

edad.

Con los valores de incidencia de la marchitez y las pérdidas de producción (kg/ha) se realizó un análisis de regresión, encontrándose una relación altamente significativa ($p < 0,0001$, R^2 : 76%) entre ambos parámetros (Figura 1). En esta relación se observa que por cada punto de aumento de incidencia se registra una pérdida de aproximadamente 20 kg/ha de maní. En estudios realizados con pérdidas de maní ocasionadas por patógenos de suelo se han encontrados relaciones entre incidencia y pérdidas entre 0,8:1 y 1:1 (Hernandez, 2010); las cuales ocurren cuando las plantas terminan todas totalmente muertas y sin posibilidad de cosecharlas (Teng, 1985). Esto no ocurriría en esta enfermedad donde hay muchas plantas enfermas donde se obtiene producción, y la relación puede ser más directa con índice de severidad que con la incidencia.

Los resultados de este trabajo demuestran que la marchitez del maní en Nicaragua presenta actualmente una elevada prevalencia e intensidad, señalando que es importante el desarrollo inmediato de herramientas de control para diseñar una estrategia de manejo para esta enfermedad.

BIBLIOGRAFÍA

- Busso, G., Civitaresi, M., Geymonat, A y R. Roig. 2004. Situación socioeconómica de la producción de maní y derivados en la región centro-sur de Córdoba. Diagnósticos y propuestas de políticas para el fortalecimiento de la cadena. Universidad Nacional de Río Cuarto. Río Cuarto, Argentina. 163pp.
- Campbell, C. L. and Madden, L. V. 1990. Introduction to plant disease epidemiology. John Wiley and Sons, NY. 532 pp.
- Deshon Gasteazoro, C. 2015. Cuantificación de la intensidad y pérdidas producidas por la marchitez del maní en Nicaragua. Tesis final de grado. Escuela Panamericana Zamorano. 48pp.
- Gai, Y.; Pan, R. Ji, C. Deng, M. and W. Chen, 2011. First Report of Peanut Foot Rot Caused by *Neocosmos poravas infecta* var. *africana* in Jiangxi Province, China. Plant Diseases 95(11): 480.
- Hammons, R.O. 1994. The origin and history of the groundnut. Pags 24-42. In: The Groundnut Crop (Smartt, J. ed.). Chapman & Hall, London.
- Hernandez, D. 2010. Relevamiento regional de enfermedades de maní y su relación con las pérdidas de cosecha. Tesis de Posgrado. Escuela de Posgrado Alberto Soriano. FAUBA, Buenos Aires. 56pp.
- Kearney, M.; A. Marinelli, C. Oddino and G. J. March. 2002. Transmission and dispersal of *Sphaceloma arachidis* by crop debris and seed from infected peanut. Peanut Science. Volumen 29. Pag. 13-17.
- Kokalis-Burelle, N., Porter, D. M., Rodriguez-Kabana, R., Smith, D. H., and P. Subrahmanyam 1997. Compendium of Peanut Disease 2nd Edition. The American Phytopathological Society, St. Paul, MN. 73pp.
- March, G. J. y Marinelli, A. (eds.). 2005. Enfermedades del maní en la Argentina 2005. 142pp.
- March, G.; A. Marinelli, C. Oddino, M. Kearney, S. Pastor, S. Vargas Gil, J. Giuggia, D. Remedi and C. Justianovich. 2001. Crop loss Groundnut Pod Rot. International Arachis Newsletter. Num. 21. Pag. 36-37.
- March, G.; A. Marinelli y C. Oddino. 2012. Epidemiología aplicada al manejo de enfermedades de los cultivos. Manual del Curso de Especialización en Protección Vegetal. Universidad Católica de Córdoba, Córdoba, Argentina. 96pp.
- Melouk, H. A., And Backman, P. A. 1995. Management of soilborne fungal Pathogens. Pags: 80-81. In: Peanut Health Management (H. A. Melouk, and F. M. Shokes, eds.). The American Phytopathological Society., St. Paul, MN. 117pp.
- Oddino, C.; Marinelli, A.; Zuza, M., and G. J. March. 2008. Influence of crop rotation and tillage on incidence of brown root rot of peanut (*Arachishypogaea*) caused by *Fusarium solani* in Argentina. Canadian Journal of Plant Pathology. 30: 575-580. ISSN 0706-0661.
- Pérez A., Cavallo A. R. y M. De Souza Maia. 2007. Nivel de infección fúngica natural en relación a la calidad de semillas de maní. Revista Brasileira de Sementes. 29: 53-59.

