

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingenierías

**Efecto del pretratamiento de la celulosa con solventes eutécticos
profundos en su pirólisis rápida**

Leonardo Daniel Martínez Arias

Ingeniería Química

Trabajo de fin de carrera presentado como requisito
para la obtención del título de
INGENIERO QUÍMICO

Quito, 10 de Diciembre de 2024

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingenierías

HOJA DE CALIFICACIÓN DE TRABAJO DE FIN DE CARRERA

**Efecto del pretratamiento de la celulosa con solventes eutécticos profundos
en su pirólisis rápida**

Leonardo Daniel Martinez Arias

Nombre del profesor, Título académico

José Ramón Mora, PhD

Quito, 10 de Diciembre de 2024

© DERECHOS DE AUTOR

Por medio del presente documento certifico que he leído todas las Políticas y Manuales de la Universidad San Francisco de Quito USFQ, incluyendo la Política de Propiedad Intelectual USFQ, y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo quedan sujetos a lo dispuesto en esas Políticas.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en la Ley Orgánica de Educación Superior del Ecuador.

Nombres y apellidos: Leonardo Daniel Martinez Arias

Código: 00217082

Cédula de identidad: 1311876211

Lugar y fecha: Quito, 10 de Diciembre de 2024

ACLARACIÓN PARA PUBLICACIÓN

Nota: El presente trabajo, en su totalidad o cualquiera de sus partes, no debe ser considerado como una publicación, incluso a pesar de estar disponible sin restricciones a través de un repositorio institucional. Esta declaración se alinea con las prácticas y recomendaciones presentadas por el Committee on Publication Ethics COPE descritas por Barbour et al. (2017) Discussion document on best practice for issues around theses publishing, disponible en <http://bit.ly/COPETHeses>.

UNPUBLISHED DOCUMENT

Note: The following capstone project is available through Universidad San Francisco de Quito USFQ institutional repository. Nonetheless, this project – in whole or in part – should not be considered a publication. This statement follows the recommendations presented by the Committee on Publication Ethics COPE described by Barbour et al. (2017) Discussion document on best practice for issues around theses publishing available on <http://bit.ly/COPETHeses>.

RESUMEN

El aumento de residuos agrícolas ha impulsado la investigación sobre el aprovechamiento de desechos lignocelulósicos para generar productos de valor agregado. Entre los mecanismos más explorados, la pirólisis rápida es un método clave para obtener bio-oil, utilizado como precursor de combustibles y otros productos. Por otro lado, los Solventes Eutécticos Profundos han sido ampliamente explorados como pretratamiento de biomasa principalmente enfocados a la remoción de metales pesados o síntesis de micro y nano fibras. Por ello, se propone la pirólisis de celulosa tratada por dos tipos de solventes eutécticos para evaluar su influencia en la distribución de productos de pirólisis a 400 – 700 °C. Los resultados en cuanto al pretratamiento sugieren la funcionalización del material, DESa, y la fisisorción de compuestos nitrogenados, DESb, lo que resulta en una pirólisis y una copirólisis rica en nitrógeno, respectivamente. El análisis termogravimétrico determinó que el pretratamiento con DESa, incrementa la cantidad de sólido residual en un 20% de sólido adicional; mientras que el DESb, incrementa la estabilidad térmica del material a 360 °C. El análisis de los productos sólidos mediante FTIR y XRD, determinó que no existen cambios significativos ni químicos ni en su estructura cristalina con respecto al material de referencia. En cuanto a los productos líquidos del pretratamiento DESa se observaron gran presencia de compuestos con grupos carbonilos del tipo éster y aldehídicos, siendo el compuesto mayoritario el 5-hexen-1-ol a 700 °C. Mientras que el material modificado con DESb, mostró, además, la presencia de grupos nitrogenados, saturados e insaturados, siendo el compuesto con mayor área el 2-furanmethanol, tetrahydro a 600 °C. El análisis de los productos gaseosos reflejo la presencia de gases de hidrocarburos de C1 – C4.

Palabras clave: Pirólisis rápida, celulosa, GC-MS, solventes eutécticos profundos, co-pirólisis.

ABSTRACT

The increase in agricultural waste has driven research on utilizing lignocellulosic residues to generate value-added products. Among the most explored mechanisms, fast pyrolysis stands out as a key method for obtaining bio-oil, which is used as a precursor for fuels and other products. On the other hand, Deep Eutectic Solvents (DES) have been extensively studied as a biomass pretreatment method, primarily focused on the removal of heavy metals or the synthesis of micro and nanofibers. Therefore, the pyrolysis of cellulose treated with two types of eutectic solvents is proposed to evaluate their influence on the distribution of pyrolysis products at 400–700 °C. The pretreatment results suggest material functionalization with DESa and the physisorption of nitrogenous compounds with DESb, resulting in pyrolysis and co-pyrolysis products rich in nitrogen, respectively. Thermogravimetric analysis determined that pretreatment with DESa increases the residual solid by 20%, while DESb enhances the thermal stability of the material at 360 °C. The analysis of the solid products using FTIR and XRD revealed no significant chemical or structural changes compared to the reference material. Regarding the liquid products from DESa pretreatment, a high presence of compounds with carbonyl groups, such as esters and aldehydes, was observed, with 5-hexen-1-ol being the major compound at 700 °C. Meanwhile, the material modified with DESb additionally showed the presence of nitrogen-containing, saturated, and unsaturated groups, with 2-furanmethanol, tetrahydro being the compound with the largest area at 600 °C. The analysis of gaseous products reflected the presence of hydrocarbon gases ranging from C1 to C4.

Keywords: Fast pyrolysis, cellulose, GC-MS, deep eutectic solvents, co-pyrolysis.

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN.....	11
1.1 Antecedentes.....	11
1.2 Objetivos.....	13
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	15
2.1 Materiales.....	15
2.2 Pretratamiento con DES.....	15
2.3 Análisis termogravimétrico y cinético.....	15
2.4 Pirólisis rápida.....	16
2.5 Métodos analíticos.....	17
3. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	19
3.1 Pretratamiento con DES.....	19
3.2 Análisis termogravimétrico y cinético.....	21
3.3 Distribución de productos.....	25
3.4 Caracterización de productos sólidos.....	28
3.5 Caracterización de productos líquidos.....	31
3.6 Caracterización de productos gaseosos.....	38
4. CONCLUSIONES.....	40
5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	41
ANEXO A: ANÁLISIS CINÉTICO.....	47
ANEXO B: ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).....	53
ANEXO C: COMPUESTOS PRESENTES EL BIO-OIL GC/MS.....	55
ANEXO D: COMPOSICIÓN DE ESTÁNDAR PARA ANÁLISIS GC/FID.....	57

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido de la celulosa con sus pretratamientos.....	23
Tabla 2. Parámetros cinéticos determinados con el modelo de Friedman $0.2 \leq \alpha \leq 0.85$	24
Tabla 3. Productos principales en el bio-oil de celulosa a diferentes temperaturas.....	33
Tabla 4. Productos principales en el bio-oil de celulosa DESa a diferentes temperaturas.	35
Tabla 5. Productos principales en el bio-oil de celulosa DESb a diferentes temperaturas.	37

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama del sistema de pirólisis rápida.....	17
Figura 2. Espectro infrarrojo de la celulosa con sus pretratamientos. (a) celulosa, (b) celulosa DESa, (c) celulosa DESb.	20
Figura 3. Espectro infrarrojo de la celulosa con DESa (ácido láctico) en presencia y ausencia del cloruro de colina.....	21
Figura 4. Análisis termogravimétrico de la celulosa (a. TG/DTG vs Temperatura; b. TG/Flujo de Calor vs Temperatura).....	22
Figura 5. Análisis termogravimétrico de la celulosa DESa (a. TG/DTG vs Temperatura; b. TG/Flujo de Calor vs Temperatura).....	22
Figura 6. Análisis termogravimétrico de la celulosa DESb. (a. TG/DTG vs Temperatura; b. TG/Flujo de Calor vs Temperatura).....	23
Figura 7. Rendimiento de productos sólidos, líquidos y gaseosos de la pirólisis rápida de celulosa a 400 – 700 °C.....	26
Figura 8. Rendimiento de productos sólidos, líquidos y gaseosos de la pirólisis rápida de celulosa DESa a 400 – 700 °C.	27
Figura 9. Rendimiento de productos sólidos, líquidos y gaseosos de la pirólisis rápida de celulosa DESb a 400 – 700 °C.	28
Figura 10. Espectro infrarrojo del biochar de la celulosa a 400 y 500 °C.....	29
Figura 11. Espectro infrarrojo del biochar de la celulosa DESa a 400 - 700 °C.	29
Figura 12. Espectro infrarrojo del biochar de la celulosa DESb a 400 – 700 °C.	30
Figura 13. Patrones de difracción de rayos X (XRD) de la celulosa. (a. Celulosa; b. Celulosa DESa; c. Celulosa DESb).....	31
Figura 14. Espectro infrarrojo del bio-oil de la celulosa a 400 – 700 °C.	32
Figura 15. Espectro infrarrojo del bio-oil de la celulosa DESa a 400 – 700 °C.....	32

Figura 16. Espectro infrarrojo del bio-oil de la celulosa DESb a 400 – 700 °C.....	33
Figura 17. Cromatograma de iones totales del bio-oil de la celulosa a 400 – 700 °C.....	35
Figura 18. Cromatograma de iones totales del bio-oil de la celulosa DESa a 400 – 700 °C..	36
Figura 19. Cromatograma de iones totales del bio-oil de la celulosa DESb a 400 – 700 °C.	38
Figura 20. Cromatograma GC-FID de los productos gaseosos. (a. Estándar, b. C600, c. CDESa600, d. CDESb400).	39

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes

En los últimos años, dado el incremento de la población mundial, la generación de desechos se ha visto intensificada. De modo, que se ha buscado desarrollar nuevos métodos de aprovechamiento de estos residuos, así como la exploración de materiales alternativos a los recursos no renovables, tales como la celulosa, lignina, quitina, quitosano, entre otros (Siripongpreda et al., 2021). De entre ellos, la celulosa, que es el biopolímero más abundante en la naturaleza y también el desecho principal de la industria agrícola (Wang et al., 2024). Anualmente, más de 200 billones de toneladas de residuos celulósicos son desechados, y las estrategias de manejo de estos siguen siendo muy ineficientes. De acuerdo con el INEC (2023), 5.13 millones de hectáreas de la superficie del Ecuador está bajo labor agropecuaria, destinada principalmente a plantaciones de cacao, arroz, maíz duro seco, palma africana y banano. Esto representa una producción de más de 18.5 millones de toneladas métricas de cultivos del cual aproximadamente una tercera parte termina siendo desecho (FAO, 2014). Dada la gran cantidad de desecho, la gestión de residuos se ha visto enfocada a la revalorización de estos, luego de ser sometidos a procesamientos para lograr reincorporarlos a la cadena de producción.

Por ello, la descomposición térmica en ausencia de oxígeno, conocida como pirólisis, se ha posicionado como la tecnología de conversión termoquímica por excelencia. Ésta consiste en la carbonización, donde se descompone un material orgánico en sus componentes sólidos, líquidos y gaseosos, los cuales pueden ser aprovechados como precursores de nuevos materiales. Dada la gran versatilidad que ofrece la pirólisis, ésta puede ser orientada al favorecimiento de productos líquidos, conocidos como *bio-oil*, mediante un proceso llamado pirólisis rápida (Ibrahim, 2020). Este tipo de pirólisis se caracteriza por altas tasas de calentamiento, cortos tiempos de residencia (~ 1 s) y relativamente baja capacidad de alimentación, para favorecer el intercambio de masa y energía. El rendimiento del producto

líquido es aproximado del 60%, pero es dependiente de varios factores, como el tiempo de residencia, temperatura, concentración y tipo de material. Por lo que esta suele ser acompañada por procesos de pretratamientos térmicos, físicos o químicos, los cuales afectan directamente la composición y distribución de los productos (Imtiaz et al., 2023).

En el contexto de la pirólisis rápida de biomasa lignocelulósica Wang et al. (2024), exploraron los diversos pretratamientos que la celulosa puede recibir a fin de incrementar el rendimiento de *bio-oil* y remover metales alcalinos y alcalinotérreos que inhiben su descomposición. Estos pretratamientos se basan en el uso de ácidos o bases fuertes en diversas concentraciones que permiten la hidrólisis de los enlaces de la celulosa. Además, se exploró el uso de la torrefacción a diversas temperaturas como pretratamiento térmico de la celulosa. No obstante, estos procesos tradicionales implican el uso de químicos de difícil desecho y grandes requerimientos energéticos para llevarse a cabo.

Por otro lado, surge como alternativa el uso de Solventes Eutécticos Profundos (DES, por sus siglas en inglés) para el tratamiento de la celulosa con aplicaciones en diferentes áreas; no obstante, el efecto de este tipo de solventes como pretratamiento de biomasa en la distribución y tipo de productos de pirólisis no ha sido explorado en la literatura. En cuanto al uso de estos solventes en biomasa figuran, el estudio de Liu et al. (2021), donde se exploró el uso de Solventes Eutécticos Profundos (DES, por sus siglas en inglés) como un pretratamiento para la obtención de nanofibras de celulosa. Esto se llevó a cabo mediante la esterificación del material mediante el uso de solventes eutécticos profundos basados en ácidos carboxílicos, resultando en altos rendimientos de producción. De manera similar, Mnasri et al. (2022) exploraron el uso de solventes eutécticos profundos ricos en nitrógeno para microfibrilación de la celulosa, resultando en un proceso de química verde de baja contaminación. Por ello en los últimos años este tipo de solventes han atrapado la atención de la comunidad científica por su fácil preparación, bajo punto de fusión, biodegradabilidad, alta capacidad de disolución,

estabilidad térmica y química, y baja presión de vapor (Hansen et al., 2021). Esto posiciona al uso de solventes eutécticos profundos como pretratamiento de la pirólisis rápida de la celulosa como una alternativa sostenible y eficiente. Además, involucra un compromiso con los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) 7, 12 y 13, relacionados con la energía asequible y no contaminante, producción y consumo responsable, y acción por el clima, respectivamente (ONU, 2022).

Finalmente, la implementación de metodologías tanto experimentales como teóricas orientadas hacia la pirólisis rápida han sido previamente exploradas dentro del Departamento de Ingeniería Química – USFQ. Esto involucró el desarrollo del reactor tubular de caída libre en el cual se han realizado las pirólisis rápidas de los siguientes estudios: descomposición térmica de pectina (Larco et al., 2019), estudio experimental y teórico de la descomposición térmica del aspartame (Guerra & Mora, 2020; Laufer & Almeida-Streitwieser, 2020), descomposición térmica del polietileno de baja densidad (Gutierrez & Almeida-Streitwieser, 2020), modelo de descomposición de acetato de etilo para estudio teórico (Vargas et al., 2020) y como método de revalorización de desechos de biomasa y plásticos (Streitwieser et al., 2021).

