- Al Arni, S. (2018). Comparison of slow and fast pyrolysis for converting biomass into fuel. *Renewable Energy*, 124, 197–201. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.060>
- Alauddin, Z. A. B. Z., Lahijani, P., Mohammadi, M., & Mohamed, A. R. (2010). Gasification of lignocellulosic biomass in fluidized beds for renewable energy development: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 2852–2862. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.07.026>
- Ali, I., & Bahadar, A. (2017). Red Sea seaweed (*Sargassum* spp.) pyrolysis and its devolatilization kinetics. *Algal Research*, 21, 89–97. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2016.11.011>
- Arai, T., Biely, P., Uhliariková, I., Sato, N., Makishima, S., Mizuno, M., Nozaki, K., Kaneko, S., & Amano, Y. (2019). Structural characterization of hemicellulose released from corn cob in continuous flow type hydrothermal reactor. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 127(2), 222–230. <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2018.07.016>
- Babu, B. V., & Chaurasia, A. S. (2003). Modeling for pyrolysis of solid particle: Kinetics and heat transfer effects. *Energy Conversion and Management*, 44, 7945–7956. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(02\)00252-2](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(02)00252-2)
- Basu, P. (2018a). Gasification Theory. En *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory* (Third Edit, pp. 211–262). <https://doi.org/10.1016/c2016-0-04056-1>
- Basu, P. (2018b). Pyrolysis. En *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory* (Third Edit, pp. 155–187). <https://doi.org/10.1016/C2016-0-04056-1>
- Berglund, J., Mikkelsen, D., Flanagan, B. M., Dhital, S., Gaunitz, S., Henriksson, G., Lindström, M. E., Yakubov, G. E., Gidley, M. J., & Vilaplana, F. (2020). Wood hemicelluloses exert distinct biomechanical contributions to cellulose fibrillar networks. *Nature Communications*, 11, 1–16. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-18390-z>
- Biswas, B., Singh, R., Krishna, B. B., Kumar, J., & Bhaskar, T. (2017). Pyrolysis of azolla, sargassum tenerrimum and water hyacinth for production of bio-oil.

- Brown, R. C., & Brown, T. R. (2014). Biorenewable Resources: Engineering New Products from Agriculture. En *Biorenewable Resources: Engineering New Products from Agriculture: Second Edition* (Second Edi, pp. 195–236). <https://doi.org/10.1002/9781118524985>
- Burnham, A. K., Vyazovkin, S., Criado, J. M., Pérez-Maqueda, L. A., Popescu, C., & Sbirrazzuoli, N. (2011). ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochimica Acta*, 520, 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034>
- Calvo, L. F., Sánchez, M. E., Morán, A., & García, A. I. (2004). TG-MS as a technique for a better monitoring of the pyrolysis, gasification and combustion of two kinds of sewage sludge. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 78(2), 587–598. <https://doi.org/10.1023/b:jtan.0000046121.14253.38>
- Canabarro, N., Soares, J. F., Anchieta, C. G., Kelling, C. S., & Mazutti, M. A. (2013). Thermochemical processes for biofuels production from biomass. *Sustainable Chemical Processes*, 1(1). <https://doi.org/10.1186/2043-7129-1-22>
- Chávez-Sifontes, M., & Domine, M. E. (2013). Lignina, estructura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 15–46.