Porter, D. M.; Smith, D. H., and R. Rodriguez-Kabana. 1982. Peanut plant disease. Págs. 326-410, en: peanut Science and Technology (H. E. Patee and C. T. Young, eds.) American Peanut Research and Education Society. Yoakum. Texas.

Smith, D. L., Hollowell, J. E., Isleib, T. G., and B. B. Shew. 2006. Analysis of factors that influence the epidemiology of *Sclerotinia minor* on peanut. Plant Diseases 90:1425-1432.

Teng, P. S. 1985. Construction of predictive models: II. Forecasting crop losses. Pags. 179-206, en: Advances in Plant Pathology (D. S. Ingram, ed). Academic Press, London.

Teng, P. S., Torres, C. Q., Nuque, F. L. and S. B.

Calvero.1990. Current knowledge on crop losses in tropical rice. Pages 39-54, in: Crop Loss Assessment in Rice. IRRI. Los Baños, Philippines.

USPANIC, 2014. Agrocifras USPANIC. Pag 33. Revista de la Unión de Productores Agropecuarios de Nicaragua.

Zuza, M.; Oddino, C.; Marinelli, A.; Garcia, J. y G. March. 2007. Efecto de curasemillas en la emergencia del maní y en la incidencia de la podredumbre parda de la raíz. Pág. 140, en actas de resúmenes, XXXIV Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Fitopatología. Cancún, México.

Efecto del catión metálico en zeolitas ZSM-5 como catalizadores en la pirólisis de cáscara de maní

Carla S. Fermanelli, Clara Saux, Liliana B. Pierella

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) CONICET – Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Ciudad Universitaria, Córdoba.

Correo-e: csaux@frc.utn.edu.ar

Resumen

El objetivo de esta investigación fue estudiar el efecto de zeolitas ZSM-5 en la mejora in situ de los vapores pirolíticos de la cáscara de maní. Se sintetizaron dos formas de la zeolita: protónica y metálica, esta última modificada por la incorporación de los metales de transición cobalto, hierro y níquel, variando el contenido de metal (1-2%). Los experimentos se realizaron en un reactor de lecho fijo, a 500°C durante 20 minutos.

El rendimiento y la composición del bio-oil se vieron afectados por el empleo de las zeolitas, en comparación con las corridas no catalizadas. En casi todos los casos disminuyó el rendimiento en líquido, pero se obtuvo uno de mejor calidad, en el cual se identificaron moléculas plataformas para la industria química como 5-hidroximetilfurfural, cumeno, xileno y tolueno entre otros, todos ellos ausentes en los experimentos netamente térmicos.

Abstract

The aim of this investigation was to study the effect of ZSM-5 zeolites in the in situ upgrading of peanut shells pyrolysis vapors. Two types of zeolites were synthesized: the protonic form and the metal form. Last one modified by the incorporation of transition metals cobalt, iron and nickel, varying the metal loading (1-2%). The experiments were carried out in a fixed bed reactor at 500°C for 20 minutes.

The product yields and the composition of the produced bio-oil were affected by the use of all ZSM-5 catalytic materials, compared to the non-catalytic pyrolysis, producing in most cases less bio-oil but of better quality. Some platform molecules for chemical industry such as 5-hydroxymethylfurfural, cumene, xylene and toluene among others were found when the catalysts were used, whereas they were absent in the thermal experiments.