1.2 Objetivos

Objetivo general.

Examinar la influencia del pretratamiento de la celulosa con solventes eutécticos profundos en la distribución de productos de su pirólisis rápida mediante la caracterización de sus productos sólidos, líquidos y gaseosos.

Objetivos específicos.

1. Evaluar el efecto del pretratamiento de la celulosa con solventes eutécticos profundos en el comportamiento térmico mediante análisis termogravimétrico.

2. Determinar el efecto del pretratamiento de la celulosa con solventes eutécticos profundos en la distribución de productos sólidos, líquidos y gaseosos obtenidos durante la pirólisis rápida.
3. Caracterizar los productos líquidos obtenidos mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas y espectroscopía infrarrojo con transformada de Fourier.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

Celulosa Microcristalina grado TLC y Cloruro de Colina, 98% extra puro, comprado a LobaChemie. Urea comprada a Fischer Scientific, grado de pureza: 99.6%. Ácido Láctico extrapuro 88%, SRL. El gas de arrastre de nitrógeno UHP grado 5.0 fue comprado a Swissgas. Tetrahidrofurano THF anhidro, pureza 99.9% por Sigma-Aldrich. Todos los químicos fueron usados directamente sin purificación adicional.

2.2 Pretratamiento con DES

Para la síntesis de los solventes eutécticos profundos, se plantearon dos tipos, DES ácido y básico. Para el DES Ácido (DESA), se mezclaron cloruro de colina y ácido láctico en proporción molar 1:9 (Liu et al., 2021). Mientras que para el DES Básico (DESB), se mezclaron cloruro de colina con urea en proporción molar 1:2 (Smith et al., 2014). Todas las mezclas DES, fueron calentadas a 60 °C durante 1 hora y luego se dejó enfriar a temperatura ambiente.

Para el pretratamiento, se mezcló la celulosa con los DES en una proporción másica 1:8 (celulosa:DES) con agitación a 100 °C durante 3 horas. Posteriormente el sólido fue lavado con abundante agua destilada hasta que el filtrado sea pH neutro y luego se secó en el horno a 110 °C durante 2 horas (Liu et al., 2021).

2.3 Análisis termogravimétrico y cinético

Después de realizar el análisis termogravimétrico de los diferentes materiales sin y con tratamiento se realizó el análisis cinético mediante el método de Friedman. Este método evalúa la energía de activación, E_a , como una función de la conversión, α . De este modo, se asume que la descomposición de un material depende únicamente de la tasa de pérdida de masa y es independiente de la temperatura. De este modo, al linealizar la *Ecuación de Conversión de Sólidos* se obtiene la Ecuación 1 (Yao et al., 2020).

$$\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E_a}{RT} \quad (1)$$

Para llevar a cabo el método de Friedman, es necesario realizar una serie de termogramas variando la rampa de calentamiento y extraer datos para un mismo valor de α . De este modo, la energía de activación puede obtenerse de la pendiente del gráfico $\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right)$ versus $\frac{1}{T}$.

2.4 Pirólisis rápida

Para este estudio, se utilizó un pirolizador de caída libre a cuatro temperaturas: 400, 500, 600 y 700 °C. Este consiste en un reactor tubular de cerámica de 2.5 cm de diámetro interno y una chaqueta de calentamiento Carbolite Gero model VST 12/300 con un controlador de temperatura externo modelo Eurotherm 3508 como se muestra en la Figura 1. Las muestras se colocaron en el sistema de alimentación y arrastraron con un flujo de gas inerte. El nitrógeno fue usado como gas de arrastre con un flujo de 2.5 L/min. La zona isotérmica del reactor es de 30 cm y el tiempo de residencia de las muestras en dicha zona es de menos de 1 s (Vargas et al., 2020). Los productos parten desde el reactor a un sistema de separación, que consiste en un ciclón que remueve el sólido, una trampa de gases donde el vapor caliente se condensa a –10 °C con una mezcla de etilenglicol y agua (1:3 v/v), y el gas no condensable se almacenan en bolsas Tedlar de 1 L Supelco. El sólido y el líquido fueron lavados y extraídos con tetrahidrofurano, respectivamente. Finalmente, las muestras sólidas, líquidas y gaseosas fueron analizadas por cromatografía de gases acoplado a un espectrofotómetro de masas (GC/MS), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier con un módulo de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR), difracción de rayos X (XRD), análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC), como se mencionan en los métodos analíticos a continuación.

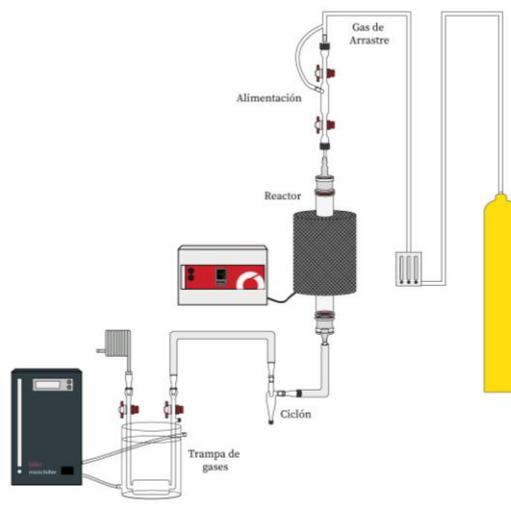


Figura 1. Diagrama del sistema de pirólisis rápida.

2.5 Métodos analíticos

2.5.1 Productos sólidos.

La caracterización fue realizada tanto para el material pretratado como para el material pirolizado mediante: espectroscopía IR, modelo FTIR-ATR Cary 630 de Agilent Technologies en el rango de $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$; análisis termogravimétrico, modelo PerkinElmer Simultaneous Thermal Analyser STA 8000 bajo un flujo de nitrógeno a 30 mL/min , utilizando una rampa de 10 °C/min en un rango de temperatura de $25 - 900 \text{ °C}$; cristalografía de rayos x, modelo Empyrean de Malvern Panalytical con radiación $\text{CuK}\alpha$ de 40 kV y 30 mA en un rango de scan de $5 - 50^\circ$, rate de 2 °/min y tamaño de paso de 0.02° .

2.5.2 Productos líquidos.

La caracterización fue realizada mediante: cromatografía de gases, modelo Trace 1310 Gas Chromatograph – ISQ 7000 Single Quadrupole GC-MS de ThermoScientific, con una columna TG-5MS (26098 – 1420). Las condiciones del GC-MS fueron: un tiempo de operación de 45 minutos con helio como gas de arrastre a un flujo constante de 1 mL/min , temperatura de inyector a 310 °C , modo split con split flow de 50 mL/min y split ratio de 50, purge flow de 5.0 mL/min . La rampa de calentamiento comienza con un hold de 2 min en 60 °C , luego una

rampa hasta 80 °C con un rate de 3 °C/min seguido de un hold de 3 min, posteriormente, se incrementó la temperatura hasta 120 °C a un rate de 3 °C/min e inmediatamente, se incrementó la temperatura hasta 300 °C a un rate de 10 °C/min con un hold de 1 min. En cuanto a la configuración del espectrómetro de masas, la temperatura de la línea de transferencia del masas se configuró a 310 °C, la temperatura de la fuente de iones a 230 °C y el rango se estableció de 30 – 500 amu (Zhang et al., 2024); espectroscopía IR, modelo FTIR-ATR Cary 630 de Agilent Technologies en el rango de 4000 – 600 cm⁻¹.

2.5.3 Productos gaseosos.

La caracterización fue realizada en las muestras que reflejaron un mayor porcentaje de gas dentro de su distribución de productos mediante cromatografía de gases, modelo GCMS-QP2010 Ultra Gas Chromatograph Mass Spectrometer de Shimadzu, con una columna HP-Plot/Q de Agilent J&W GC Columns y con Detector de Ionización de Flama (FID). Fue necesario el uso de un estándar de metano, etano, etileno, acetileno, propano, propileno, propino y n-butano en nitrógeno de Supelco (Cat. No. 22566). Las condiciones del GC/FID fueron: tiempo de operación 34 min con helio como gas de arrastre a un flujo constante de 1.5 mL/min, temperatura del inyector a 250 °C, split ratio de 1.0, purge flow de 3.0 mL/min, temperatura del detector FID a 250 °C. La rampa de calentamiento comenzó a 30 °C durante 1 min, luego fue sometido a un incremento hasta 60 °C con un rate de 5 °C/min junto con un hold de 15 min. Posteriormente, se llevó hasta 200 °C con un rate de 20.0 °C junto a un hold de 5 min.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Pretratamiento con DES

Los materiales obtenidos después del tratamiento se etiquetaron de acuerdo con el tipo de tratamiento siendo aquellos tratados con el DESa (ácido láctico:cloruro de colina) y el DESb (urea:cloruro de colina). El material resultante del pretratamiento se caracterizó mediante FTIR-ATR, como se muestra en la Figura 2. La Figura 2a muestra el espectro infrarrojo típico de la celulosa, con bandas asociadas principalmente a los grupos hidroxilos de su superficie. Por otro lado, la Figura 2b muestra una banda en 1734 cm^{-1} , la cual está asociada al carbono carbonilo tipo éster de los grupos lactato presentes en el DESa. Esto refleja la esterificación entre el ácido láctico del solvente eutéctico profundo y los grupos hidroxilos de la celulosa; lo que infiere que al suministrar calor al sistema celulosa:DESa favorece al debilitamiento de las interacciones cloruro de colina y ácido láctico, aumentando la accesibilidad y reactividad del ácido láctico presente en el solvente (Liu et al., 2021). En cuanto a la Figura 2c, se observan bandas bastante pronunciadas en 1615 y 1667 cm^{-1} correspondientes a grupos nitrogenados sean provenientes de la urea o del cloruro de colina. Wang et al., (2015) en su estudio reportaron espectros infrarrojos similares asociados a la fisisorción del solvente eutéctico profundo en la red de celulosa. Esto se fundamenta en la gran capacidad de la celulosa como adsorbente, debido a la gran cantidad de grupos hidroxilos que esta posee, interacciones del tipo dipolo-dipolo y/o carga-dipolo, además de sus propiedades en cuanto a porosidad, estabilidad química y área superficial (El Mahdaoui et al, 2024).

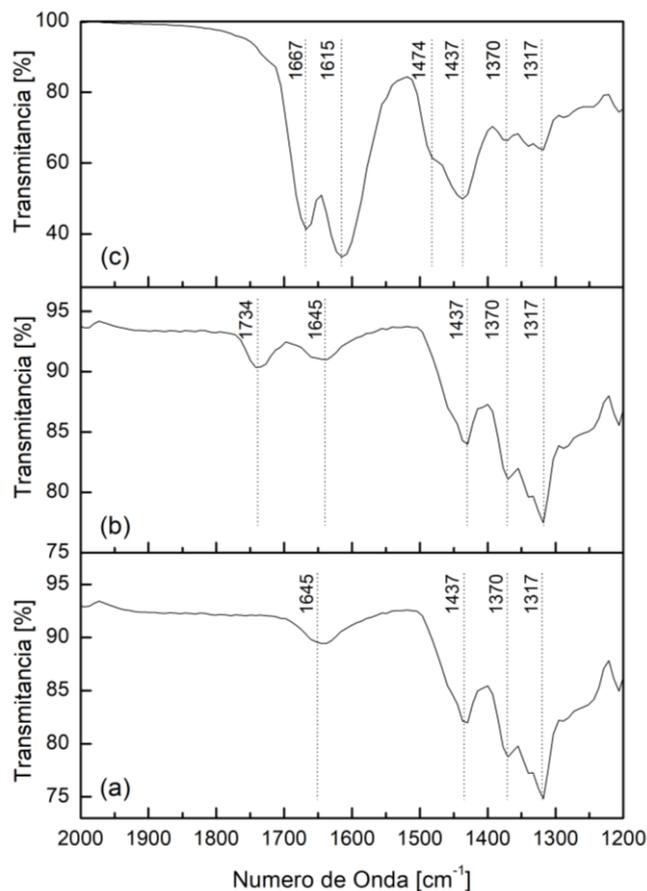


Figura 2. Espectro infrarrojo de la celulosa con sus pretratamientos. (a) celulosa, (b) celulosa DESa, (c) celulosa DESb.

Dado que el pretratamiento con DESa reportó una funcionalización, se evaluó la participación del cloruro de colina dentro de la reacción. En la Figura 3, se muestran los espectros infrarrojos del material pretratado con el DESa, y con una solución acuosa de ácido láctico. Luego de ser sometidos a las mismas condiciones de pretratamiento, se observa que la muestra sin cloruro de colina presenta un grado de funcionalización menor que en presencia de esta. Esto sugiere que las interacciones entre el ácido láctico y el cloruro de colina mejoran el rendimiento de esterificación, y que en ausencia del cloruro de colina la reacción a darse resulta en una hidrólisis (Holilah et al., 2024).

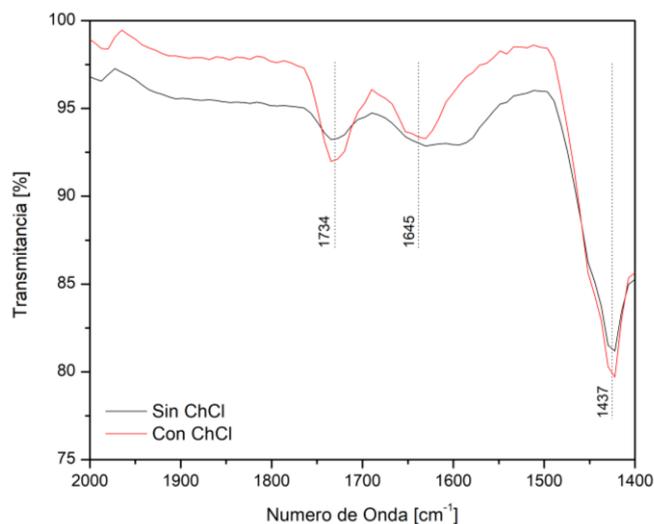


Figura 3. Espectro infrarrojo de la celulosa con DESa (ácido láctico) en presencia y ausencia del cloruro de colina.

3.2 Análisis termogravimétrico y cinético

Por otro lado, el análisis termogravimétrico se llevó a cabo para estudiar el efecto del pretratamiento en cuanto a la estabilidad térmica de cada material. En la Figura 4a, se observa que, para la celulosa sin pretratar, posee una pérdida de masa significativa de ~90% alrededor de los 340 °C asociada a la descomposición térmica del material. En cuanto a la Figura 4b, se muestra la pérdida de masa junto con el flujo de calor, esto permite analizar los procesos calorimétricos asociados a la descomposición térmica del material. En este caso, se muestra que el pico de descomposición se encuentra cercano a los 345 °C, asociado a una entalpía de 335.74 J/g reflejando un proceso endotérmico característico del material.