- Chua, Y. W., Wu, H., & Yu, Y. (2020). Effect of cellulose–lignin interactions on char structural changes during fast pyrolysis at 100–350 °C. *Proceedings of the Combustion Institute*, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2020.08.014>
- Coats, A. W., & Redfern, J. P. (1964). Kinetic parameters from thermogravimetric data [12]. En *Nature*. <https://doi.org/10.1038/201068a0>
- Collins, F. S. (1917). The sargasso sea. *Rhodora*, 19, 77–84. https://www.jstor.org/stable/23298196?seq=1#metadata_info_tab_contents
- CONACYT. (2018). Fondo Mixto-Fortalecimiento de las capacidades científicas, tecnológicas y de innovación para atender la problemática del sargazo en el estado de Quintana Roo. <https://www.conacyt.gob.mx/index.php/el-conacyt/convocatorias-y-resultados-conacyt/convocatorias-fondos-mixtos-constituidos/convocatorias-fondos-mixtos-constituidos-quintana-roo/convocatorias-cerradas-fondos-mixtos-constituidos-quintana-roo/18-03-qr/18582->
- Connor, J. L., & Adey, W. H. (1977). The benthic algal composition, standing crop, and productivity of a Caribbean algal ridge. *Atoll Research Bulletin*, 211. <https://repository.si.edu/bitstream/handle/10088/7680/00211.pdf>
- Dawczynski, C., Schubert, R., & Jahreis, G. (2007). Amino acids, fatty acids, and dietary fibre in edible seaweed products. *Food Chemistry*, 103, 891–899. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.09.041>

- De Wild, P., Reith, H., & Heeres, E. (2011). Biomass pyrolysis for chemicals. *Biofuels*, 2(2), 185–208. <https://doi.org/10.4155/bfs.10.88>
- Del Río, J. C., Marques, G., Rencoret, J., Martínez, Á. T., & Gutiérrez, A. (2007). Occurrence of naturally acetylated lignin units. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(14), 5461–5468. <https://doi.org/10.1021/jf0705264>
- Devi, L., Ptasinski, K. J., & Janssen, F. J. J. G. (2003). A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes. *Biomass and Bioenergy*, 24, 125–140. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(02\)00102-2](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(02)00102-2)
- Diebold, J. P. (2000). A Review of the Chemical and Physical Mechanisms of the Storage Stability of Fast Pyrolysis Bio-Oils. Nrel/Sr-570-27613, 51. <https://doi.org/NREL/SR-570-27613>
- Doyle, E., & Franks, J. (2015). Sargassum Fact Sheet. Gulf and Caribbean Fisheries Institute, 1–4. [https://tamug-ir.tdl.org/bitstream/handle/1969.3/28843/GCFISargassumFactSheet\[1\].pdf?sequence=1](https://tamug-ir.tdl.org/bitstream/handle/1969.3/28843/GCFISargassumFactSheet[1].pdf?sequence=1)
[https://repositories.tdl.org/tamug-ir/bitstream/handle/1969.3/28843/GCFISargassumFactSheet\[1\].pdf?sequence=1](https://repositories.tdl.org/tamug-ir/bitstream/handle/1969.3/28843/GCFISargassumFactSheet[1].pdf?sequence=1)
- Dreckmann, K. M., & Senties, A. (2013). Los arribazones de algas marinas en el Caribe mexicano: Evento biológico natural o basura en las playas. *CONABIO, Biodiversitas*, 107, 7–11.