INTRODUCCIÓN

El desarrollo sostenible se avizora como uno de los retos actuales, entendiendo como tal al “desarrollo que satisface las necesidades del presente sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras de satisfacer las propias” (WCED, 1987). En este contexto, se considera al sistema nacional, como el conjunto de los subsistemas social, económico, ambiental e institucional, y las interrelaciones que entre ellos se desarrollan (Gallopín, 2003). Sin embargo no es posible concebir un desarrollo económico independiente de un aumento en el consumo energético que conlleva un incremento en emisiones contaminantes provocando, por lo tanto, un fuerte impacto ambiental (Lomas Esteban, Urbano Rodríguez, Merino Torrens, Camarero Estela, 2001).

El ciclo de la biomasa (Figura 1) se encuentra conectado al ciclo del carbono, el cual es conocido por contribuir a la contaminación ambiental. El empleo de biomasa como fuente de energía colaboraría en disminuir el balance de carbono en comparación con la utilización de combustibles derivados de fuentes fósiles.

De acuerdo al Proyecto para la Promoción de la Energía derivada de Biomasa (PRO-BIOMASA) del Ministerio de Agroindustria de la Nación (Energía derivada de biomasa, s.f. Descargado de: <http://www.probiomasa.gob.ar/es/biomasa.php>) se entiende por biomasa al conjunto de materia orgánica renovable de origen vegetal, animal o procedente de la transformación natural o artificial de la misma. Como fuente de energía, la biomasa presenta una enorme versatilidad, permitiendo obtener mediante diferentes procedimientos tanto combustibles sólidos, como líquidos o gaseosos. Cualquier tipo de biomasa proviene de la reacción de la fotosíntesis vegetal, que sintetiza sustancias orgánicas a partir del CO₂ del aire y de otras sustancias simples, aprovechando la energía del sol.

Dentro de la biomasa de origen vegetal, la lignocelulósica es la más abundante y económica disponible. En particular, aquella residual, ya sea agrícola, forestal o industrial se presenta como una opción económicamente interesante en cuanto a que aportaría un valor adicional a un desecho productivo. En este sentido, las cáscaras de maní que representan el 23 % del volumen total cosechado de esta legumbre, resultarían una fuente de energía de fácil disposición.

Para la industria maderera este residuo constituye un verdadero inconveniente por el extraordinario volumen que ocupa, considerando su baja densidad (0,10 kg/dm³), y los problemas asociados al acopio en silos derivados del peligro de autoignición en base a sus características fisicoquímicas.

Para el aprovechamiento de este residuo se plantea el empleo de procesos termoquímicos, particularmente la pirólisis del mismo. Este proceso consiste en un rápido calentamiento de las cáscaras, en ausencia de aire u oxígeno, a una temperatura elevada, conocida como temperatura de pirólisis, manteniendo la misma por un tiempo definido para producir gases no condensables, carbón y líquidos. Este producto líquido (bio-oil) puede variar sus características en función de las condiciones de operación (Basu, 2013). Hasta el momento, son pocos los estudios realizados sobre la pirólisis de la cáscara de maní y los productos que a partir de ella se generan. En este sentido, se destacan antecedentes tales como el estudio de los bio-oils obtenidos a partir de restos de aceituna, aserrín de pino y cáscaras de maní y girasol, reportados por Amar, Volpe, Nievas y Moyano (2011) quienes concluyen que el líquido con mejores propiedades para su posible utilización como combustible es el del maní.

Este líquido pirolítico, usualmente de color marrón oscuro, posee una composición química diferente a la de los aceites derivados del petróleo, es una mezcla multicomponente que presenta moléculas de diferentes

tamaños resultantes de la depolimerización y fragmentación de la celulosa, hemicelulosa y lignina. Uno de sus componentes principales es agua, pero presenta también hidroxialdehídos, hidroxicetonas, azúcares, ácidos carboxílicos y fenólicos. Sin embargo, la principal diferencia entre el bio-oil y los derivados del petróleo radica en la alta concentración de compuestos oxigenados que resultan en una menor densidad energética y en una menor estabilidad (Czernik & Bridgwater, 2004).

