



**Universidad
de La Laguna**

Trabajo de Fin de Grado

**“Gasificación de Biomasa usando
catalizadores de Níquel soportados “**

Isabella Bejarano Rengifo

Tutoras:

Karina Elvira Rodríguez Espinoza

Judith Rodríguez Díaz

Curso académico 2021-2022

AGRADECIMIENTOS

Intentaré resumir en unas líneas la gratitud que siento a todas las personas que han estado presentes durante esa etapa, haciendo posible que hoy deje de ser un sueño para pasar a ser una realidad.

En estos cuatro años tuve la suerte de conocer a personas maravillosas con las cuales pude compartir muy buenos momentos y quiero agradecerles todo lo que me brindaron.

Me gustaría dar las gracias a mis tutoras Karina Elvira Rodríguez Espinoza y Judith Rodríguez Díaz, que a pesar de las dificultades encontradas en este año académico siempre estuvieron apoyándome.

Agradecer enormemente a todos aquellos profesores que se han esforzado por nuestra educación, que han dado un valor añadido a sus clases. Gracias a ellos por esta gran experiencia que es la Universidad.

A mis amigos que han estado para ayudarme a desconectar y disfrutar, por los momentos inolvidables que hemos pasado juntos. Siempre los recordaré con mucho cariño.

A mi familia se lo debo todo, en ellos he tenido el apoyo continuo e imprescindible para poder llevar a cabo este trabajo. A mi madre y mi abuela, por su amor y su paciencia, quienes han estado a mi lado en cada momento de mi vida y ha sido el apoyo necesario cuando todo parece complicarse. A mi padre, por su amor, su esfuerzo y sacrificio para darme lo mejor durante toda mi vida, a pesar de estar lejos de casa estos años no han impedido sentir ese amor y apoyo que siempre he recibido. A mi hermano por sus momentos de risas que hemos pasado.

¡A Todos, Millones de Gracias!

RESUMEN

El consumo energético mundial aumenta cada vez más, debido al aumento de la población, lo que implica un mayor uso de combustibles fósiles, originando una disminución de las reservas mundiales que dan lugar a la búsqueda de nuevas alternativas energéticas.

La biomasa se caracteriza por ser un recurso renovable que puede ser utilizado para generar energía eléctrica y producir biocarburantes. Existen varios métodos para convertir biomasa en biocombustibles, entre ellos tenemos los procesos químicos, bioquímicos y termoquímicos. Dentro de los procesos termoquímicos cabe destacar la combustión, pirólisis y gasificación. Tanto la pirólisis como la gasificación son tecnologías en desarrollo utilizadas en el aprovechamiento energético de residuos, actualmente se estudia la gasificación catalítica, donde se emplea un catalizador para mejorar este proceso.

Este trabajo de fin de grado se centra en la búsqueda actual de nuevos métodos de producción de energía asequibles y respetuosos con la naturaleza, teniendo como objetivo sintetizar y estudiar catalizadores que pueden contribuir a mejorar los procesos térmicos de conversión de biomasa en energía. Se realiza una valorización energética de una especie invasora encontrada en Canarias, mediante un proceso de gasificación catalítica.

En primer lugar, se preparan tres catalizadores utilizando Pumita como soporte, incorporándose un metal (Ni) a diferentes concentraciones, posteriormente, se analiza la composición y estructura de cada uno de los catalizadores preparados por medio de diferentes técnicas de caracterización.

Finalmente, se realizan estudios de gasificación catalítica de la biomasa en presencia de un catalizador, para comprobar la eficiencia que presenta el catalizador frente al uso de la biomasa sin catalizador, obteniendo mejores resultados al incorporar el catalizador en el proceso de gasificación.

SUMMARY

Global energy consumption is increasing due to population growth, which implies a greater use of fossil fuels, leading to a decrease in global reserves and the search for new energy alternatives.