- Durán-Valle, C. J. (2020). Thermochemical Processes for the Transformation of Biomass into Biofuels. En *Process Systems Engineering for Biofuels Development* (pp. 285–310). <https://doi.org/10.1002/9781119582694.ch11>
- Fahmy, T. Y. A., Fahmy, Y., Mobarak, F., El-Sakhawy, M., & Abou-Zeid, R. E. (2020). Biomass pyrolysis: past, present, and future. *Environment, Development and Sustainability*, 22(1), 17–32. <https://doi.org/10.1007/s10668-018-0200-5>
- Fatma, S., Hameed, A., Noman, M., Ahmed, T., Sohail, I., Shahid, M., Tariq, M., & Tabassum, R. (2018). Lignocellulosic Biomass: A Sustainable Bioenergy Source for Future. *Protein & Peptide Letters*, 25. <https://doi.org/10.2174/0929866525666180122144504>
- Federal, U., Catarina, D. S., Janeiro, R. De, Fluminense, U. F., Janeiro, R. De, Prediction, C., Watch, C. R., Oceanic, N., Science, G., Federal, U., Catarina, D. S., Federal, U., & Catarina, D. S. (2017). The floating Sargassum (Phaeophyceae) of the South Atlantic Ocean – likely scenarios. *Phycologia*, 56(March), 321–328. <https://doi.org/10.2216/16-92.1>
- Fenoradosoa, T. A., Ali, G., Delattre, C., Laroche, C., Petit, E., Wadouachi, A., & Michaud, P. (2010). Extraction and characterization of an alginate from the brown seaweed *Sargassum turbinarioides* Grunow. *Journal of Applied Phycology*, 22(2), 131–137. <https://doi.org/10.1007/s10811-009-9432-y>

- Fernández, J. (2007). *Energía de la biomasa. Manuales de energías renovables.* <https://doi.org/9968-904-02-3>
- Fiermonte, I. (2015). *Sargassum a RESOURCE Guide for the Caribbean; The Caribbean Alliance for Sustainable Tourism.*
- Fogler, S. (2008). *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas (4 Ed.).* Prentice Hall.
- Friedman, H. L. (1964). Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. *Journal of polymer science part C*, 6(1), 183–195. <https://doi.org/0.1002/polc.5070060121>
- Galano, A., Aburto, J., Sadhukhan, J., & Torres-García, E. (2017). A combined theoretical-experimental investigation on the mechanism of lignin pyrolysis: Role of heating rates and residence times. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 128, 208–216. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.10.009>
- Gower, J., Young, E., & King, S. (2013). Satellite images suggest a new Sargassum source region in 2011. *Remote Sensing Letters*, 4, 764–773. <https://doi.org/10.1080/2150704X.2013.796433>
- Gupta, S., Gupta, G. K., & Mondal, M. K. (2020). Thermal degradation characteristics, kinetics, thermodynamic, and reaction mechanism analysis of pistachio shell pyrolysis for its bioenergy potential. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1–15. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s13399-020-01104-2>
- Haines, P. J. (1995). *Thermal Methods of Analysis Principles, Applications and Problems.* En *Thermochimica Acta.* Ed. Chapman & Hall. [https://doi.org/10.1016/s0040-6031\(97\)00348-1](https://doi.org/10.1016/s0040-6031(97)00348-1)
- He, S., Zhao, M., Wang, J., Cheng, Z., Yan, B., & Chen, G. (2020). Hydrothermal liquefaction of low-lipid algae *Nannochloropsis* sp. and *Sargassum* sp.: Effect of feedstock composition and temperature. *Science of the Total Environment*, 712, 135677. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135677>
- Heidari, A., Khaki, E., Younesi, H., & Lu, H. R. (2019). Evaluation of fast and slow pyrolysis methods for bio-oil and activated carbon production from eucalyptus wastes using a life cycle assessment approach. *Journal of Cleaner Production*, 241, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118394>
- Hernández, G., & Chan, C. (2018). *Aprovechamiento sustentable del sargazo.* <http://conexiones.dgire.unam.mx/wp-content/uploads/2017/10/Aprovechamiento-sustentable-del-sargazo-1.pdf>
- Hilbers, T. J., Wang, Z., Pecha, B., Westerhof, R. J. M., Kersten, S. R. A., Pelaez-Samaniego, M. R., & Garcia-Perez, M. (2015). Cellulose-Lignin interactions during slow and fast pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 114, 197–207. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.05.020>