Si bien existen reportes del empleo de este bio-oil como combustible para motores diésel (Chiaramontia *et al.*, 2003), turbinas y calderas (Bridgwater, 2007), su composición debe ajustarse por procesos fisicoquímicos y/o catalíticos que permitan controlarla. En este sentido, el empleo de materiales sólidos que catalicen procesos químicos tendientes al ajuste de la composición de este bio-líquido, es una alternativa ambiental y económicamente interesante a los efectos de mejorar la tecnología puramente térmica, ya que el espectro en la distribución de productos sería más reducido. A estos fines, las zeolitas (aluminosilicatos cristalinos con poros, canales y cavidades de tamaño y forma bien definidos) se presentan como catalizadores ideales gracias a sus propiedades de selectividad de forma y elevada resistencia a la desactivación. Estos materiales han sido y siguen siendo utilizados como catalizadores en numerosos procesos tecnológicos (Aho *et al.*, 2008; Iliopoulou *et al.* 2012) y para este proceso en particular se permitiría alcanzar mayor selectividad hacia ciertos productos (Lerici, Renzini, Sedran, Pierella, 2013).

Las zeolitas son empleadas en la industria petroquímica en procesos de cracking catalítico y podrían catalizar la ruptura de algunas moléculas que integran los vapores producidos durante la pirólisis térmica, en un proceso integrado. De esta manera, parte del oxígeno sería eliminado como CO₂ en los gases producidos (Bridgwater, 2010).

Además, varias de las moléculas que com-

ponen este líquido pirolítico, son de interés económico para la industria química, puesto que son consideradas como moléculas plataforma a partir de las cuales por diversos tratamientos fisicoquímicos pueden obtener productos de elevado valor agregado y de gran demanda internacional.

Por otro lado, del proceso pirolítico se obtiene en proporciones variables, de acuerdo a las condiciones de operación, un producto sólido denominado bio-carbón. En base a sus características se plantea como un material capaz de ser empleado luego de algunas modificaciones como carbón activado. Los carbones activados son empleados como adsorbentes para la remoción de contaminantes orgánicos, entre otras aplicaciones, por su elevada porosidad y extensa área superficial (Georgin, Dotto, Mazutti & Foletto, 2016).

Finalmente, el producto gaseoso, si bien es pobre en poder calorífico por su composición, podría ser empleado para calefacción o secado por las elevadas temperaturas con las que sale del reactor pirolítico.

De este modo, el proceso térmico de pirólisis catalítica se presenta como una alternativa integrada para dotar a un desecho productivo de un valor económico. La adecuada selección de las condiciones operativas y de catalizadores selectivos, permiten obtener en proporciones deseadas rendimientos y composiciones de las diferentes líneas de productos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Biomasa

Se trabajó con cáscaras de maní provistas por la empresa Lorenzatti, Ruetsch y Cía., Ticino, Córdoba, Argentina. Teniendo en cuenta que el maní es un fruto subterráneo, y con el objeto de eliminar partículas de suelo y minerales que las cáscaras pudiesen tener físicamente adheridas, se procedió a su lavado con agua. Este procedimiento es un paso fundamental dado que disminuye el

efecto depresor que sobre el rendimiento de bio-oil producen los metales (Oudenhoven, Westerhof, Aldenkamp, Brillman & Kersten, 2013), y evita el posterior envenenamiento del catalizador durante la reacción.

Luego del lavado se secaron en estufa a 105 °C hasta peso constante. El secado es importante debido a que disminuye el contenido de agua, ácidos y ésteres en el bio-oil, al tiempo que genera un aumento en el rendimiento de productos químicos de interés como levoglucosan y furanos (Dobele, Urbanovich, Volpert, Kampars & Samulis, 2007). El tamaño de partícula influye en la velocidad de calentamiento de la biomasa; para lograr altas velocidades, es necesario tamaños de partícula menores a 2-3mm para reducir los problemas asociados a la difusión de calor en el sólido; y es la velocidad de calentamiento de partícula generalmente el paso limitante de la velocidad (Bridgwater, 2012) motivo por el cual las cáscaras se molieron hasta obtener partículas de diámetro menor a 3,35 mm (ASTM E – 11/95).