Biomass is a renewable resource that can be used to generate electricity and produce biofuels. There are several methods to convert biomass into biofuels, including chemical, biochemical, and thermochemical processes. Thermochemical processes include combustion, pyrolysis, and gasification. Both pyrolysis and gasification are developing technologies used in the energetic use of waste, and catalytic gasification is currently being studied, where a catalyst is used to improve this process.

This final degree work focuses on the current search for new methods of energy production that are accessible and respectful with nature, with the aim of synthesizing and studying catalysts that can contribute to improving thermal processes for converting biomass into energy. An energetic valorization of an invasive species found in the Canary Islands is carried out by means of a catalytic gasification process.

First, three catalysts are prepared using Pumice as support, incorporating a metal (Ni) at different concentrations, then, the composition and structure of each of the prepared catalysts are analyzed by means of different characterization techniques.

Finally, studies of catalytic gasification of biomass in the presence of a catalyst are carried out to verify the efficiency of the catalyst compared to the use of biomass without catalyst, obtaining better results when the catalyst is incorporated in the gasification process.

LISTA DE ABREVIATURAS

BET: Brunauer, Emmett y Teller

BJH: Barret, Joyner y Halenda

DSC: Calorimetría diferencial de barrido (del inglés, *Differential Scanning Calorimetry*)

DTG: Termogravimetría derivada (del inglés, *Derivate Thermogravimetry*)

DTG_{máx}: Máximo valor en la curva DTG (expresado en % min⁻¹)

ICTAC: Confederación Internacional de Análisis Térmico y Calorimetría (del inglés, International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry)

m/z: Relación masa/carga

MS: Espectrometría de masas

S_{BET}: Superficie BET

T_{DTG máx}: Temperatura a la cual se alcanza el máximo valor en las curvas DTG (temperatura de pico, en °C)

TGA: Análisis termogravimétrico (del inglés, *Thermogravimetry Analysis*)

u.m.a.: Unidad de masa atómica

XRD: Difracción de rayos X (del inglés, *X-Ray Diffraction*).

XRF: Fluorescencia de rayos X

AGRADECIMIENTOS.....	2
RESUMEN.....	3
SUMMARY	4
LISTA DE ABREVIATURAS	5
INDICE DE FIGURAS	8
INDICE DE TABLAS.....	8
INDICE DE GRAFICAS	9
CAPÍTULO I	10
1. INTRODUCCIÓN.....	11
1.1. Problemática energética.....	11
1.2. Problemática de gestión de residuos.....	13
1.3. Energías renovables	14
1.4. Biomasa	15
1.4.1. Tipos de Biomasa	16
1.4.2. Clasificación de los procesos de conversión	17
1.4.2.1. Procesos Bioquímicos:	18
1.4.2.2. Procesos Termoquímicos:.....	18
1.5. Catálisis	23
1.5.1. Características de los catalizadores heterogéneos	25
1.5.2. Etapas de una reacción catalítica heterogénea.....	26
1.6. Residuos forestales	27
1.6.1. Rabo de gato (Pennisetum setaceum)	29
1.7. Objetivos.....	30

CAPÍTULO II.....	31
2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	32
2.1. Preparación de catalizadores	33
2.1.1. Método de impregnación	33
2.1.2. Descripción experimental	34
2.2. Técnicas de caracterización	34
2.2.1. Espectroscopia de infrarrojos	35
2.2.2. Fisisorción de nitrógeno	36
2.2.3. Fluorescencia de Rayos X (XRF)	37
2.2.4. Difracción de Rayos X (DRX)	37
2.2.5. Análisis térmico TGA-DTG-MS	38
2.3. Procesos termoquímicos para valorización energética	40
2.3.1. Análisis TGA-DTG de los catalizadores.	40
2.3.2. Análisis TGA - MS del proceso de gasificación	40
2.3.3. Análisis termogravimétrico - Espectrometría de masas (TGA-MS).	41
CAPÍTULO III	43
3. RESULTADOS Y DISCUSION.....	44
3.1. Caracterización de los Catalizadores	44
3.1.1. Espectroscopia de Infrarrojos (FITR).....	44
3.1.2. Fisisorción de nitrógeno	45
3.1.3. Espectroscopia de fluorescencia de Rayos X (XRF).....	46
3.1.4. Difracción de Rayos X (DRX)	48
3.1.5. Análisis térmico TGA-DTG	49
3.2. Gasificación catalítica de la Biomasa	50
3.2.1. Análisis TGA - MS del proceso de gasificación	50
3.2.2. Análisis termogravimétrico - Espectrometría de masas (TGA-MS).	54
4.CONCLUSIONES.....	57
Referencias	59