- Jia, X., Guo, F., Zhan, Y., Zhou, H., Jiang, X., & Qian, L. (2020). Synthesis of porous carbon materials with mesoporous channels from *Sargassum* as electrode

- materials for supercapacitors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 873, 114353. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114353>
- Kannan, S. (2014). FT-IR and EDS analysis of the seaweeds *Sargassum wightii* (brown algae) and *Gracilaria corticata* (red algae). *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 3(4), 341–351. [https://doi.org/10.1016/S2222-1808\(12\)60134-0](https://doi.org/10.1016/S2222-1808(12)60134-0)
- Kissinger, H. E. (1957). *Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis*. Analytical Chemistry. <https://doi.org/10.1021/ac60131a045>
- Kleinert, M., & Barth, T. (2008). Towards a lignin-cellulosic biorefinery: Direct one-step conversion of lignin to hydrogen-enriched biofuel. *Energy and Fuels*, 22(2), 1370–1379. <https://doi.org/10.1021/ef700631w>
- Kubo, S., & Kadla, J. F. (2005). Hydrogen bonding in lignin: A fourier transform infrared model compound study. *Biomacromolecules*, 6, 2815–2821. <https://doi.org/10.1021/bm050288q>
- Kumar, A., Kumar, J., & Bhaskar, T. (2020). High surface area biochar from *Sargassum tenerrimum* as potential catalyst support for selective phenol hydrogenation. *Environmental Research*, 186, 109533. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109533>
- Kumar, G., Shobana, S., Chen, W. H., Bach, Q. V., Kim, S. H., Atabani, A. E., & Chang, J. S. (2017). A review of thermochemical conversion of microalgal biomass for biofuels: Chemistry and processes. *Green Chemistry*, 19(1), 44–67. <https://doi.org/10.1039/c6gc01937d>
- Kumar, R., Strezov, V., Weldekidan, H., He, J., Singh, S., Kan, T., & Dastjerdi, B. (2020). Lignocellulose biomass pyrolysis for bio-oil production: A review of biomass pre-treatment methods for production of drop-in fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 123, 1–31. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109763>
- Li, S., Xu, S., Liu, S., Yang, C., & Lu, Q. (2004). Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas. *Fuel Processing Technology*, 85(8–10), 1201–1211. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2003.11.043>
- Li, Y. M., Sun, S. Q., Zhou, Q., Qin, Z., Tao, J. X., Wang, J., & Fang, X. (2004). Identification of American ginseng from different regions using FT-IR and two-dimensional correlation IR spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*, 36, 227–232. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2003.12.009>
- Liang, S., Guo, F., Du, S., Tian, B., Dong, Y., Jia, X., & Qian, L. (2020). Synthesis of *Sargassum* char-supported Ni-Fe nanoparticles and its application in tar cracking during biomass pyrolysis. *Fuel*, 275, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117923>
- Liao, Y., De Beeck, B. O., Thielemans, K., Ennaert, T., Snelders, J., Dusselier, M., Courtin, C. M., & Sels, B. F. (2020). The role of pretreatment in the catalytic

- valorization of cellulose. *Molecular Catalysis*, 487(110883), 1–34. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.110883>
- López-Carrasquero, F. (2004). *Funamentos de polímeros* (B. Fontal & R. Contreras (eds.); EVEQ). <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.2573.0000>
- Lopez-Velazquez, M. A., Santes, V., Balmaseda, J., & Torres-Garcia, E. (2013). Pyrolysis of orange waste: A thermo-kinetic study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 170–177. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.09.016>
- López Barreiro, D., Beck, M., Hornung, U., Ronsse, F., Kruse, A., & Prins, W. (2015). Suitability of hydrothermal liquefaction as a conversion route to produce biofuels from macroalgae. *Algal Research*, 11, 234–241. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2015.06.023>
- Lott, M. C., Pye, S., & Dodds, P. E. (2017). Quantifying the co-impacts of energy sector decarbonisation on outdoor air pollution in the United Kingdom. *Energy Policy*, 153, 107–111. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2016.11.028>