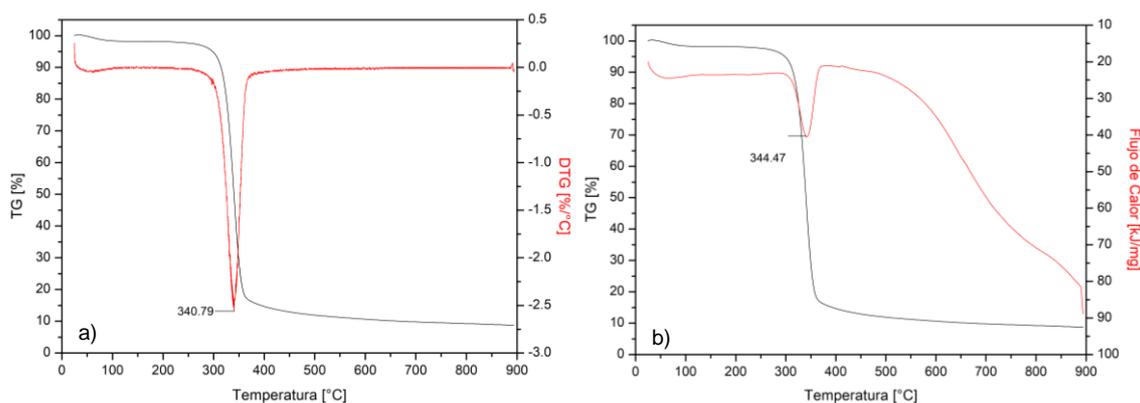


Figura 4. Análisis termogravimétrico de la celulosa (a. TG/DTG vs Temperatura; b. TG/Flujo de Calor vs Temperatura).

En la Figura 5a, se observa que la tendencia del análisis termogravimétrico es similar a la celulosa sin modificar mostrado en la Figura 5a. No obstante, la pérdida significativa del ~90% de la celulosa se redujo a ~70%, así como una mejora en la estabilidad térmica del material pretratado con el solvente eutéctico profundo basado en ácido láctico. Esto posiblemente se deba al incremento en el grado de cristalinidad del material lo que vuelve térmicamente más estable (Meraj et al., 2023). En cuanto a la Figura 5b, se observa una tendencia similar al material precursor, en cuanto al proceso endotérmico asociado con una entalpía de 334.94 J/g.

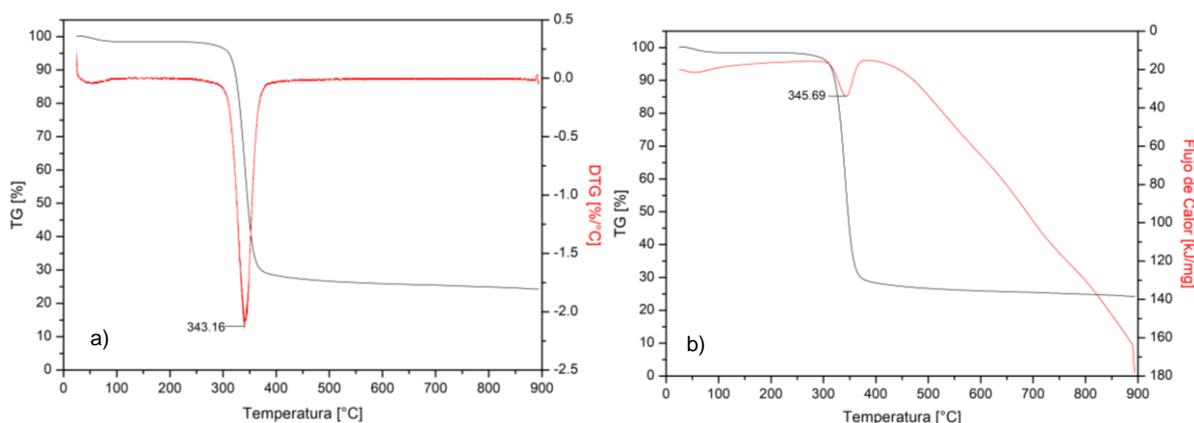


Figura 5. Análisis termogravimétrico de la celulosa DESa (a. TG/DTG vs Temperatura; b. TG/Flujo de Calor vs Temperatura).

Por otro lado, la Figura 6a muestra un termograma mucho más complejo. Se observan cuatro pérdidas de masa asociadas a: ~100 °C, pérdidas de humedad residual; ~190 °C, descomposición de la urea; ~270 °C, pérdidas de monóxido y dióxido de carbono; y finalmente, la descomposición de la celulosa junto al cloruro de colina cercano a los ~360 °C (Wang et al., 2015). En cuanto al análisis de la Figura 6b, las pérdidas de masa junto a sus entalpías se muestran en la Tabla 1.

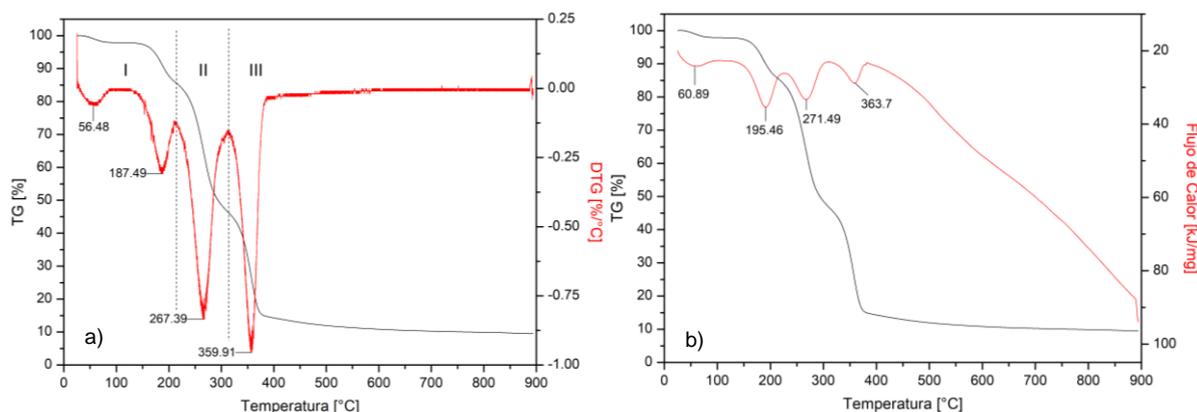


Figura 6. Análisis termogravimétrico de la celulosa DESb. (a. TG/DTG vs Temperatura; b. TG/Flujo de Calor vs Temperatura).

Adicionalmente el análisis de entalpías mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) está fuertemente relacionado con cambios en la cristalinidad de la celulosa. De acuerdo con el estudio realizado por Salem et al. (2023), es posible dar seguimiento a este fenómeno en función de la entalpía de desorción de agua con respecto a un material de referencia, en este caso la celulosa sin pretratar. Para ello se analizó la evolución de la primera pérdida de masa, asociada a la desorción de agua, de cada material como se presenta en la Tabla 1. Esto reflejó que el tratamiento con el DESa presenta un porcentaje de cristalinidad del 38.7%, siendo mayor al obtenido bajo el tratamiento por el DESb, que resultó del 18.4%. Esta diferencia se fundamenta en que la celulosa bajo el pretratamiento con DESa sufre una reacción química, lo que reorganiza la estructura cristalina del material (Meraj et al., 2023). Mientras que, bajo el pretratamiento con el DESb, al no existir reacción química, el proceso de fisorción infiere la formación de puentes de hidrógeno intramoleculares lo que refleja en un menor incremento en cuanto a la cristalinidad del material (Wang et al., 2015).

Tabla 1. Análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido de la celulosa con sus pretratamientos.

Muestra	ΔH [J/g]				CC%
	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	
Celulosa	61.44	335.74	-	-	-

Celulosa DESa	37.68	334.94	-	-	38.67%
Celulosa DESb	72.73	198.72	174.03	87.65	18.38%

En relación al análisis cinético para evaluar la estabilidad térmica de los materiales, el mismo se realizó utilizando el método de Friedman, con el mismo flujo de gas, variando las rampas de calentamiento a 10, 15, 20, 25 °C/min. Los parámetros cinéticos obtenidos se muestran en la Tabla 2. Todas las tablas y gráficas completas de cinéticas se encuentran en el Anexo A.

Tabla 2. Parámetros cinéticos determinados con el modelo de Friedman ($0.2 \leq \alpha \leq 0.85$).

Muestra	Parámetros cinéticos		
	$E_{a_{prom}} [kJ/mol]$	R^2_{prom}	$\ln(A)_{prom}$
Celulosa	128.32 ± 35.21	0.92 ± 0.05	99.23 ± 28.20
Celulosa DESa	112.06 ± 17.15	0.94 ± 0.03	85.12 ± 14.98
Celulosa DESb (I)	18.72 ± 6.06	0.90 ± 0.10	16.14 ± 5.75
Celulosa DESb (II)	20.82 ± 3.27	0.79 ± 0.14	15.77 ± 3.08
Celulosa DESb (III)	37.43 ± 12.06	0.67 ± 0.24	25.43 ± 8.21

Los parámetros cinéticos mostrados en la Tabla 2, reflejan la energía de activación, factor de correlación lineal, R^2 , y el logaritmo natural del factor de colisiones. Este tipo de análisis cinético brinda un acercamiento al análisis de la descomposición del material. Para el caso de la celulosa, la energía de activación en promedio resulta de $128.9 kJ/mol$, con un R^2 de 0.92. Este resultado resulta menor a energías reportadas en literatura, donde varían desde $140.4 - 178.6 kJ/mol$ (Dai et al., 2014). Esto puede deberse a las condiciones de operación del TGA, o variabilidad en la estructura cristalina de la muestra. Por otro lado, para el tratamiento con el DESa, la energía de activación disminuye ligeramente a $112.06 kJ/mol$ con un R^2 de 0.94, esto se correlaciona con el porcentaje de sólido resultante luego de la calcinación completa del material como se muestra en la Figura 5a, dado que al ser la pérdida menor con respecto a la celulosa, de igual manera será su energía de activación menor. En el caso de la celulosa DESb, se analizaron las energías de activación por regiones, como se muestra en la Figura 6a. Para la primera región, asociada a la descomposición de la urea

adsorbida, reflejó una energía de activación de 18.72 kJ/mol , la cual es relativamente baja, comparado a su energía de descomposición total de 222.2 kJ/mol , lo que infiere que la descomposición en la primera región no se llevó en su totalidad, sino de manera parcial (Nam et al., 2012). La siguiente región reflejó una energía de 20.82 kJ/mol . Y finalmente la tercera región asociada a la descomposición del material junto al cloruro de colina, reflejó una energía de 37.45 kJ/mol la cual en conjunto con los otros aportes de las regiones I y II, se obtiene una energía de activación de 76.99 kJ/mol , la cual es mucho menor que las anteriores lo que se asocia principalmente a la fisiorción de la urea como cloruro de colina.

3.3 Distribución de productos

De acuerdo con la metodología descrita, se pirolizaron por triplicado 150 mg de cada material: celulosa, celulosa DESa y celulosa DESb. La distribución de los productos sólidos (*biochar*), líquidos (*bio-oil*) y gaseosos se detallan a continuación. La pirólisis rápida de celulosa muestra que a temperaturas mayores a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ el sólido disminuye significativamente, menor al 5% del rendimiento total, Figura 7. Por otro lado, la mejor producción de *bio-oil* se encontró a los $700 \text{ }^\circ\text{C}$ con un rendimiento del 51.8%. Además, se observa que el rendimiento del gas aumenta a mayores temperaturas; no obstante, se encontró que el mejor rendimiento del gas fue de 49.4% a $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Este comportamiento corresponde a la distribución típica de productos de pirólisis rápida de celulosa, donde temperaturas mayores favorece la formación de *bio-oil* con rendimientos sobre el 50% (Qiu et al., 2022).

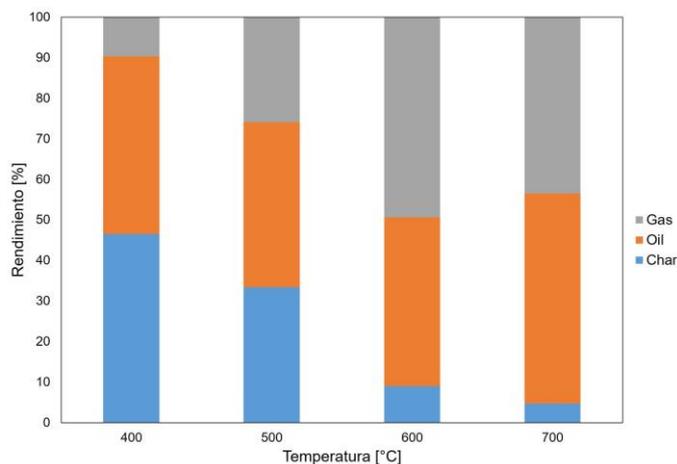


Figura 7. Rendimiento de productos sólidos, líquidos y gaseosos de la pirólisis rápida de celulosa a 400 – 700 °C.

En cuanto a la celulosa DESa, Figura 8, se observó que la tendencia es similar al material sin modificar (la celulosa). No obstante, dado que su estabilidad térmica del sólido resultante mejora significativamente según lo evidenciado en el análisis termogravimétrico, se observa que en todas las temperaturas de estudio existe *biochar* recuperable para su posterior análisis. De manera similar, el mejor rendimiento de *bio-oil* fue de 52.5% a 700 °C el cual es mayor que el material precursor, lo que se asocia al pretratamiento con el solvente eutéctico profundo de ácido láctico. En cuanto al gas, el mejor rendimiento fue del 37.53% a 600 °C, el cual es significativamente menor debido al incremento de la estabilidad térmica del material. Este comportamiento se fundamenta en que el pretratamiento de biopolímeros lignocelulósicos con solventes eutécticos basados en ácidos carboxílicos reduce las reacciones de condensación ocurridas en la pirólisis, lo que favorece la ruptura de las moléculas en la producción de *bio-oil* (Li et al., 2024).

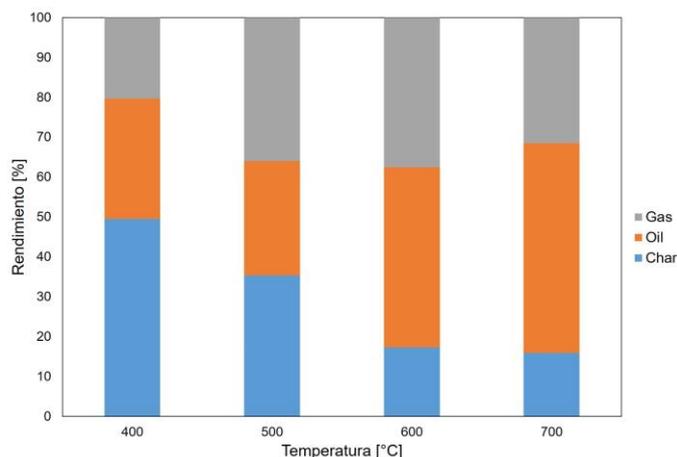


Figura 8. Rendimiento de productos sólidos, líquidos y gaseosos de la pirólisis rápida de celulosa DESa a 400 – 700 °C.