De acuerdo a datos publicados (Guverich Messina, Bonelli & Cukierman, 2015), la cáscara de maní posee 30,9% de lignina, 54,6% de celulosa y 14,5% de hemicelulosa. El análisis proximal revela un contenido de humedad del 6,5%, compuestos volátiles 68,8%, ceniza 5,5%, carbono fijo 19,2%. Por su parte, el análisis elemental (en base a peso seco y libre de cenizas) indica carbono

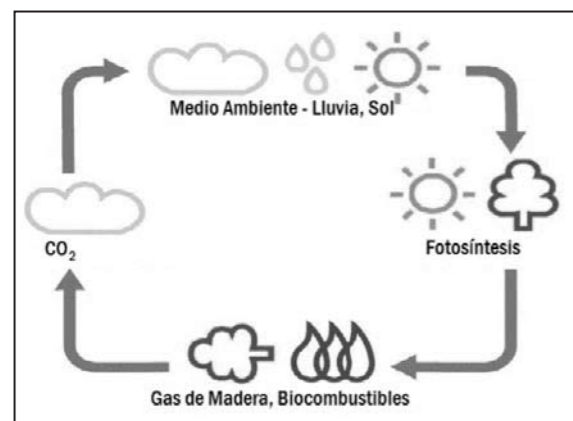


Figura 1. Ciclo simplificado de Carbono de la biomasa (Braier, Esper, Corinaldesi (s.f.)).

49,6% p/p, hidrógeno 6,5% p/p, nitrógeno 1,8% p/p, oxígeno 42,1% p/p.

Materiales catalíticos

Para este estudio se evaluaron como catalizadores materiales sólidos microporosos cristalinos del tipo zeolitas ZSM-5 sintetizadas en el Centro de Investigación y Tecnología Química (CITEQ) por el método hidrotérmico, siguiendo el procedimiento descrito por Pierella et al (2008). Para obtener la forma protónica de estos aluminosilicatos, se desorbió la forma amónica en una corriente de N₂ (10 ml/min) desde temperatura ambiente hasta 500 °C a temperatura programada (10 °C/min) y se mantuvieron a esta temperatura durante 8 h. Finalmente, se calcinaron a 500 °C durante 10 h.

A fines de evaluar el efecto de la incorporación de metales de transición sobre la matriz zeolítica se prepararon muestras modificadas con cobalto y otras con cuplas metálicas cobalto-níquel y cobalto-hierro incorporando un 2 (cobalto) y un 1 (níquel o hierro) %p/p por el método de impregnación por vía húmeda a partir de la forma NH₄-zeolita. Para el caso de Co-ZSM-5 se utilizó una solución acuosa de cloruro de cobalto (II) hexahidratado, a 80°C en evaporador rotatorio al vacío hasta sequedad. En el caso de las cuplas metálicas, a partir de la forma Co-zeolita, se hizo una segunda impregnación con soluciones acuosas de cloruro de níquel (II) hexahidratado o sulfato de hierro (II) heptahidratado, en las mismas condiciones antes descritas. Finalmente las muestras fueron secadas a 110 °C, desorbidas a 500 °C en corriente de N₂ y luego calcinadas en atmósfera oxidante por 10 h a la misma temperatura.

Caracterización fisicoquímica de los materiales

Para determinar algunas de las características de las cáscaras de maní empleadas en el presente estudio se evaluó el comportamiento térmico del material median-

te un análisis termogravimétrico. Para ello se utilizó una termobalanza modelo TGA/SDTA851e/SF/1100°C Mettler Toledo. El material de referencia fue α-alúmina (α-Al₂O₃) en polvo marca Shimadzu. La muestra se corrió en atmósfera inerte, utilizando un flujo de nitrógeno de 75 ml/min, comenzando a temperatura ambiente, con una rampa de 20 °C/min hasta los 600 °C.

Por su parte, los materiales zeolíticos fueron caracterizados a través de Difracción de Rayos X (XRD) de polvo en un difractor Philips PW 3020 empleando radiación CuKα de longitud de onda 0,15418 nm. Los datos de difracción se recogieron entre 2θ= 5-60°, a intervalos de 0,1° y velocidad de 2° por min. La determinación del área superficial se realizó por el método BET en un equipo Pulse Chemisorb de Micromeritics 2700 con absorción de N₂ a 77 K.