- Lu, F. ., & John, R. (2010). Lignin. In S. Run-Cang, *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biochemicals*. Elsevier, 1, 169–207. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-06759-2>
- Luis Godínez-Ortega, J., V. Cuatlán-Cortés, J., M. López-Bautista, J., & I. van Tussenbroek, B. (2021). A Natural History of Floating Sargassum Species (Sargasso) from Mexico . En *Natural History and Ecology of Mexico and Central America [Working Title]*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.97230>
- McGlade, C., & Ekins, P. (2015). The geographical distribution of fossil fuels unused when limiting global warming to 2°C. *Nature*, 517, 187–190. <https://doi.org/10.1038/nature14016>
- Mitra, M., & Nagchaudhuri, A. (2020). Thermochemical Conversion of Biomass. En *Practices and Perspectives in Sustainable Bioenergy*. Green Energy and Technology (pp. 159–189). <https://doi.org/10.1007/978-81-322-3965-9>
- Mohan, D., Pittman, C. U. J., & Steele, P. H. (2006). Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy Fuels*, 20(3), 848–889. <https://doi.org/doi.org/10.1021/ef0502397>
- Mong, G. R., Chong, C. T., Ashokkumar, V., Ng, J. H., & Fong Chong, W. W. (2020). Determination of the activation energy and kinetics properties of algae (Sargassum polycystum) via thermogravimetric analysis. *Chemical Engineering Transactions*, 78, 133–138. <https://doi.org/10.3303/CET2078023>
- Monroy-Velázquez, L. V., Rodríguez-Martínez, R. E., van Tussenbroek, B. I., Aguiar, T., Solís-Weiss, V., & Briones-Fourzán, P. (2019). Motile macrofauna associated with pelagic Sargassum in a Mexican reef lagoon. *Journal of Environmental Management*, 252(October). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109650>

- Moreira, Á., & Alfonso, G. (2013). Inusual arribazón de *Sargassum fluitans* (Børgesen) Børgesen en la costa centro-sur de Cuba. *Revista de Investigaciones Marinas*.
- Moreira, L., Cabrera, R., & Suárez, A. M. (2006). Evaluación de la biomasa de macroalgas marinas del género *Sargassum* C. Agardh. *Revista de investigaciones marinas*, 27(2), 115–120.
- N'Yeurt, A. D. R., Chynoweth, D. P., Capron, M. E., Stewart, J. R., & Hasan, M. A. (2012). Negative carbon via ocean afforestation. *Process Safety and Environmental Protection*, 467–474. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2012.10.008>
- Naik, S. N., Goud, V. V., Rout, P. K., & Dalai, A. K. (2010). Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 578–597. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.003>
- Nakamoto, K. (2006). Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. En *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. <https://doi.org/10.1002/0470027320.s4104>
- Nowrouzi, M., Behin, J., Younesi, H., Bahramifar, N., Charpentier, P. A., & Rohani, S. (2017). An enhanced counter-current approach towards activated carbon from waste tissue with zero liquid discharge. *Chemical Engineering Journal*, 326, 934–944. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.141>
- Oviatt, C. A., Huizenga, K., Rogers, C. S., & Miller, W. J. (2019). What nutrient sources support anomalous growth and the recent sargassum mass stranding on Caribbean beaches? A review. *Marine Pollution Bulletin*, 145(June), 517–525. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.06.049>
- Padilla-Santamaría, F., & Ferman-Cano, F. (2019). Contaminación ambiental en México: Responsabilidad política y social. *Revista Cadena de Cerebros*, 3, 64–72.
- Pandey, M. P., & Kim, C. S. (2011). Lignin Depolymerization and Conversion: A Review of Thermochemical Methods. En *Chemical Engineering and Technology* (pp. 29–41). <https://doi.org/10.1002/ceat.201000270>
- Parr, E. A. (1939). Quantitative observations on the pelagic *Sargassum* vegetation of the western North Atlantic – with preliminary discussion of morphology and relationships. En *Bulletin of the Bingham 58 Oceanographic Collection*, Peabody Museum of Natural History, Yale University (p. 94).