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 <i>Suministro mundial de energía por combustibles</i>	11
Figura 2 <i>Demanda eléctrica del 2019</i>	12
Figura 3 <i>Rutas de conversión energética de la biomasa</i>	17
Figura 4 <i>Etapas del proceso de gasificación de residuos</i>	21
Figura 5 <i>Representación de las reacciones</i>	23
Figura 6 <i>Etapas de catálisis heterogénea</i>	26
Figura 7 <i>Biopolímeros que componen la biomasa lignocelulósica</i>	28
Figura 8 <i>Rabo de gato</i>	29
Figura 9 <i>Proceso experimental</i>	32
Figura 10 <i>Disoluciones</i>	33
Figura 11 <i>Clasificación IUPAC de isothermas de adsorción (el intervalo típico se indica en los tipos II y IV mediante el área sombreada).</i>	36
Figura 12 <i>Equipos de análisis</i>	39

INDICE DE TABLAS

Tabla 1 <i>Tipos básicos de biomasa</i>	16
Tabla 2 <i>Principales características de los procesos térmicos</i>	19
Tabla 3 <i>Tipos de pirólisis</i>	23
Tabla 4 <i>Residuos forestales</i>	27
Tabla 5 <i>Características fisicoquímicas de la biomasa</i>	33
Tabla 6 <i>Técnicas de caracterización</i>	35
Tabla 7 <i>Condiciones de análisis para la pirólisis.</i>	40
Tabla 8 <i>Condiciones de análisis para la 1ª etapa de gasificación</i>	41
Tabla 9 <i>Condiciones de análisis para la 2ª etapa de gasificación</i>	41
Tabla 10 <i>Compuestos analizados y relación de masa /carga seleccionada.</i>	41
Tabla 11 <i>Propiedades textuales</i>	46
Tabla 12 <i>Composición de los catalizadores</i>	47
Tabla 13 <i>Picos de óxido de níquel</i>	49
Tabla 14 <i>Rangos de temperatura (°C) y pérdida de masa (%) del proceso de pirólisis.</i> ..	52
Tabla 15 <i>Reacciones durante el proceso de gasificación</i>	53

INDICE DE GRAFICAS

Gráfico 1 <i>Etapa de calcinación</i>	34
Gráfico 2 <i>Representación de espectro FITR</i>	44
Gráfico 3 <i>Isoterma de adsorción – desorción de N₂</i>	46
Gráfico 4 <i>Difractograma de rayos X</i>	48
Gráfico 5 <i>Curvas TG-DTG de los catalizadores</i>	49
Gráfico 6 <i>Curvas TG-DTG de la biomasa y el catalizador</i>	51
Gráfico 7 <i>Curvas de la 2^a etapa</i>	53
Gráfico 8 <i>Rabo de gato (RG)</i>	55
Gráfico 9 <i>Rabo de gato + Pumita (Rg+P)</i>	56
Gráfico 10 <i>Rabo de gato+ 5% Ni/Pumita (Rg+5%Ni/P)</i>	56

CAPÍTULO I

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Problemática energética

El mundo se encuentra en una difícil situación energética debido a que cada vez existe una mayor demanda de energía, las principales fuentes tienen recursos limitados y su uso representa repercusiones ambientales indeseables.