Pirólisis térmica y catalítica

Los experimentos se realizaron en un reactor tubular de lecho fijo de vidrio de 29 cm de largo y 2,5 cm de diámetro, inmerso en un horno eléctrico con controlador de temperatura (Figura 2). Para garantizar la temperatura de reacción se colocó una termocupla en el centro geométrico del horno, lugar donde se ubicó el material a tratar. Se utilizó una trampa de líquidos conectada a la salida del reactor, sumergida en un baño salino a -15°C para coleccionar los vapores condensables generados durante la pirólisis y el craqueo catalítico inmediato posterior. Los gases se recolectaron en una trampa para productos no condensables.

Se usó como lecho para todas las reacciones 7g de cuarzo, de tamaño de partícula 1-2,5 mm, mezclado con el catalizador. Sobre el mismo se colocó 1g de cáscaras molidas en una canasta de vidrio de base porosa.

La muestra se colocó en el horno una vez alcanzada la temperatura de reacción para minimizar reacciones secundarias de polimerización y condensación, que disminuyen el rendimiento en bio-oil (García, Bertero,

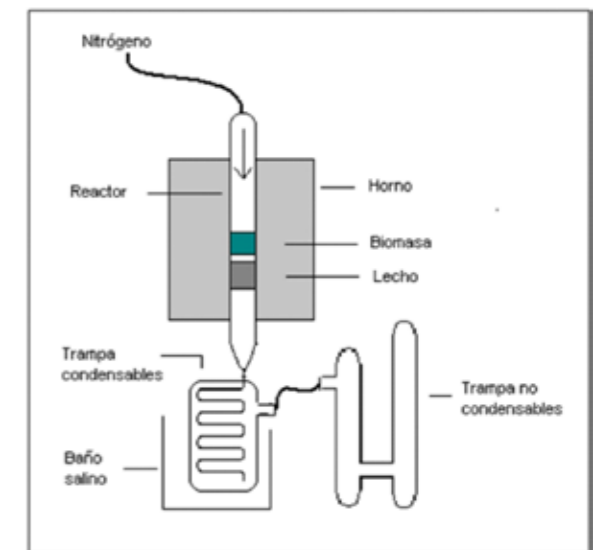


Figura 2. Esquema del sistema de reacción.

Falco & Sedran, 2015). Las experiencias se desarrollaron durante 20 min, bajo atmósfera inerte, con N₂ como gas portador, con un flujo de 64 ml/min.

El análisis de los productos generados en este proceso fue realizado en un Cromatógrafo Perkin Elmer Clarus 500 con detector FID y una columna capilar ZB-1. La identificación de los compuestos se realizó por CG-MS y la utilización de patrones, en un cromatógrafo Shimadzu QP 5050 GC-17 A.

La canasta se pesó antes y después de la reacción, permitiendo la cuantificación del producto sólido (carbón), por diferencia de pesada. La cantidad de producto gaseoso se calculó por diferencia entre producto sólido y líquido y la biomasa inicial (1g). Las siguientes ecuaciones se usaron para calcular la conversión y los rendimientos de los productos:

$$\text{Bio-oil (\% p/p)} = \frac{(W \text{ bio-oil})}{(W \text{ biomasa})} * 100$$

$$\text{Carbón (\% p/p)} = \frac{(W \text{ carbón})}{(W \text{ biomasa})} * 100$$

$$\text{Gas (\% p/p)} = 100 \% - \text{bio-oil (\% p/p)} - \text{carbón (\% p/p)}$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De la caracterización fisicoquímica de las zeolitas modificadas, se corroboró la elevada cristalinidad y estructura, característica

de este tipo de materiales. En función de los resultados de XRD se confirmó que tanto los tratamientos químicos, como térmicos a los que fue sometida la matriz ZSM-5, no alteraron sus propiedades estructurales. Tampoco se observó la presencia de especies óxidos de los metales incorporados, lo cual sería un indicio de una elevada dispersión de los mismos (esta técnica no detecta cristales < 4nm) o de su ubicación como contraión.