- Pisupati, S. V., & Tchabda, A. H. (2015). Thermochemical Processing of Biomass. En *Advances in Bioprocess Technology* (pp. 277–314). https://doi.org/10.1007/978-3-319-17915-5_15
- Quesada-González, O., Torres-García, ; E, & Alfonso-Martínez, F. E. (2011). Estudio de la degradación térmica del residuo de la naranja. En *Revista Cubana*

de Química: Vol. XXIII (Número 1). Universidad de Oriente.
<https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=443543722004>

- Rahman, Z. ur, Wang, X., Zhang, J., Baleta, J., Vujanović, M., & Tan, H. (2021). Kinetic study and optimization on SNCR process in pressurized oxy-combustion. *Journal of the Energy Institute*, 94, 263–271. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2020.09.010>
- Rajasekar, T., Priyadharshini, P., Deivasigamani, B., Kumaran, S., George Edward, G., Sakthivel, M., & Balamurugan, S. (2013). Isolation of bioactive compound from marine seaweeds against fish pathogenic bacteria *Vibrio alginolyticus* (VA09) and characterisation by FTIR. *Journal of Coastal Life Medicine*. <https://doi.org/10.12980/jclm.1.20133d81>
- Remón, J., Arcelus-Arrillaga, P., García, L., & Arauzo, J. (2018). Simultaneous production of gaseous and liquid biofuels from the synergetic co-valorisation of bio-oil and crude glycerol in supercritical water. *Applied Energy*, 228, 2275–2287. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.07.093>
- Rodrigo-Illarri, J., Rodrigo-Clavero, M. E., & Fernández-González, María, J. (2014). Alternativas De Valorización Y Eliminación De Residuos Sólidos Urbanos. *IndustriaAmbiente*, 70(May), 120–123.
- Ronsse, F., van Hecke, S., Dickinson, D., & Prins, W. (2013). Production and characterization of slow pyrolysis biochar: Influence of feedstock type and pyrolysis conditions. *GCB Bioenergy*, 5(2), 105–115. <https://doi.org/10.1111/gcbb.12018>
- Ross, A. B., Anastasakis, K., Kubacki, M., & Jones, J. M. (2009). Investigation of the pyrolysis behaviour of brown algae before and after pre-treatment using PY-GC/MS and TGA. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 85(1–2), 3–10. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.11.004>
- Ruiz, J. A., Juárez, M. C., Morales, M. P., Muñoz, P., & Mendivil, M. A. (2013). Biomass gasification for electricity generation: Review of current technology barriers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 18, 174–183. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.10.021>
- Sadhukhan, J., Gadkari, S., Martinez-Hernandez, E., Ng, K. S., Shemfe, M., Torres-Garcia, E., & Lynch, J. (2019). Novel macroalgae (seaweed) biorefinery systems for integrated chemical, protein, salt, nutrient and mineral extractions and environmental protection by green synthesis and life cycle sustainability assessments. *Green Chemistry*, 2635–2655. <https://doi.org/10.1039/c9gc00607a>
- Sadhukhan, J., Ng, K. S., & Hernandez, E. M. (2014). Biorefineries and Chemical Processes: Design, Integration and Sustainability Analysis. En *Biorefineries and Chemical Processes: Design, Integration and Sustainability Analysis*. <https://doi.org/10.1002/9781118698129>

- Sakthi Vignesh, N., Vimali, E., Sangeetha, R., Arumugam, M., Ashokkumar, B., Ganeshmoorthy, I., & Varalakshmi, P. (2020). Sustainable biofuel from microalgae: Application of lignocellulosic wastes and bio-iron nanoparticle for biodiesel production. *Fuel*, 279(118326), 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118326>
- Sbirrazzuoli, N., & Vyazovkin, S. (2006). Isoconversional kinetic analysis of thermally stimulated processes in polymers. *Macromolecular Rapid Communications*, 27(18), 1515–1532. <https://doi.org/10.1002/marc.200600404>
- Schmitt, N., Apfelbacher, A., Jäger, N., Daschner, R., Stenzel, F., & Hornung, A. (2019). Thermo-chemical conversion of biomass and upgrading to biofuel: The Thermo-Catalytic Reforming process – A review. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 13, 1–16. <https://doi.org/10.1002/bbb.1980>