Por otro lado, la distribución de productos de la celulosa DESb, Figura 9, mostró un comportamiento diferente a los otros materiales. Se observó que la presencia de los compuestos nitrogenados al incrementar la estabilidad térmica de la muestra también incrementa la cantidad de *biochar* resultante. Se obtuvo que la producción de *bio-oil* fue de 42.7% a 600 °C, siendo un valor menor a los observados anteriormente. No obstante, la presencia de gas es significativamente menor, entre el 10 – 20 % del rendimiento total. Esto se fundamenta en que la descomposición de la celulosa en conjunto con la urea presente lleva a cabo reacciones de Maillard, lo que inhibe la descomposición total del sistema nitrogenado (Zhan et al., 2023). Además, Ni et al. (2025), determinaron que, ajustando la relación másica entre urea y celulosa, es posible optimizar los rendimientos de productos sólidos y líquidos según los requerimientos del sistema. Por ello, se realizó un análisis en paralelo para la determinación de nitrógeno total Kjeldahl, el cual reflejó un 52.3 ± 1.73 % de nitrógeno adsorbido, que mediante el análisis por TGA, se determinaron las cantidades adsorbidas, siendo 5.87% y 4.66% de urea y colina, respectivamente. También es interesante observar que se obtiene mayor cantidad de *biochar*, lo cual abre las puertas a futuras investigaciones de este material mediante el uso de pirólisis lenta.

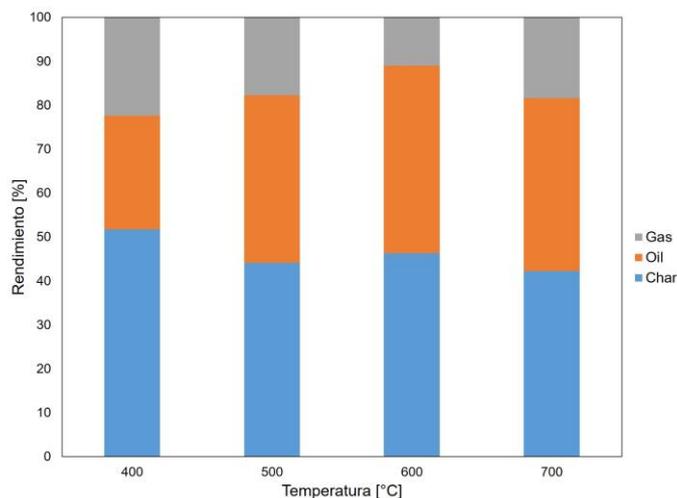


Figura 9. Rendimiento de productos sólidos, líquidos y gaseosos de la pirólisis rápida de celulosa DESb a 400 – 700 °C.

3.4 Caracterización de productos sólidos

Los productos sólidos, *biochar*, de pirólisis luego de ser lavados con THF para la remoción total del *bio-oil* fueron caracterizados mediante FTIR y XRD, como se detalla en metodología. En la Figura 10, se muestra el FTIR del *biochar* de celulosa sin modificar. En este caso, no se reporta para las temperaturas de 600 ni 700 °C, debido a que no fue recuperable el sólido. No obstante, no se observan diferencias significativas entre los espectros de *biochar* con respecto al control. Esto se fundamenta en la baja conductividad térmica que presenta la celulosa, dado que las temperaturas no son lo suficientemente grandes, no provoca rupturas ni cambios significativos dentro de la matriz orgánica del biopolímero (Antlauf et al., 2021).

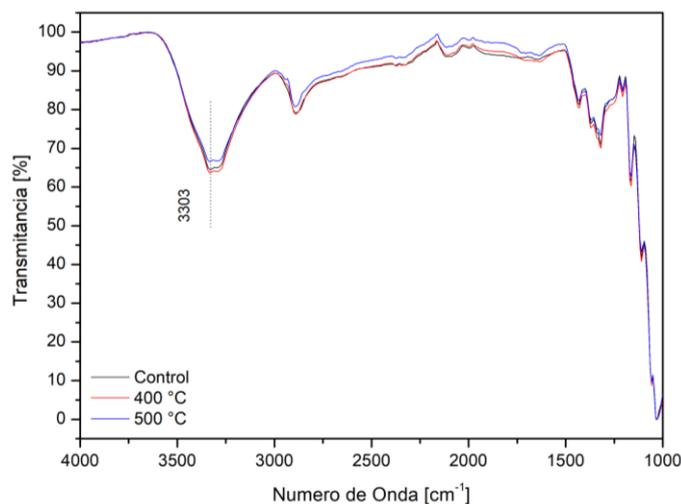


Figura 10. Espectro infrarrojo del biochar de la celulosa a 400 y 500 °C.

Por otro lado, en cuanto al *biochar* de celulosa DESa, Figura 11, se observa que a temperaturas mayores a 600 °C, la banda en 3326 cm^{-1} , asociada a los grupos -OH , presenta una disminución significativa por procesos de deshidratación de alcoholes, lo que favorece bajo un proceso típico en la pirólisis rápida, la formación de insaturaciones en los componentes del *bio-oil*. Adicionalmente, se observa que en general los espectros no presentan diferencias significativas entre sí. Esto se debe al mecanismo de la pirólisis rápida, que no está enfocado en la carbonización total del sólido, sino más bien en la producción de *bio-oil*.

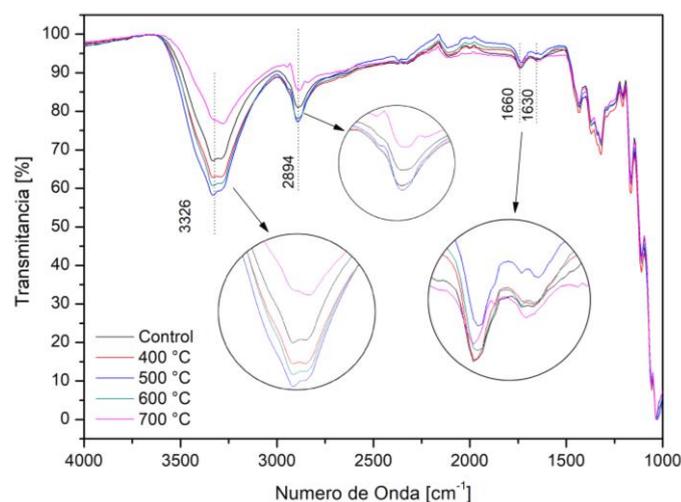


Figura 11. Espectro infrarrojo del biochar de la celulosa DESa a 400 - 700 °C.

De manera similar, el *biochar* de la celulosa DESb, Figura 12, presenta una disminución significativa de dos bandas, 3326 y 1667 – 1615 cm^{-1} , las cuales están asociadas a grupos $-\text{OH}$ y compuestos nitrogenados adsorbidos en la matriz de celulosa. Esta disminución está asociada a la descomposición térmica de la urea adsorbida, además de la deshidratación de los alcoholes en la superficie del material (Ni et al., 2025).

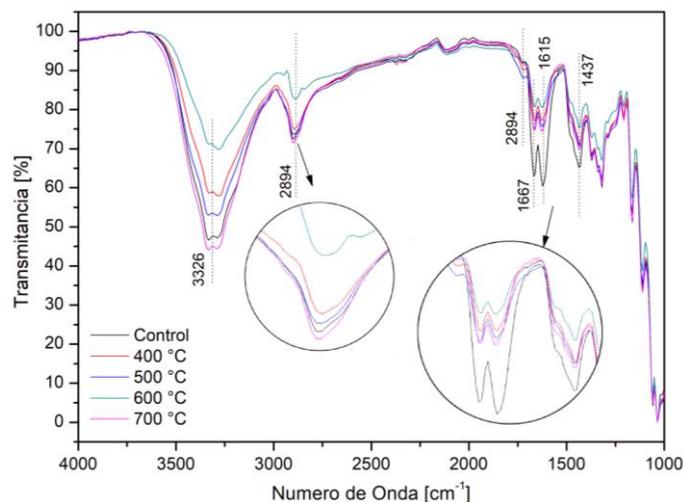


Figura 12. Espectro infrarrojo del biochar de la celulosa DESb a 400 – 700 °C.

Con respecto al análisis de difracción de rayos X de la celulosa sin pretratar junto con su *biochar* a 500 °C, se observa que ambos presentan tres picos característicos en 15, 22 y 35 en valores de 2θ . De acuerdo al estudio realizado por Mukarakate et al. (2016), este patrón corresponde al alomorfo de celulosa tipo 1, el cual es la forma nativa de la celulosa que presenta redes de puentes de hidrógeno intracapa bidimensionales, comportamiento que se mantiene constante en todas las muestras analizadas. Todos los XRD difractogramas se encuentran en el Anexo B. La diferencia entre los difractogramas únicamente se ve reflejado en la intensidad que se reporta; no obstante, este parámetro está asociado a varios factores como el tamaño del cristal o bien al grado de cristalinidad de la muestra.

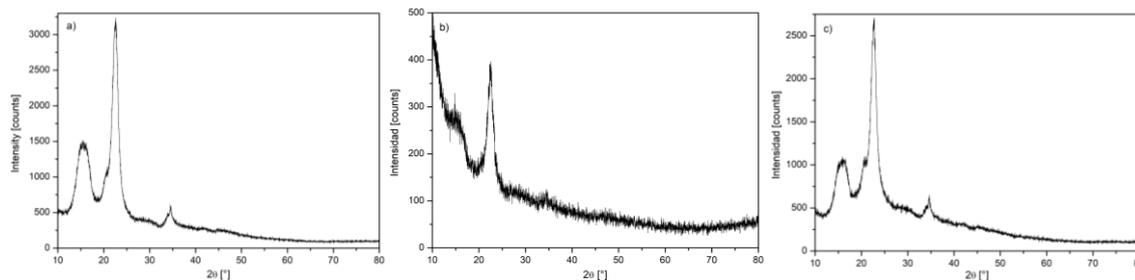


Figura 13. Patrones de difracción de rayos X (XRD) de la celulosa. (a. Celulosa; b. Celulosa DESa; c. Celulosa DESb).

3.5 Caracterización de productos líquidos

El *bio-oil* de la pirólisis de cada material fue analizado mediante FTIR y GC-MS. Para el caso del FTIR, la muestra de *bio-oil* se caracterizó en ausencia de THF. Mientras que para el análisis en el cromatógrafo de gases acoplado a espectrómetro de masas (GC-MS), las muestras fueron filtradas y diluidas en 500 μL de THF para su posterior inyección de 1 $n\text{L}$ de solución. En cuanto al análisis mediante FTIR, se observa en la Figura 14, el espectro del *bio-oil* de celulosa obtenido a las temperaturas de estudio. Se observa muestra dos bandas bien definidas en 2954 – 2887 y 1727 cm^{-1} , las cuales se atribuyen a carbonos carbonilos del tipo aldehídicos y éster, respectivamente. Adicionalmente, se persentan bandas en 1645 cm^{-1} asociadas a enlaces C=C, 1347 – 1444 cm^{-1} asociadas a enlaces sp^3 C-H, y bandas en 1325 y 1191 cm^{-1} asociadas a enlaces C-O del tipo sp^2 y sp^3 , respectivamente. La presencia de una banda bastante ancha cercana a los 3385 cm^{-1} , demuestra la presencia de enlaces O-H. Todas las bandas presentes en el *bio-oil* disminuyen conforme la temperatura incrementa, lo que infiere la descomposición de las moléculas en productos gaseosos.

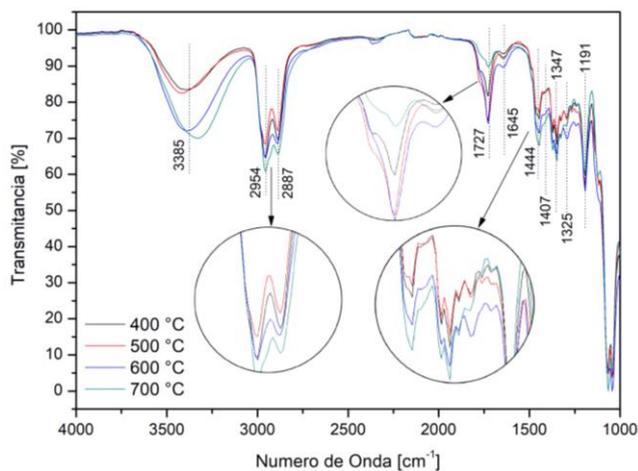


Figura 14. Espectro infrarrojo del bio-oil de la celulosa a 400 – 700 °C.

De manera similar, el *bio-oil* de la celulosa DESa presenta bandas similares a las mostradas en la celulosa. No obstante, existen dos bandas de absorción mucho más pronunciadas que las encontradas en el control. Dada la funcionalización por parte del solvente eutéctico profundo, la presencia de carbonos carbonilos del tipo aldehídicos y éster es mucho mayor, lo que se refleja a temperaturas menores. Del mismo modo, se observa que a medida que se aumenta la temperatura, estas bandas disminuyen, lo que infiere que se llevan a cabo reacciones de carbonilos del tipo adición o condensación con los demás componentes del *bio-oil*.

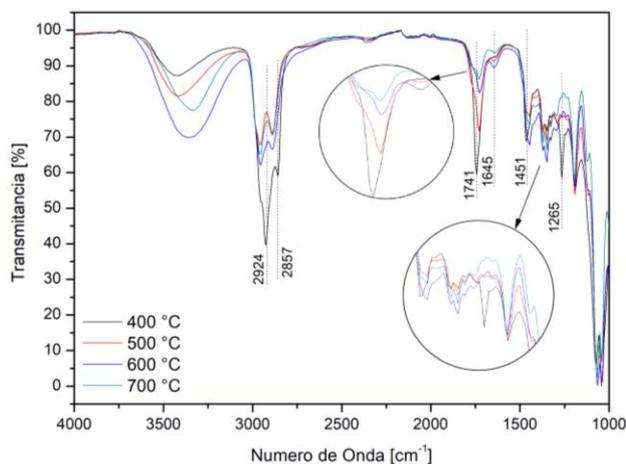


Figura 15. Espectro infrarrojo del bio-oil de la celulosa DESa a 400 – 700 °C.

En cuanto al *bio-oil* de la celulosa DESb, presenta un comportamiento similar en cuanto a la banda en 2924 cm^{-1} , asociada a los carbonos carbonilos aldehídicos. No obstante, en la

región entre $1550 - 1750 \text{ cm}^{-1}$ aparecen bandas asociadas a compuestos nitrogenados, C=N en 1727 cm^{-1} , N-H en 1675 cm^{-1} y nitro compuestos en 1556 cm^{-1} . Del mismo modo, la banda asociado a carbono carbonilos del tipo éster es mucho mas pronunciada que en las muestras anteriores, lo que se atribuye a un solapamiento de bandas de diversos compuestos presentes en el *bio-oil*.