Los análisis de TGA y DTG de las cáscaras de maní arrojaron como resultado tres zonas de descomposición de las cáscaras de maní que, de acuerdo a lo reportado por Raveendran, Ganesh y Khilar(1996), podrían asignarse: al contenido de humedad del material (en el caso del 3% de pérdida de peso inicial que se obtuvo hasta los 100°C); a la descomposición de la celulosa y lignina (aproximadamente 50% de pérdida de masa entre 230-360 °C) y a la descomposición de la lignina del material de partida (pérdida del 97% de la masa total a 530°C). En base a estos resultados, se optó por una temperatura de trabajo para el proceso pirolítico de 500 °C, coincidente con lo reportado por Guverich Messina y colaboradores (2015), que obtuvieron un mayor rendimiento de productos líquidos al trabajar a esta temperatura.

En la Figura 3 se presentan los rendimientos obtenidos hacia las tres líneas de productos pirolíticos operando en condiciones puramente térmicas (sin catalizador) y catalizadas (CoHZSM-5, HZSM-5, CoNiHZSM-5 y CoFeHZSM-5).

Figura 3. Rendimientos a líneas de productos pirolíticos.

Al comparar las reacciones térmica, con las catalizadas no se observan grandes variaciones en los rendimientos a las distintas líneas de productos, sin embargo se observa un leve incremento en el rendimiento a gases en detrimento del bio-oil. Este resul-

tado es consecuencia de un mayor craqueo de los productos condensables en la corrida catalítica, aumentando por consiguiente la producción de gas.

Por otra parte, cuando se analiza la composición química de los bio-oils obtenidos de las diferentes reacciones evaluadas se detecta la presencia de cumeno, xilenos, tolueno, trimetilbenceno, 5-hidroximetilfurfural, entre otros, cuando la pirólisis fue catalizada, no encontrándose en el caso de las reacciones térmicas. Todos estos productos son de gran interés para la industria química por ser conocidos como moléculas plataforma para diversos procesos industriales. Al comparar el empleo de las diferentes zeolitas modificadas se encontró que únicamente con la cupla Cobalto-Hierro (CoFeHZSM-5) fue posible obtener acetovanillona (Apocynin) que tiene aplicaciones médicas para el control de la hipertensión, entre otras. Por otra parte, en el caso de la cobalto-níquel (CoNiHZSM-5) se obtuvo dimetilestireno.

CONCLUSIONES

Se presentan en este trabajo resultados del tratamiento pirolítico de las cáscaras de maní para la obtención de productos de interés para la industria química. Se compararon los resultados obtenidos del proceso de pirólisis puramente térmica y aquellos obtenidos al incorporar una etapa de craqueo catalítico de los vapores producto de la pirólisis térmica de biomasa lignocelulósica sobre zeolitas ZSM-5, tanto en forma protónica como impregnadas con cobalto y cobalto-níquel cobalto-hierro. Los resultados obtenidos marcaron una leve reducción en el rendimiento a bio-oil para el caso de las reacciones catalizadas con respecto a las térmicas. Sin embargo, la composición química del producto líquido de las reacciones catalizadas presentó compuestos de interés, inexistentes en las reacciones térmicas.

BIBLIOGRAFÍA CITADA

Aho, A., Kumar, N., Eranen, K., Salmi, T., Hupa,

M., Murzin, D. Yu. (2008). Catalytic pyrolysis of woody biomass in a fluidized bed reactor: Influence of the zeolite structure. *Fuel*, 87, 2493-2501.

Amar, P. A., Volpe, M. A., Nievas, M. L., y Moyano L., (2011). Pirólisis de biomasa para obtener biocombustibles". *Actas del XVII Congreso Argentina de Catálisis*, Salta.

Basu, P. (2013). Pyrolysis. En: P. Basu (Ed.), *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction* (pp. 147–176). 2a. ed. Londres, Inglaterra: Elsevier Inc. Recuperado de: <http://doi.org/10.1016/B978-0-12-396488-5.00005-8>.