- Silva, T. M. A., Alves, L. G., de Queiroz, K. C. S., Santos, M. G. L., Marques, C. T., Chavante, S. F., Rocha, H. A. O., & Leite, E. L. (2005). Partial characterization and anticoagulant activity of a heterofucan from the brown seaweed *Padina gymnospora*. *Brazilian Journal of Medical and Biological Research*, 38, 532–533. <https://doi.org/10.1590/S0100-879X2005000400005>
- Silverstein, R. W., & Bassler, G. C. (1962). Spectrometric identification of organic compounds. *Journal of Chemical Education*. <https://doi.org/10.1021/ed039p546>
- Singhvi, M. S., & Gokhale, D. V. (2019). Lignocellulosic biomass: Hurdles and challenges in its valorization. *Applied Microbiology and Biotechnology* 2019 103:23, 103(23), 9305–9320. <https://doi.org/10.1007/S00253-019-10212-7>
- Solano, R. J., & Rodríguez, B. (2019). Sargazo 2019: Efectos en el Caribe... Grupo Financiero Monex, 1–5.
- Soto, N. A., Machado, W. R., & López, D. L. (2010). Determinación de los parámetros cinéticos en la pirólisis del pino ciprés. *Química Nova*, 33(7), 1500–1505. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000700014>
- Suárez, C. (2008). Fauna asociada a mantos de *Sargassum* (Ochrophyta:Fucales) en el Sauzo. Baja California Sur, México. CICIMAR, IPN.
- Subramani, V., & Gangwal, S. K. (2008). A review of recent literature to search for an efficient catalytic process for the conversion of syngas to ethanol. *Energy and Fuels*, 22(2), 814–819. <https://doi.org/10.1021/ef700411x>
- Sustentable, B. (2018). Recomendaciones para limitar la proliferación de sargazo en el Caribe Mexicano. Retrieved. <https://investors.banorte.com/~media/Files/B/Banorte-IR/sustainability/policias-and-procedures/es/Recomendaciones para limitar la proliferacin de sargazo en el Caribe Mexicano - Sector Agropecuario.pdf>
- Taherzadeh, M. J., & Richards, T. (2015). Resource recovery to approach zero municipal waste. *En Resource Recovery to Approach Zero Municipal Waste*. <https://doi.org/10.1201/b18680>

- Taylor, P., Gower, J. F. R., & King, S. A. (2011). International Journal of Remote Distribution of floating Sargassum in the Gulf of Mexico and the Atlantic Ocean mapped using MERIS. *International Journal of Remote Sensing*, 32(January 2013), 37–41. <https://doi.org/10.1080/01431161003639660>
- Torres-García, E., Ramírez-Verduzco, L. F., & Aburto, J. (2020). Pyrolytic degradation of peanut shell: Activation energy dependence on the conversion. *Waste Management*, 106, 203–212. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.03.021>
- Valente, J. S., Rodriguez-Gattorno, G., Valle-Orta, M., & Torres-Garcia, E. (2012). Thermal decomposition kinetics of MgAl layered double hydroxides. *Materials Chemistry and Physics*, 133(2–3), 621–629. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.01.026>
- van Loo, S., & Koppejan, J. (2012). The handbook of biomass combustion and co-firing. En *The Handbook of Biomass Combustion and Co-Firing*. <https://doi.org/10.4324/9781849773041>
- Vyazovkin, S., & Wight, C. A. (1997). Kinetics in solids. *Annual Review of Physical Chemistry*, 48(1), 125–149. <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.48.1.125>
- Vyazovkin, S. (2006). Model-free kinetics. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. <https://doi.org/10.1007/s10973-005-7044-6>
- Vyazovkin, Sergey, Chrissafis, K., Di Lorenzo, M. L., Koga, N., Pijolat, M., Roduit, B., Sbirrazzuoli, N., & Suñol, J. J. (2014). ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations. *Thermochimica Acta*. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.05.036>
- Wang, M., Hu, C., Barnes, B. B., Mitchum, G., Lapointe, B., & Montoya, J. P. (2019). The great Atlantic Sargassum belt. *Science*, 365(January 2013), 83–87.