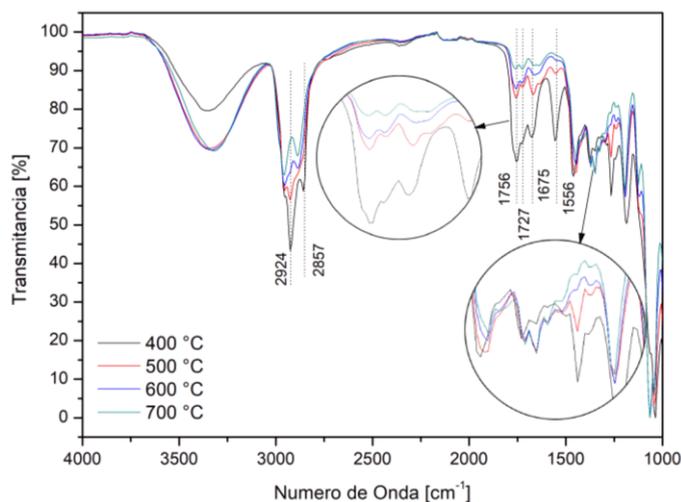


Figura 16. Espectro infrarrojo del bio-oil de la celulosa DESb a $400 - 700 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Por otro lado, el análisis de los compuestos presentes en las muestras de *bio-oil* mediante las librerías disponibles dentro del cromatógrafo de masas permite la correlación con lo encontrado en el FTIR. En la Tabla 3, se presentan las moléculas mayoritarias en el *bio-oil* de celulosa así como sus porcentajes de área. Refiérase al Anexo C para ver la tabla completa de compuestos encontrados.

Tabla 3. Productos principales en el bio-oil de celulosa a diferentes temperaturas.

N°	Tiempo de Retención [min]	Compuesto	Área [%]			
			400 °C	500 °C	600 °C	700 °C
2	16.6	Butanoic acid, (tetrahydro-2-furanyl)methyl ester	10.26	5.72	4.84	11.44
3	17.11	2-Furanmethanol, tetrahydro-	7.44	13.11	9.65	16.77
4	18.92	2-sec-Butyl-3-methyl-1-pentene	9.28	3.96	3.12	6.72
5	20.16	5-Hexen-1-ol	51.15	19.37	26.50	55.55
7	23.38	Butanal, 3-methyl-	4.46	7.01	10.26	2.16

8	29.55	Levoglucosan	0.37	8.82	14.14	1.24
---	-------	--------------	------	------	-------	------

De acuerdo a los compuestos mostrados en la Tabla 3, se corrobora con el análisis por FTIR. La presencia mayoritaria de carbonos carbonilos del tipo éster y aldehídos se ve reflejada en los compuestos 2 y 7. Del mismo modo, la presencia de insaturaciones junto con compuestos hidrogenados como enoles, compuesto 4 y 5, se corroboran con las bandas encontradas en la Figura 14. Adicionalmente, en la Figura 17, se muestran los cromatogramas de cada muestra de *bio-oil* de celulosa. Se observa que a mayores temperaturas de pirólisis, la composición del *bio-oil* consta casi principalmente del *5-Hexen-1-ol*, compuesto ampliamente utilizado en la industria alimentaria, fragancia y perfumes, debido a su aroma a hierbas, té y cítricos. Además tiene aplicaciones en la química sintética y bioquímica (FisherScientific, 2021). Por otro lado, en cuanto a la presencia del levoglucosan, molécula de alto interés dentro de la pirólisis rápida de celulosa, se observa que no sobrepasa el 14% de presencia dentro del *bio-oil*. Por lo general, este componente es el que mayoritariamente se encuentra presente en los productos líquidos, pero suele ser dependiente de diversos factores dentro de las condiciones de operación de la pirólisis. No obstante, la tendencia es concordante con lo reportado en literatura, que indica que el levoglucosan para temperaturas mayores de 600 °C, se descompone térmicamente de manera muy fácil, lo que explica su súbita reducción en los 700 °C (Chen et al., 2024).

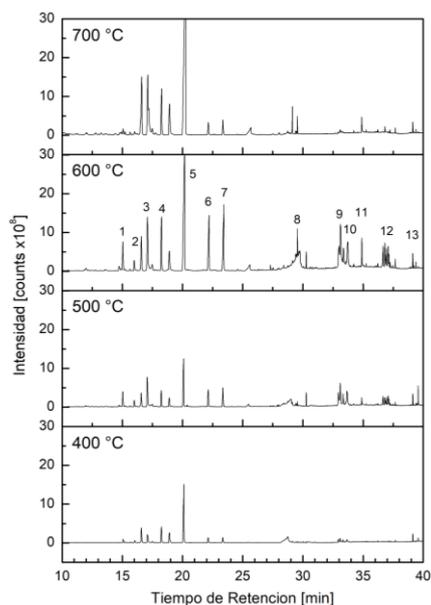


Figura 17. Cromatograma de iones totales del bio-oil de la celulosa a 400 – 700 °C.

Por otro lado, en cuanto a los compuestos presentes en el *bio-oil* de la celulosa DESa, se observa en la Tabla 4 una fuerte similitud en cuanto al *bio-oil* de celulosa sin pretratamiento. Esto se fundamenta en el que el grado de funcionalización con el solvente eutéctico profundo fue relativamente bajo. El componente mayoritario al igual que en el *bio-oil* de celulosa, es el *5-Hexen-1-ol*, con una presencia inclusive mayor. Del mismo modo, se observa un mayor porcentaje de área en aquellos picos que contienen carbonos carbonilos tipo aldehídicos y éster, pico 7 y 9, como había reflejado el análisis por FTIR lo que infiere que el pretratamiento favorece la producción de este tipo de compuestos. En cuanto al levoglucosan, se observa que su presencia es mucho menor con respecto al control, reduciéndose a porcentajes de área menores al 2%. Esto se fundamenta en la fuerte presencia de carbonos carbonilos que son bastante reactivos con alcoholes, lo que infiere que el tratamiento con el DESa inhibe la producción de levoglucosan.

Tabla 4. Productos principales en el bio-oil de celulosa DESa a diferentes temperaturas.

N°	Tiempo de Retención [min]	Compuesto	Area [%]			
			400 °C	500 °C	600 °C	700 °C

1	15.03	DL-3-Methyl-2-butanol	12.90	7.60	3.46	1.72
3	17.06	2-Furanmethanol, tetrahydro-	22.95	14.62	9.02	2.60
5	20.09	5-Hexen-1-ol	1.32	14.53	37.99	59.65
6	22.17	2-Ethyl-oxetane	12.60	11.21	11.32	9.42
7	23.38	Butanal, 3-methyl-	13.13	12.27	12.57	10.77
8	29.55	Levoglucosan	0.35	1.55	0.83	1.07
9	33.10	Butyric acid, 4-pentadecyl ester	8.86	16.65	3.57	0.73

Adicionalmente, en la Figura 18 se muestran los cromatogramas del *bio-oil* de celulosa DESa. Se observa que debido a los cambios en cuanto a la estabilidad térmica del material, reflejado en el estudio mediante TGA, la intensidad de los picos a temperaturas menores a 50 °C es baja. Esto se debe a que la celulosa no logra descomponerse en compuestos orgánicos volátiles a temperaturas menores a 400 °C, al menos que el tiempo de pirólisis se vea incrementado por encima de los 30 s. Del mismo modo, se reporta que superior a los 600 °C la conversión a productos líquidos se vuelve casi constante (Lu et al., 2011).

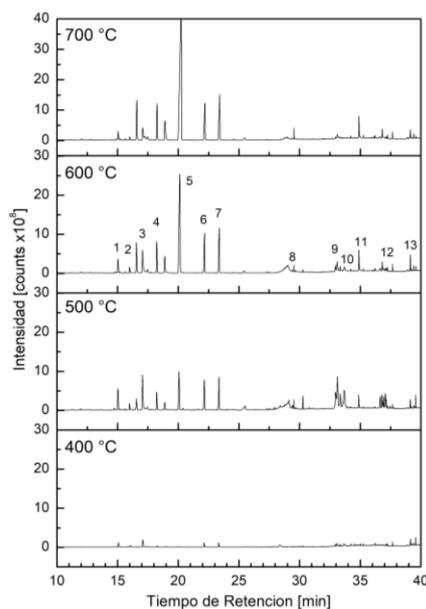


Figura 18. Cromatograma de iones totales del *bio-oil* de la celulosa DESa a 400 – 700 °C.

Finalmente, en cuanto al análisis del *bio-oil* de la celulosa DESb, se observa en la Tabla 5 la presencia de compuestos nitrogenados de cadena larga, heterociclos y de cadenas insaturadas conjugadas. No obstante ninguno supera más del 2% de porcentaje de área dentro de la composición del *bio-oil*. Esto puede deberse a varios factores, como las condiciones de

operación o bien implicaciones estéricas que reducían las colisiones entre los componentes del sistema celulosa:urea/cloruro de colina. No obstante, la presencia de este tipo de compuestos se ve justificada por acción por parte de los compuestos nitrogenados adsorbidos dado que esto favorece a la sustitución de los oxígenos por grupos nitrogenados, llevando a cabo reacciones de adición y sustitución (Chen et al., 2024). Sin mencionar que las interacciones entre los azúcares producidos durante la pirólisis pueden reaccionar con los compuestos nitrogenados presentes llevando a cabo reacciones de Maillard, generando productos que posteriormente pueden degradarse.

Tabla 5. Productos principales en el bio-oil de celulosa DESb a diferentes temperaturas.

N°	Tiempo de Retención [min]	Compuesto	Area [%]			
			400 °C	500 °C	600 °C	700 °C
1	7.55	sec-Butyl nitrite	0.15	0.16	0.14	0.75
2	8.71	Heptanoic acid, 2-methyl-2-butyl ester	0.41	0.43	0.68	5.22
4	15.03	DL-3-Methyl-2-butanol	2.99	4.08	2.37	1.86
7	17.06	2-Furanmethanol, tetrahydro-	22.82	48.65	51.50	26.07
8	18.24	2-(Oxolan-2-yl)-1,2-oxazinane	0.25	0.66	1.72	2.04
11	25.97	Furan, tetrahydro-2-(methoxymethyl)-	50.67	32.66	18.57	1.10
13	29.41	Levoglucozan	2.80	1.63	1.50	0.24
15	34.89	n-Hexadecanoic acid	7.69	0.91	1.92	2.73
16	37.67	Arachidamide, N-ethyl-	1.20	0.56	0.92	0.81
17	39.39	2-Nonadecanone, O-methyloxime	0.72	0.35	0.67	0.47

No obstante, como se muestra en la Figura 19, la intensidad de los picos disminuyó un orden de magnitud con respecto a las otras dos muestras. Esto se correlaciona con el análisis por TGA, que reflejó un notorio incremento de la estabilidad térmica del material. Del mismo modo, el análisis por FTIR reflejó una fuerte presencia de carbonos carbonilos del tipo aldehídicos, así como compuestos nitrogenados del tipo sp^2 y sp^3 que se correlacionan con los compuestos obtenidos. Adicionalmente, se observa que el producto principal ya no es el 5-

Hexen-1-ol sino el *2-Furanmethanol, tetrahydro-*, sin mencionar que la presencia de furanos incrementó con respecto con respecto a los otros materiales. El *2-Furanmethanol, tetrahydro-* tiene diversas aplicaciones relacionadas a su uso como solvente y como pretratamiento en el proceso de deslignificación del eucalipto (Xu et al., 2019). Finalmente, en cuanto a la producción de levoglucosan, se observa que presenta una mejora con respecto al pretratamiento con DESa logrando producir levoglucosan a temperaturas menores a 400 °C. Sin embargo, el rendimiento sigue siendo mucho menor que el de la celulosa sin modificar.

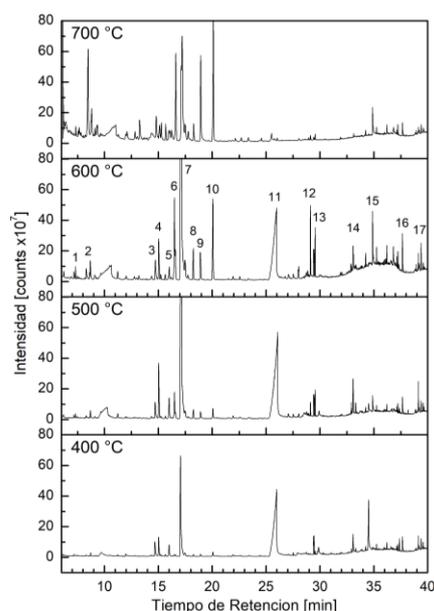


Figura 19. Cromatograma de iones totales del bio-oil de la celulosa DESb a 400 – 700 °C.

3.6 Caracterización de productos gaseosos

En análisis de los productos gaseosos se realizó únicamente en aquellas muestras dentro de la distribución de productos que reflejaba una mayor cantidad de gas. El análisis se llevó a cabo mediante GC/FID, por lo que se requirió de estándar de 8 componentes como se muestra en el Anexo D.

En la Figura 20 se muestran los cromatogramas de las muestras de gases de pirólisis. Se observa que los cromatogramas tanto de la celulosa pura como con el pretratamiento DESa poseen alta similitud. Esto confirma la presencia de metano (1), etano (2), etileno (3) y

acetileno (4) en ambas muestras. No obstante, cercano a los 17 y 23 min se observan la aparición de dos componentes que no se presentan en el estándar utilizado, los cuales deben ser gases de mayor tamaño y polaridad que podrían ser analizados en futuros experimentos. Pasados los 27 min, se observan que las muestras poseen una mezcla de propano (5), propileno (6), propino (8) y *n*-butano (9) Adicionalmente, se observa que la muestra de celulosa DESb no tiene presencia de hidrocarburos C1-C2, esto puede deberse a las bajas temperaturas a la que se llevó a cabo la pirólisis. Estos resultados son concordantes a lo reportado en cuanto a gases de pirólisis rápida de celulosa, que están conformados principalmente por H₂, CH₄, CO, CO₂ y C_nH_m (Chen et al., 2024).

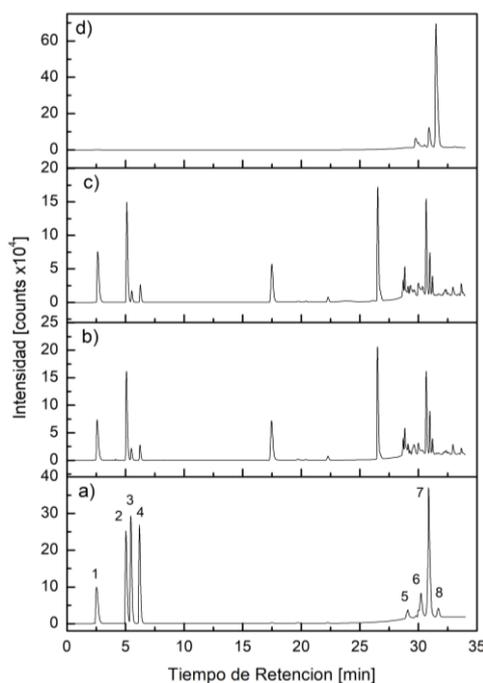


Figura 20. Cromatograma GC-FID de los productos gaseosos. (a. Estándar, b. C600, c. CDESa600, d. CDESb400).