Braier, G., Esper, N., Corinaldesi, L. (s.f.) Estudio de tendencias y perspectivas del sector forestal en América Latina al año 2020. Informe nacional complementario Argentina, Descargado de <http://www.fao.org/docrep/006/J2053S/j2053s07.htm> Bridgwater, A.V. (2007). The production of biofuels and renewable chemicals by fast pyrolysis of biomass. *Int. J. of Global Energy Issues*, 27 (2), 160 – 203.

Bridgwater, A. V. (2010) Fast Pyrolysis of Biomass for Energy and Fuels. En Mark Crocker. (Ed.), *Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals* (pp.146-191). Cambridge, Inglaterra: Royal Society of Chemistry. doi:10.1039/9781849732260-00146.

Bridgwater, A.V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and bioenergy*, 38, 68-94.

Chiaramontia, D., Boninia, M., Fratinia, E., Tondib, G., Gartnerc, K., Bridgwatere, A. V., Grimme, H. P., Soldainif, I., Websterg, A., Bagliolini P. (2003) Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines—Part 2: tests in diesel engines. *Biomass and Bioenergy*, 25, 101 – 111.

Czernik, S., Bridgwater, A. V.(2004). Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. *Energy & Fuels*, 18 (2), 590-598.

Dobele, G., Urbanovich, I., Volpert, A., Kampars, V., Samulis, E. (2007). Fast pyrolysis of Wood for bio-oil. *BioResources*, 2(4), 699-706.

Gallopin, G. (2003) Sostenibilidad y Desarrollo Sostenible: Un enfoque sistémico. Descargado de https://repositorio.cepal.org/bitstream/handle/11362/5763/1/S033120_es.pdf

García, J.R., Bertero, M., Falco, M., Sedran, U.

(2015). Catalytic cracking of bio-oils improved by the formation of mesopores by means of Y zeolite desilication. *Applied Catalysis A: General*, 503, 1–8.

Georgin, J., Dotto, G. L., Mazutti, M. A., Foletto, E. L. (2016) Preparation of activated carbon from peanut shell by conventional pyrolysis and microwave irradiation-pyrolysis to remove organic dyes from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 266–275.

Guverich Messina, L. I., Bonelli, P. R., Cukierman, A. L. (2015). Copyrolysis of peanut shells and cassava starch mixtures. Effect of the components proportions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 113, 508–517

Iliopoulou, E. F., Stefanidisa, S. D., Kalogiannisa, K. G., Delimitisa, A., Lappasa, A. A., Triantafyllidis, K. S. (2012). Catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors using transition metal-modified ZSM-5 zeolite. *Applied Catalysis B: Environmental*, 127, 281-290.

Lerici, L., Renzini, M., Sedran, U., Pierella, L., (2013). Tertiary Recycling of Low-Density Polyethylene by Catalytic Cracking over ZSM-11 and BETA Zeolites Modified with Zn²⁺: Stability Study. *Energy Fuels*, 27, 2202-2208.

Lomas Esteban, J. M., Urbano Rodríguez, C., Merino Torrens, J. M., Camarero Estela, L. M. (2001). Valorización de la Biomasa en el País Vasco. Bilbao, España: Ente Vasco de la Energía.

Oudenhoven, S.R.G, Westerhof, R.J.M., Aldenkamp, N., Brillman, D.W.F., Kersten, S.R.A., (2013). Demineralization of wood using wood-derived acid: Towards a selective pyrolysis process for fuel and chemicals production. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 103, 112-118.

Pierella, L., Saux, C., Bertorello, H., Bercoff, P., Botta, P., Rivas J. (2008) Occluded cobalt species over ZSM-5 matrix: Design, preparation, characterization and magnetic behavior. *Materials Research Bulletin*, 43 (8–9), 2026-2035.

Raveendran, K., Ganesh, A., Khilar, K. C. (1996). Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. *Fuel*, 75 (8), 987-998.

World Commission on Environment and Development (WCED), 1987. *Our Common Future*; Oxford. Oxford University Press.