- Wang, Y., Song, H., Peng, L., Zhang, Q., & Yao, S. (2014). Recent developments in the catalytic conversion of cellulose. *Biotechnology and Biotechnological Equipment*, 28, 981–988. <https://doi.org/10.1080/13102818.2014.980049>
- Webster, R. K., & Linton, T. (2013). Development and implementation of Sargassum Early Advisory System (SEAS). *Shore and Beach*, 81, 1–6.
- Wynne, M. J., & Bold, H. C. (1985). *Introduction to the algae*. Prentice Hall.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Zheng, C., Lee, D. H., & Liang, D. T. (2006). In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: Hemicellulose, cellulose and lignin. *Energy and Fuels*, 20(1), 388–393. <https://doi.org/10.1021/ef0580117>
- Yang, W., Liu, Z., Xu, W., & Liu, Y. (2018). Removal of elemental mercury from flue gas using sargassum chars modified by NH₄Br reagent. *Fuel*, 214, 196–206. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.004>

- Yende, S., Harle, U., & Chaugule, B. (2014). Therapeutic potential and health benefits of Sargassum species. *En Pharmacognosy Reviews* (pp. 1–7). <https://doi.org/10.4103/0973-7847.125514>
- Zapata, B., Balmaseda, J., Fregoso-Israel, E., & Torres-García, E. (2009). Thermo-kinetics study of orange peel in air. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 98(1), 309–315. <https://doi.org/10.1007/s10973-009-0146-9>
- Zeng, G., You, H., Wang, K., Jiang, Y., Bao, H., Du, M., Chen, B., Ai, N., & Gu, Z. (2020). Semi-simultaneous Saccharification and Fermentation of Ethanol Production from Sargassum horneri and Biosorbent Production from Fermentation Residues. *Waste and Biomass Valorization*, 11(9), 4743–4755. <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00748-0>
- Zhang, Y., Cui, Y., Chen, P., Liu, S., Zhou, N., Ding, K., Fan, L., Peng, P., Min, M., Cheng, Y., Wang, Y., Wan, Y., Liu, Y., Li, B., & Ruan, R. (2019). Gasification Technologies and Their Energy Potentials. *En Sustainable Resource Recovery and Zero Waste Approaches* (pp. 193–206). <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-64200-4.00014-1>
- Zheng, A., Xia, S., Cao, F., Liu, S., Yang, X., Zhao, Z., Tian, Y., & Li, H. (2021). Directional valorization of eucalyptus waste into value-added chemicals by a novel two-staged controllable pyrolysis process. *Chemical Engineering Journal*, 404, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127045>
- Zhu, R., Liu, X., Li, L., Wang, Q., Zhao, Q., Liu, S., Feng, W., Xu, F., & Zhang, X. (2020). Valorization of industrial xylan-rich hemicelluloses into water-soluble derivatives by in-situ acetylation in EmimAc ionic liquid. *International Journal of Biological Macromolecules*, 163, 457–463. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.06.289>
- Zubia, M., Andréfouët, S., & Payri, C. (2015). Distribution and biomass evaluation of drifting brown algae from Moorea lagoon (French Polynesia) for eco-friendly agricultural use. *Journal of Applied Phycology*, 27, 1277–1287.