4. CONCLUSIONES

Se determina que el pretratamiento de la celulosa con solventes eutécticos profundos puede llegar a funcionalizar el material, como el DESa, o bien quedar fuertemente adsorbido dentro de la celulosa, como el DESb; resultando en la copirólisis rápida rica en nitrógeno con 5.84% de urea y 4.66% de cloruro de colina como fuentes de nitrógeno. Adicionalmente, mediante el análisis termogravimétrico se determinó que los pretratamiento con DESa y DESb, mejoran la estabilidad térmica de la celulosa resultando en temperaturas de descomposición de 343 y 360 °C, respectivamente. Del mismo modo, el análisis cinético reflejó energías de activación menores para ambos pretratamientos, 112.06 y 76.99 kJ/mol para el DESa y DESb, respectivamente. Por otro lado, el pretratamiento también reflejó cambios en cuanto a la distribución de productos, siendo el mayor rendimiento de *bio-oil* de la celulosa sin modificar del 51.8% a 700 °C, mientras que para el pretratamiento DESa del 52.5% a 700 °C y finalmente, 42.7% a 600 °C para el DESb. Adicionalmente, se observó que la cantidad de *biochar* de los materiales pretratados, incrementó; lo cual abre las puertas a futuras investigaciones del material mediante el uso de pirólisis lenta. La caracterización de los productos sólidos reflejó que no existen mayores alteraciones en la composición química ni en su estructura cristalina. Por otro lado, la caracterización de productos líquidos demostró la influencia de los pretratamientos, resultando en el favorecimiento de la formación compuestos ricos con carbonos carbonilos para el pretratamiento con el DESa; por otro lado, la inhibición de este tipo de compuestos debido a la presencia de compuestos nitrogenados y el favorecimiento de la formación de furanos, en el caso del DESb. En cuanto a la caracterización de productos gaseosos, se determinaron la presencia de gases C1 – C4, además de la presencia de gases de mayor tamaño y polaridad no identificados.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Antlauf, M., Boulanger, N., Berglund, L., Oksman, K., & Andersson, O. (2021). Thermal Conductivity of Cellulose Fibers in Different Size Scales and Densities. *Biomacromolecules*, 22(9), 3800–3809. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.1c00643>
- Chen, W., Shi, X., Tao, X., Guo, W., Wang, Y., Deng, S., Gong, M., Chen, Y., & Yang, H. (2024). Cellulose pyrolysis under NH₃ atmosphere for levoglucosan and pyrrole: An experimental and theoretical study. *Fuel*, 361, 130686. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130686>
- Dai, L., Wang, L.-Y., Yuan, T.-Q., & He, J. (2014). Study on thermal degradation kinetics of cellulose-graft-poly(l-lactic acid) by thermogravimetric analysis. *Polymer Degradation and Stability*, 99, 233–239. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.10.024>
- el Mahdaoui, A., Radi, S., Elidrissi, A., Faustino, M. A. F., Neves, M. G. P. M. S., & Moura, N. M. M. (2024). Progress in the modification of cellulose-based adsorbents for the removal of toxic heavy metal ions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12(5), 113870. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113870>
- FAO. (2014). *Las pérdidas y el desperdicio de alimentos en el contexto de sistemas alimentarios sostenibles*. <https://openknowledge.fao.org/server/api/core/bitstreams/6e2ea733-3b86-402e-8bd7-fa9354d59e4e/content>
- Fisher Scientific. (2021). *5-Hexen-1-ol, 97 %*, Thermo Scientific Chemicals. <https://www.fishersci.es/shop/products/5-hexen-1-ol-98-thermo-scientific/11412428>
- Guerra, R., & Mora, J. R. (2020). *Estudio cinético de la pirolisis rápida del aspartame (N-(L- α Aspartil)-L-fenilalanina, 1-metil éster)*.

Gutiérrez, E., & Almeida Streitwieser, D. (2020). *Estudio de la pirólisis rápida de plástico PEBD*.

Hansen, B. B., Spittle, S., Chen, B., Poe, D., Zhang, Y., Klein, J. M., Horton, A., Adhikari, L., Zelovich, T., Doherty, B. W., Gurkan, B., Maginn, E. J., Ragauskas, A., Dadmun, M., Zawodzinski, T. A., Baker, G. A., Tuckerman, M. E., Savinell, R. F., & Sangoro, J. R. (2021). Deep Eutectic Solvents: A Review of Fundamentals and Applications. *Chemical Reviews*, 121(3), 1232–1285. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00385>

Holilah, H., Suryanegara, L., Bahruji, H., Hamid, Z. A. A., Wahyudi, M. S., Masruchin, N., Asranudin, A., Faradilla, R. H. F., Syafri, E., Melenia, A. T., Jovita, S., Nugraha, R. E., & Prasetyoko, D. (2024). Reusability of lactic acid on hydrolysis of nanocrystalline cellulose from pepper waste (*piper nigrum* L.). *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 10, 100922. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cscee.2024.100922>

Ibrahim, H. A.-H. (2020). Introductory Chapter: Pyrolysis. In H. A.-H. Ibrahim (Ed.), *Recent Advances in Pyrolysis* (p. Ch. 1). IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.90366>

Imtiaz Anando, A., Ehsan, M. M., Karim, M. R., Bhuiyan, A. A., Ahiduzzaman, M., & Karim, A. (2023). Thermochemical pretreatments to improve the fuel properties of rice husk: A review. *Renewable Energy*, 215, 118917. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.118917>

INEC. (2023). *Encuesta de Superficie de Producción Agropecuaria Continua Año 2023*. <https://app.powerbi.com/view?r=eyJrIjoiZTEyY2NiZDI0YjIzYi00ZGQ1LTlkNGEtNDk1ODVhMzQ1N2VlIiwidCI6ImYxNThhMmU4LWNhZWMtNDQwNi1iMGFiLWY1ZTI1OWJkYUExMiJ9&pageName=ReportSection>

- Larco, G., & Almeida Streitwieser, D. (2019). *Study of fast pyrolysis product distribution of commercial pectin*.
- Laufer, D., & Almeida Streitwieser, D. (2020). *Estudio teórico de la descomposición térmica del aspartame (N-(L- α -Aspartil)-L-fenilalanina, 1-metil éster)*.
- Li, P., Du, X., & Wu, S. (2024). Effect of acid-alcohol deep eutectic solvents-regulated lignin structure on subsequent pyrolysis products distribution. *Fuel*, 378, 132879. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.132879>
- Liu, S., Zhang, Q., Gou, S., Zhang, L., & Wang, Z. (2021). Esterification of cellulose using carboxylic acid-based deep eutectic solvents to produce high-yield cellulose nanofibers. *Carbohydrate Polymers*, 251, 117018. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117018>
- Lu, Q., Yang, X., Dong, C., Zhang, Z., Zhang, X., & Zhu, X. (2011). Influence of pyrolysis temperature and time on the cellulose fast pyrolysis products: Analytical Py-GC/MS study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92(2), 430–438. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.08.006>
- Meraj, A., Jawaid, M., Singh, S. P., Nasef, M. M., Ariffin, H., & Haafiz, M. K. M. (2023). Effect of natural deep eutectic solvents on properties of micro crystalline cellulose isolated from kenaf fibre. *Industrial Crops and Products*, 203, 117129. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117129>
- Mnasri, A., Dhaouadi, H., Khiari, R., Halila, S., & Mauret, E. (2022). Effects of Deep Eutectic Solvents on cellulosic fibres and paper properties: Green “chemical” refining. *Carbohydrate Polymers*, 292, 119606. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119606>
- Mukarakate, C., Mittal, A., Ciesielski, P. N., Budhi, S., Thompson, L., Iisa, K., Nimlos, M. R., & Donohoe, B. S. (2016). Influence of Crystal Allomorph and Crystallinity on the

- Products and Behavior of Cellulose during Fast Pyrolysis. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(9), 4662–4674. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00812>
- Nam, S., Condon, B. D., White, R. H., Zhao, Q., Yao, F., & Cintrón, M. S. (2012). Effect of urea additive on the thermal decomposition kinetics of flame retardant greige cotton nonwoven fabric. *Polymer Degradation and Stability*, 97(5), 738–746. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.02.008>
- Ni, Y., Zhao, R., Jiang, M., Bi, D., Ma, J., & Li, Y. (2025). Synergistic effect of nitrogen-rich pyrolysis of three components and nitrogen transformation mechanism. *Separation and Purification Technology*, 359, 130604. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.130604>
- Organización de las Naciones Unidas. (2022, May 22). *Objetivos de Desarrollo Sostenible*. <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/>.
- Qiu, Y., Zhong, D., Zeng, K., Li, J., Flamant, G., Nzihou, A., Yang, H., & Chen, H. (2022). Effects of cellulose-lignin interaction on the evolution of biomass pyrolysis bio-oil heavy components. *Fuel*, 323, 124413. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124413>
- Salem, K. S., Kasera, N. K., Rahman, Md. A., Jameel, H., Habibi, Y., Eichhorn, S. J., French, A. D., Pal, L., & Lucia, L. A. (2023). Comparison and assessment of methods for cellulose crystallinity determination. *Chemical Society Reviews*, 52(18), 6417–6446. <https://doi.org/10.1039/D2CS00569G>
- Siripongpreda, T., Rodthongkum, N., & Ummartyotin, S. (2021). A critical review on cellulose wastes as the novel substrates for colorimetric and electrochemical sensors. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 4, 100190. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100190>

- Smith, E. L., Abbott, A. P., & Ryder, K. S. (2014). Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chemical Reviews*, *114*(21), 11060–11082. <https://doi.org/10.1021/cr300162p>
- Streitwieser, D. A., Villamil, D. O., Gutierrez, E., Salazar, S., Mora, J. R., & Bejarano, M. L. (2021). Fast Pyrolysis as a Valorization Mechanism for Banana Rachis and Low-Density Polyethylene Waste. *Chemical Engineering and Technology*, *44*(11), 2092–2099. <https://doi.org/10.1002/ceat.202100232>
- Vargas, D. C., Salazar, S., Mora, J. R., van Geem, K. M., & Almeida Streitwieser, D. (2020). Experimental and theoretical study of the thermal decomposition of ethyl acetate during fast pyrolysis. *Chemical Engineering Research and Design*, *157*, 153–161. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.03.001>
- Wang, K., Pan, J., Gao, Y., Wu, G., Lin, G., Ding, K., Hu, X., Zhang, S., & Huang, Y. (2024). Effects of various pretreatments on fast pyrolysis of biomass to bio-oil: A case study of levoglucosan. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *177*, 106300. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jaap.2023.106300>
- Wang, S., Peng, X., Zhong, L., Jing, S., Cao, X., Lu, F., & Sun, R. (2015a). Choline chloride/urea as an effective plasticizer for production of cellulose films. *Carbohydrate Polymers*, *117*, 133–139. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.08.113>
- Wang, Y., Lu, S., Yang, M., Zhang, Z., & Zhang, J. (2024). Recent advances in anode catalysts for waste valorization through hybrid water electrolysis: Towards sustainability beyond hydrogen production. *Materials Today Sustainability*, *25*, 100630. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2023.100630>
- Xu, Y.-H., Zhou, Q., Li, M.-F., Bian, J., & Peng, F. (2019). Tetrahydro-2-furanmethanol pretreatment of eucalyptus to enhance cellulose enzymatic hydrolysis and to produce

high-quality lignin. *Bioresource Technology*, 280, 489–492.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.02.088>

Yao, Z., Yu, S., Su, W., Wu, W., Tang, J., & Qi, W. (2020). Kinetic studies on the pyrolysis of plastic waste using a combination of model-fitting and model-free methods. *Waste Management & Research*, 39, 1–9. <https://doi.org/10.1177/0734242X19897814>

Zhan, J., Yu, Z., Huang, Z., Bin, Y., Li, M., Lu, C., & Ma, X. (2023). Fast pyrolysis of soybean straw mixed with different nitrogen sources for the production of nitrogen-containing compounds. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 175, 106166. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jaap.2023.106166>

Zhang, Y., Qu, G., Li, Z., Zhou, J., Xu, R., & Li, J. (2024). Effective catalytic conversion of cellulose pyrolysis into D-Allose via Al₁-Fe₅ nano-catalysts. *Molecular Catalysis*, 569, 114506. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mcat.2024.114506>

ANEXO A: ANÁLISIS CINÉTICO

Tabla A1. Análisis cinético mediante el modelo de Friedman para la celulosa y celulosa DESa ($0.2 \leq \alpha \leq 0.85$).

α	Celulosa			Celulosa DESa		
	E [kJ/mol]	R^2	$\ln(A)$	E [kJ/mol]	R^2	$\ln(A)$
0.2	74.74	1.00	58.88	146.69	0.96	115.92
0.25	99.11	0.94	78.08	113.44	1.00	88.16
0.3	98.36	0.95	77.02	131.34	0.97	102.13
0.35	123.11	0.99	96.28	120.43	0.91	92.68
0.4	179.99	0.82	141.93	110.66	0.94	84.64
0.45	154.88	0.90	121.20	116.16	0.93	88.46
0.5	187.53	0.83	146.79	120.51	0.93	91.92
0.55	153.67	0.91	119.22	123.77	0.93	93.88
0.6	148.72	0.91	115.16	110.13	0.95	82.88
0.65	140.93	0.92	108.11	98.35	0.91	73.54
0.7	130.03	0.93	99.31	110.49	0.96	82.52
0.75	115.20	0.95	86.78	96.22	0.93	71.23
0.8	117.34	0.90	87.91	91.66	0.93	67.08
0.85	72.87	0.97	52.59	78.99	0.90	56.60
Promedio	128.32	0.92	99.23	112.06	0.94	85.12
Desviación estándar	35.21	0.05	28.20	17.15	0.03	14.98

Tabla A2. Análisis cinético mediante el modelo de Friedman para cada pérdida de la celulosa DESb ($0.2 \leq \alpha \leq 0.85$).

α	I			II			III		
	E [kJ/mol]	R^2	$\ln(A)$	E [kJ/mol]	R^2	$\ln(A)$	E [kJ/mol]	R^2	$\ln(A)$
0.2	19.65	1.00	18.45	18.21	0.97	14.52	21.42	0.97	15.35
0.25	15.86	0.99	14.16	16.42	0.92	12.76	25.662	0.78	18.42
0.3	12.29	0.95	10.16	21.38	0.86	17.08	28.75	0.99	20.68
0.35	8.15	0.91	5.56	22.45	0.79	17.86	30.79	0.90	22.05
0.4	15.21	1.00	13.17	23.36	0.76	18.47	28.92	0.87	20.30
0.45	14.38	0.93	12.13	24.08	0.74	18.91	25.63	0.53	17.47
0.5	13.51	0.80	11.03	24.47	0.75	19.04	40.41	0.34	27.89
0.55	16.20	0.78	13.68	24.21	0.75	18.61	42.93	0.24	29.34
0.6	22.99	0.71	20.26	23.38	0.75	17.68	51.63	0.49	35.57

0.65	27.90	0.73	25.01	24.21	0.61	18.24	56.16	0.42	38.53
0.7	27.64	0.95	24.48	17.38	0.58	12.17	52.43	0.64	35.39
0.75	26.12	0.99	22.77	16.41	0.62	11.18	45.64	0.68	29.82
0.8	22.34	1.00	18.85	17.74	0.97	12.21	48.67	0.86	31.82
0.85	19.82	0.89	16.25	17.75	1.00	11.99	24.96	0.63	13.29
Promedio	18.72	0.90	16.14	20.82	0.79	15.77	37.43	0.67	25.43
Desviación estándar	6.06	0.10	5.75	3.27	0.14	3.08	12.06	0.24	8.21

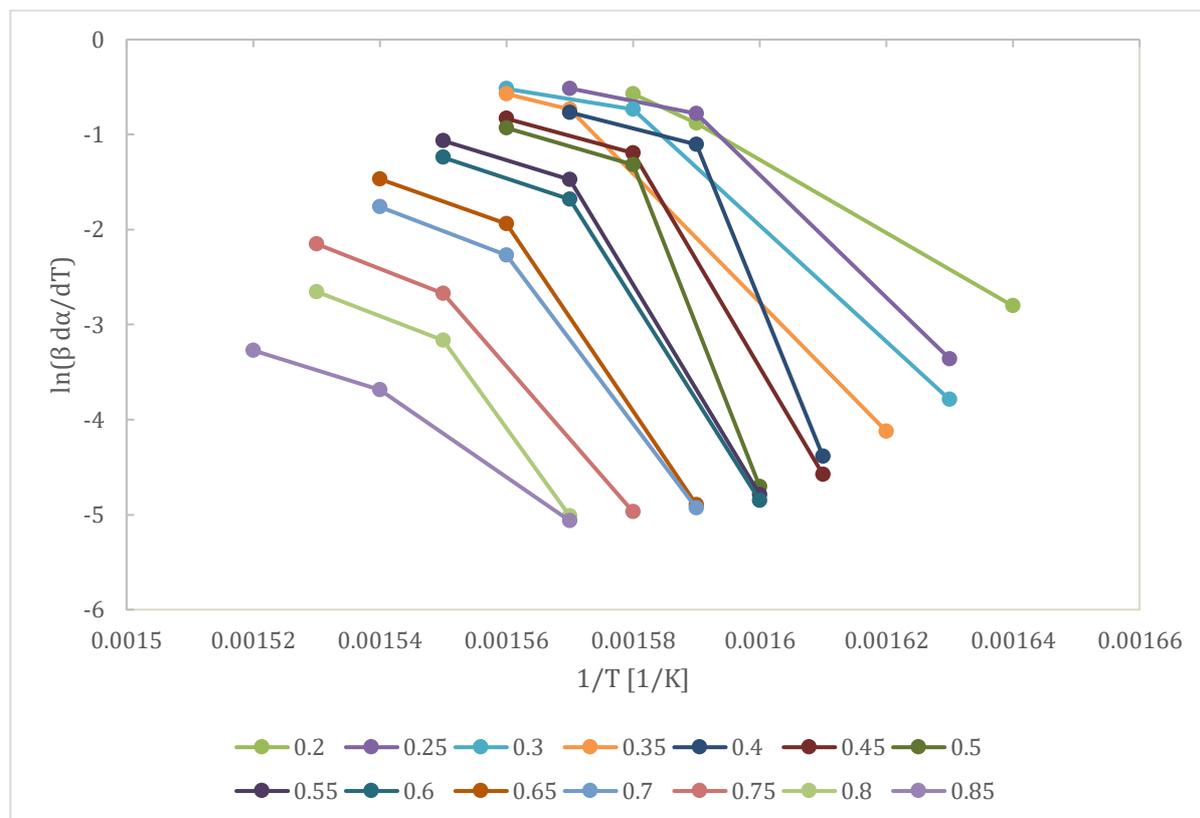


Figura A1. Curvas de ajuste lineal para el modelo de Friedman de la Celulosa ($0.2 \leq \alpha \leq 0.85$).

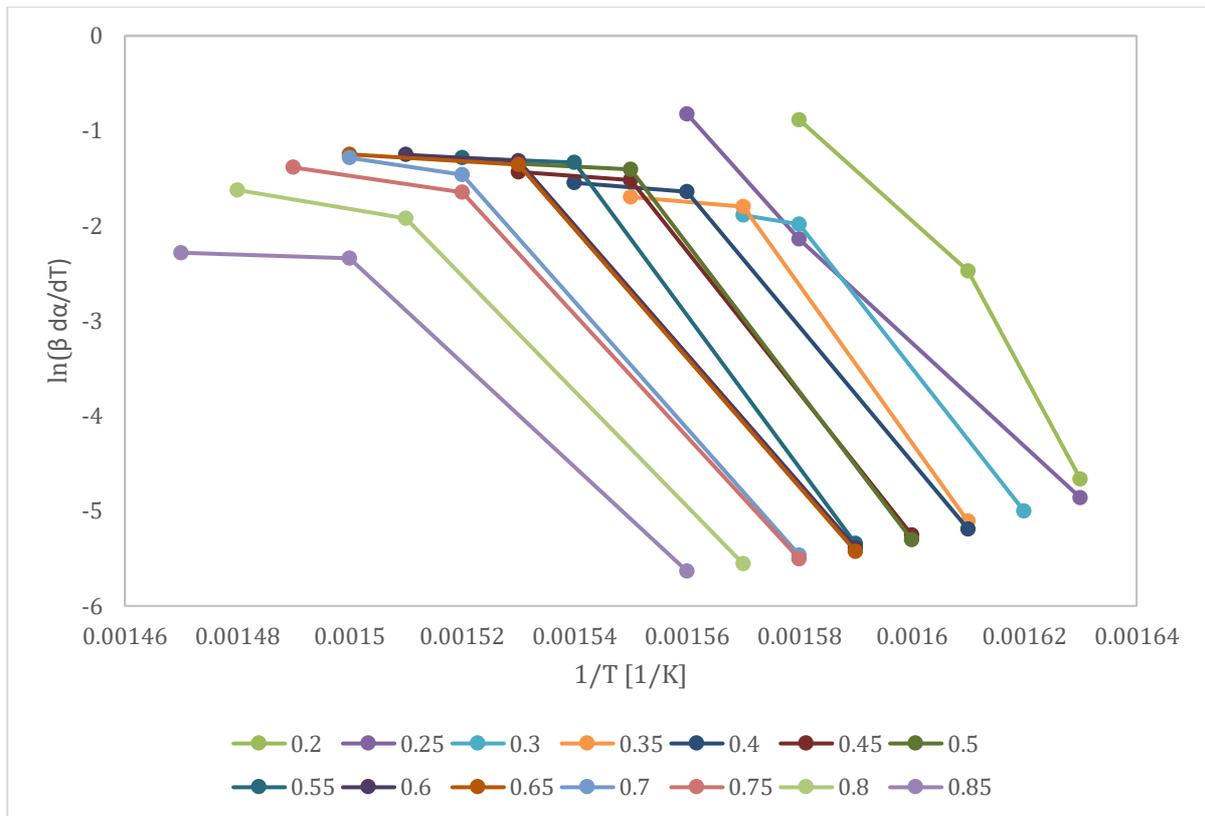


Figura A2. Curvas de ajuste linal para el modelo de Friedman de la Celulosa DESa ($0.2 \leq \alpha \leq 0.85$).

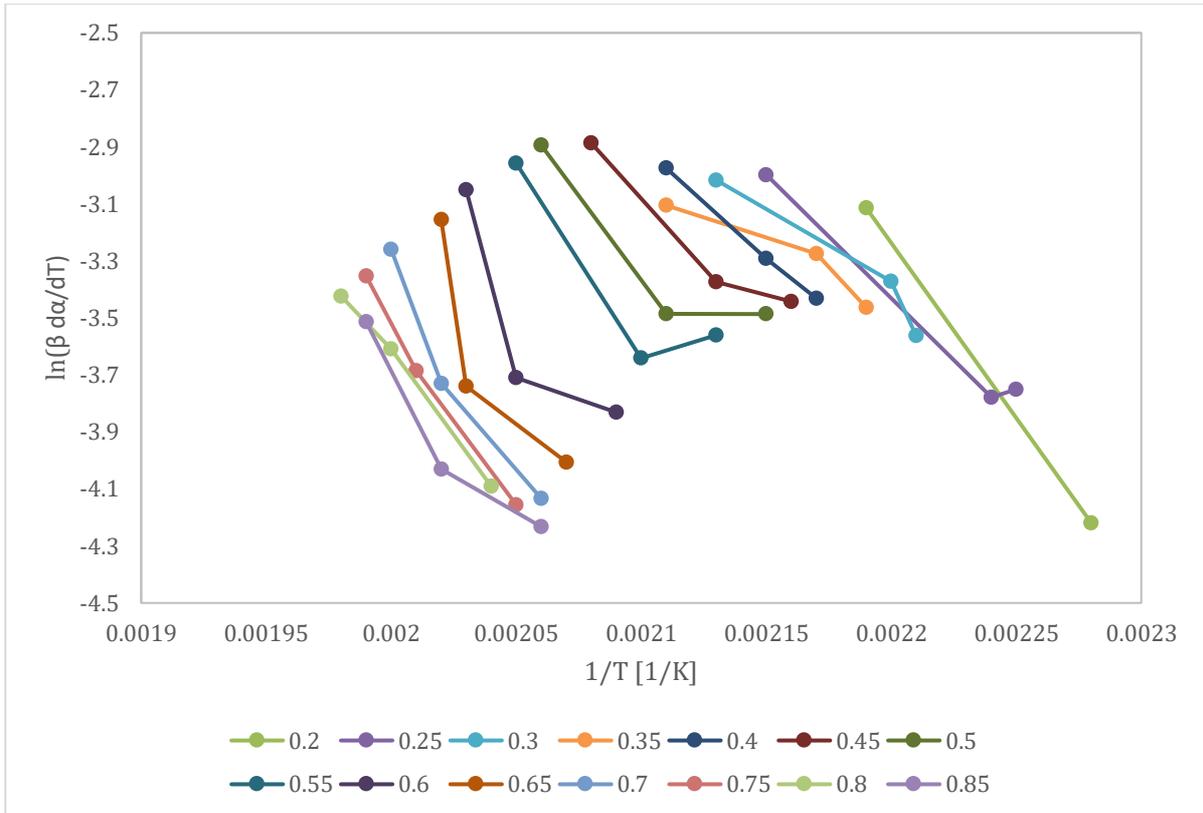


Figura A3. Curvas de ajuste lineal para el modelo de Friedman de la primera pérdida de la Celulosa DESb ($0.2 \leq \alpha \leq 0.85$).

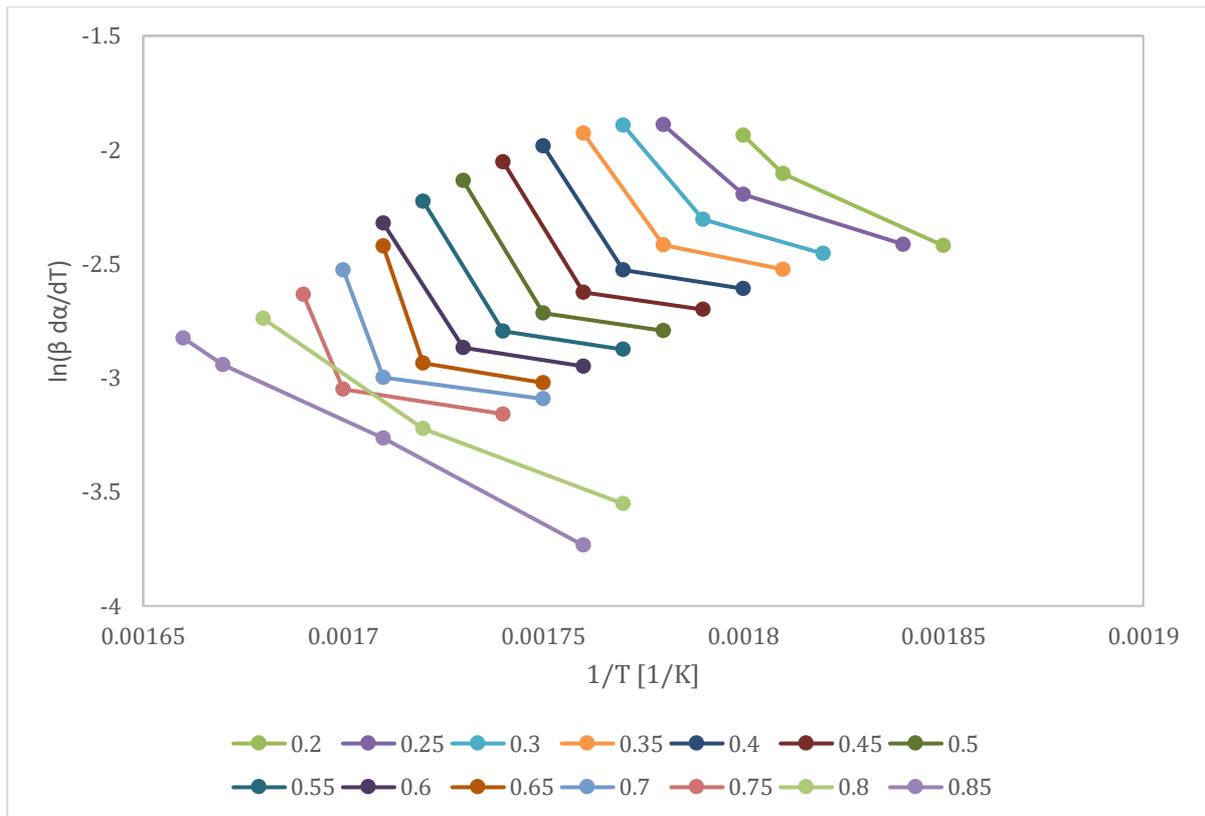


Figura A4. Curvas de ajuste lineal para el modelo de Friedman de la segunda pérdida de la Celulosa DESb ($0.2 \leq \alpha \leq 0.85$).

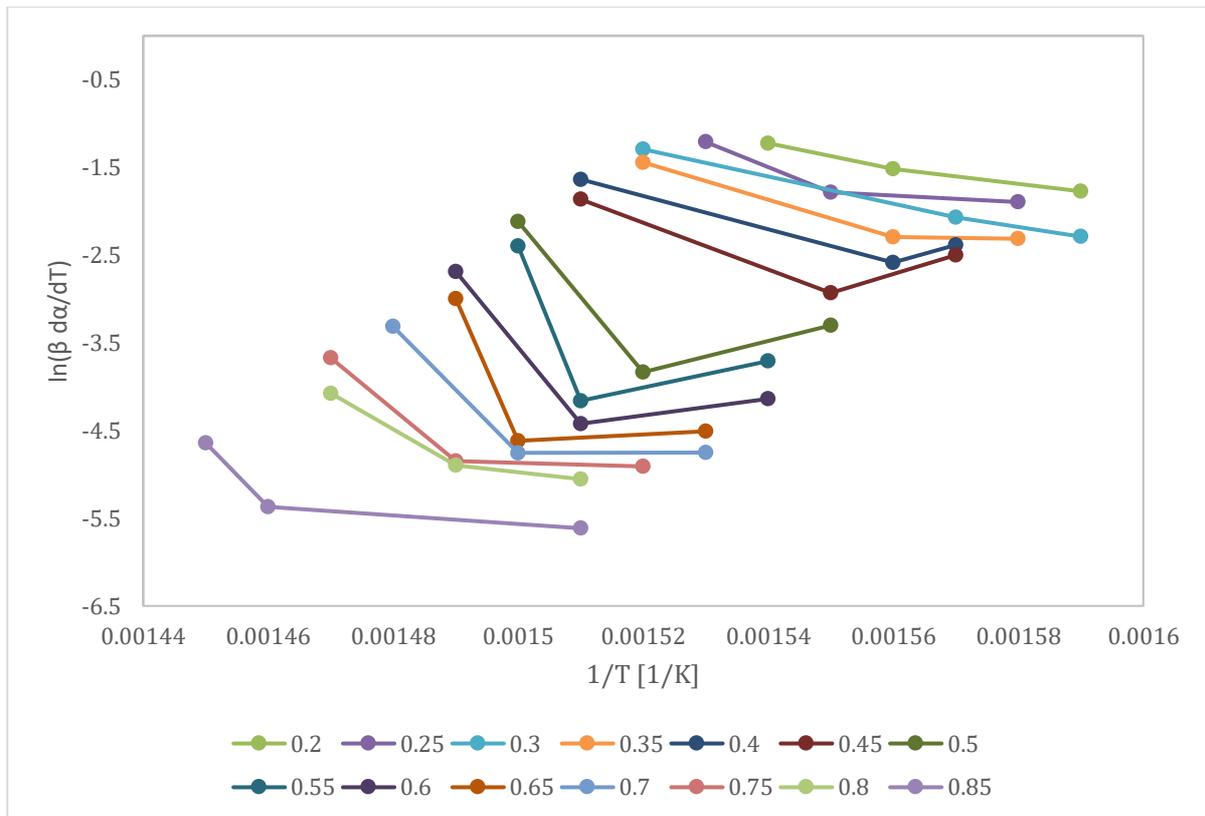


Figura A5. Curvas de ajuste lineal para el modelo de Friedman de la tercera pérdida de la Celulosa DESb ($0.2 \leq \alpha \leq 0.85$).

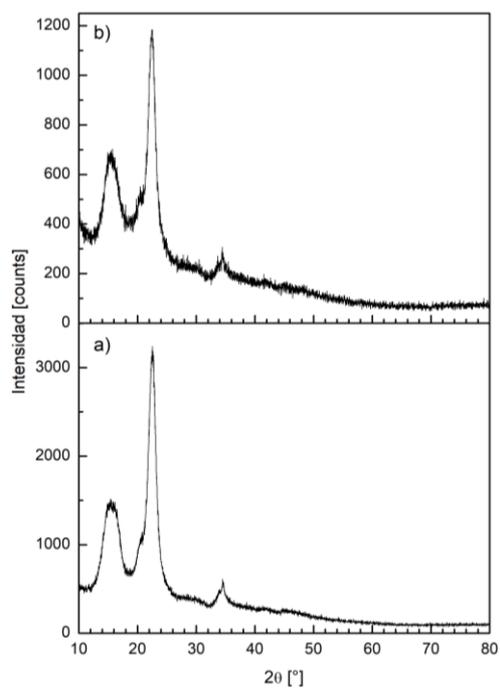
ANEXO B: ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

Figura B1. Patrones de difracción de rayos X (XRD) de la celulosa. (a. referencia; b. *biochar* 500 °C).

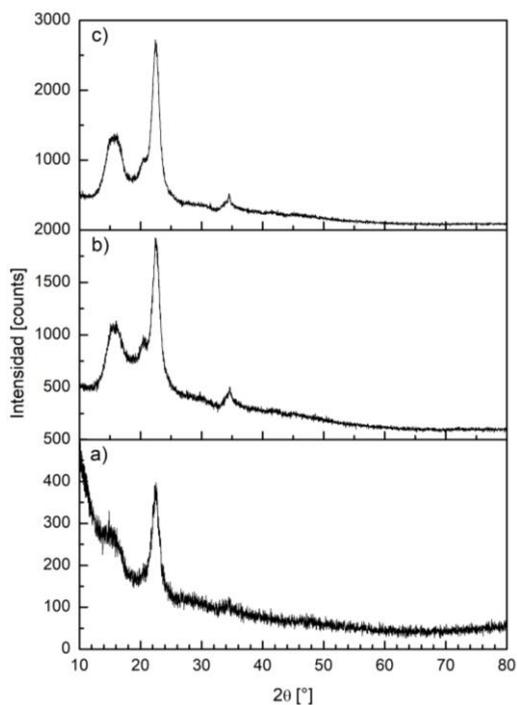


Figura B2. Patrones de difracción de rayos X (XRD) de la celulosa DESa. (a. referencia; b. *biochar* 500 °C; c. *biochar* 600 °C).

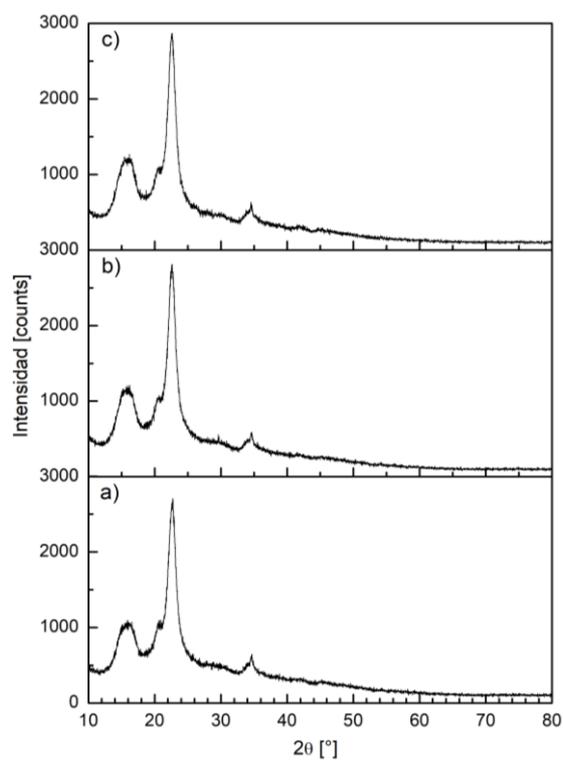


Figura B3. Patrones de difracción de rayos X (XRD) de la celulosa DESb. (a. referencia; b. *biochar* 500 °C; c. *biochar* 600 °C).

ANEXO C: COMPUESTOS PRESENTES EL BIO-OIL GC/MS

Tabla C1. Productos principales en el bio-oil de celulosa a diferentes temperaturas.

Celulosa			400 °C		500 °C		600 °C		700 °C	
N°	Tiempo de Retención [min]	Compuesto	Area [counts* min]	Area [%]						
1	15.06	DL-3-Methyl-2-butanol	5781896.00	2.66	24748387.00	5.49	47147802.00	3.52	9373544.00	0.80
2	16.6	Butanoic acid, (tetrahydro-2-furanyl)methyl ester	22298712.00	10.26	25788528.00	5.72	64878140.00	4.84	134246635.00	11.44
3	17.11	2-Furanmethanol, tetrahydro-	16181860.00	7.44	59147727.00	13.11	129371213.00	9.65	196777874.00	16.77
4	18.92	2-sec-Butyl-3-methyl-1-pentene	20176737.00	9.28	17846618.00	3.96	41872609.00	3.12	78808061.00	6.72
5	20.16	5-Hexen-1-ol	111190101.00	51.15	87357272.00	19.37	355328058.00	26.50	651767659.00	55.55
6	22.14	2-Ethyl-oxetane	88671210.00	4.08	28903714.00	6.41	122414337.00	9.13	20237698.00	1.72
7	23.38	Butanal, 3-methyl-	9695386.00	4.46	31611447.00	7.01	137545813.00	10.26	25350869.00	2.16
8	29.55	Levoglucosan	804372.00	0.37	39771119.00	8.82	189533079.00	14.14	14547133.00	1.24
9	33.11	Butyric acid, 4-pentadecyl ester	6676569.00	3.07	49596343.00	11.00	112455280.00	8.39	5997690.00	0.51
10	33.36	Furan, 2-butyltetrahydro-	5365089.00	2.47	44719541.00	9.92	59090476.00	4.41	1216504.00	0.10
11	34.89	n-Hexadecanoic acid	482195.00	0.22	8120492.00	1.80	26761829.00	2.00	17834347.00	1.52
12	36.81	Octadecanoic acid	1552940.00	0.71	10711308.00	2.37	40141699.00	2.99	6944128.00	0.59

Tabla C2. Productos principales en el bio-oil de celulosa DESa a diferentes temperaturas.

Celulosa DESa			400 °C		500 °C		600 °C		700 °C	
N°	Tiempo de Retención [min]	Compuesto	Area [counts* min]	Area [%]						
1	15.03	DL-3-Methyl-2-butanol	7495131.00	12.90	34526292.00	7.60	21767764.00	3.46	17766294.00	1.72
2	16.56	Formic acid, tetrahydrofurfuryl ester	880109.00	1.51	22165743.00	4.88	51081230.00	8.12	94035397.00	9.13
3	17.06	2-Furanmethanol, tetrahydro-	13331188.00	22.95	66395846.00	14.62	56736698.00	9.02	26750136.00	2.60
4	18.89	2-sec-Butyl-3-methyl-1-pentene	1238784.00	2.13	15525703.00	3.42	36923972.00	5.87	6370256.00	0.62
5	20.09	5-Hexen-1-ol	767279.00	1.32	65984585.00	14.53	238839044.00	37.99	614493328.00	59.65
6	22.17	2-Ethyl-oxetane	7319456.00	12.60	50900119.00	11.21	71203508.00	11.32	97064313.00	9.42
7	23.38	Butanal, 3-methyl-	7629859.00	13.13	55732756.00	12.27	79025242.00	12.57	110982400.00	10.77
8	29.55	Levoglucosan	204184.00	0.35	7038675.00	1.55	5204117.00	0.83	11054216.00	1.07
9	33.10	Butyric acid, 4-pentadecyl ester	5146866.00	8.86	75618681.00	16.65	22454369.00	3.57	7472744.00	0.73
10	33.36	Furan, 2-butyltetrahydro-	1523671.00	2.62	31398665.00	6.92	6552453.00	1.04	1975427.00	0.19
11	34.89	n-Hexadecanoic acid	997718.00	1.72	12311423.00	2.71	22376857.00	3.56	29564572.00	2.87

12	39.23	3-Ethyl-4,4-dimethyl-2-(2-methylpropenyl)cyclohex-2-enone	1647875.00	2.84	1117429.00	0.25	1606454.00	0.26	1075730.00	0.10
----	-------	---	------------	------	------------	------	------------	------	------------	------

Tabla C3. Productos principales en el bio-oil de celulosa DESb a diferentes temperaturas.

Celulosa DESb			400 °C		500 °C		600 °C		700 °C	
N°	Tiempo de Retención [min]	Compuesto	Area [counts*min]	Area [%]						
1	7.55	sec-Butyl nitrite	373659.00	0.15	849840.00	0.16	1014250.00	0.14	2803599.00	0.75
2	8.71	Heptanoic acid, 2-methyl-2-butyl ester	1055841.00	0.41	2325092.00	0.43	4974013.00	0.68	19387826.00	5.22
3	14.69	2-Furanmethanol, tetrahydro-	7405304.00	2.90	8331585.00	1.53	11275430.00	1.54	11534228.00	3.10
4	15.03	DL-3-Methyl-2-butanol	7627629.00	2.99	22311884.00	4.08	17289432.00	2.37	6920405.00	1.86
5	15.99	Butanoic acid, (tetrahydro-2-furanyl)methyl ester	4420815.00	1.73	9253773.00	1.69	6519595.00	0.89	7005946.00	1.89
6	16.5	Heptanoic acid, propyl ester	468158.00	0.18	8211343.00	1.50	47339717.00	6.48	41014168.00	11.04
7	17.06	2-Furanmethanol, tetrahydro-	58314521.00	22.82	265773839.00	48.65	376149397.00	51.50	96876324.00	26.07
8	18.24	2-(Oxolan-2-yl)-1,2-oxazinane	648224.00	0.25	3588912.00	0.66	12584366.00	1.72	7567162.00	2.04
9	18.89	2-sec-Butyl-3-methyl-1-pentene	871861.00	0.34	2860970.00	0.52	14582443.00	2.00	46302973.00	12.46
10	20.06	5-Hexen-1-ol	1631789.00	0.64	4041559.00	0.74	33843605.00	4.63	60140503.00	16.18
11	25.97	Furan, tetrahydro-2-(methoxymethyl)-	129461478.00	50.67	178416856.00	32.66	135610560.00	18.57	4100673.00	1.10
12	29.12	Cyclohexanecarboxylic acid, hexyl ester	310142.00	0.12	2734756.00	0.50	14882511.00	2.04	880767.00	0.24
13	29.41	Levoglucosan	7164017.00	2.80	8922345.00	1.63	10978841.00	1.50	897484.00	0.24
14	33.08	Isophytol	5497945.00	2.15	10308876.00	1.89	8218188.00	1.13	593417.00	0.16
15	34.89	n-Hexadecanoic acid	19655941.00	7.69	4995693.00	0.91	14036514.00	1.92	10148595.00	2.73
16	37.67	Arachidamide, N-ethyl-	3067440.00	1.20	3033867.00	0.56	6696560.00	0.92	3013026.00	0.81
17	39.39	2-Nonadecanone, O-methyloxime	1843525.00	0.72	1915555.00	0.35	4919952.00	0.67	1761609.00	0.47

ANEXO D: COMPOSICIÓN DE ESTÁNDAR PARA ANÁLISIS GC/FID**Tabla D1.** Composición del estándar para el análisis por GC/FID.

N°	Tiempo de Retención [min]	Compuesto
1	2.49	Metano
2	5.01	Etano
3	5.46	Etileno
4	6.19	Acetileno
5	29.09	Propano
6	30.22	Propileno
7	30.86	Propino
8	31.70	<i>n</i> -butano