La energía es de una gran importancia para el crecimiento, el desarrollo y el progreso de un país, tanto así que se ha tornado en imprescindible, dando lugar a que la economía depende de su disponibilidad y acceso.

Se ha pasado de una era donde se contaba con la disposición de combustibles abundantes y baratos, a otra de combustibles escasos y costosos; donde el sistema energético actual está basado en los combustibles fósiles y el ritmo de consumo es tan alto, que se consume en un año lo que la naturaleza tarda un millón de años en producir. Por lo que el agotamiento de las reservas existentes es una realidad, además del impacto negativo que genera su uso al medio ambiente.

Una de las publicaciones de referencia del sector energético detalla las tendencias energéticas que tiene el consumo de energía primaria. Se puede destacar que el consumo cayó en América del Norte, Europa y el crecimiento fue inferior al promedio en América del Sur y Central (Energy, 2020).

Actualmente, muchos países han desarrollado estrategias energéticas como se puede observar en la *Figura 1*. Los combustibles fósiles representan un 81% en el suministro total de energía primaria, las fuentes de energía renovables son el 14% (de las cuales la contribución de la biomasa es de alrededor del 70%) y por último se tiene que la energía nuclear representa el 5% (Popp József, 2021).

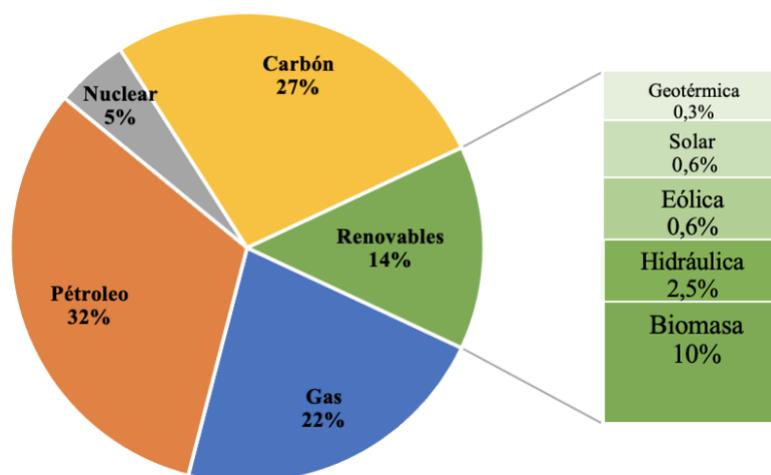


Figura 1 Suministro mundial de energía por combustibles

En Europa se registró un consumo máximo energético en el año 2006, de los cuales se puede destacar que los combustibles fósiles siguen siendo los más utilizados debido a las necesidades de la población, teniendo un consumo del 77% en petróleo, gas y carbón. Por otro lado, se tiene que la energía nuclear representa un 14% y las fuentes de energía renovables aportan un 9% como lo son la energía solar, hidráulica, eólica y la biomasa. Siendo esta última una de las formas más económicas y ecológicas de generar energía eléctrica, (Agencia Europea de Medio Ambiente, 2021).

En el caso de España, el consumo de energía primaria descendió un 1,7% en el año 2015, dando lugar a un desplome del carbón y un descenso de la energía hidroeléctrica. En el resto de las energías se tuvo un aumento, como por ejemplo, el gas que creció un 14,75%, las energías renovables un 7,3%, la energía nuclear 4,4%, y el petróleo un 0,09% (Statistical Review of World Energy, 2020).

En el año 2019, las Islas Canarias obtuvieron un crecimiento del 0,4% con respecto al año anterior, sobre la producción de energía eléctrica. En la *Figura 2* se puede observar que la utilización de combustibles fósiles se ha reducido un 6,2 %, ya que todas las tecnologías no renovables, excepto los ciclos combinados, han producido menos durante el 2019. Por el contrario, las energías renovables ha sido un 56,3 % superior a la cantidad generada en el 2018, alcanzando el máximo histórico de producción renovable anual (españa, 2020).

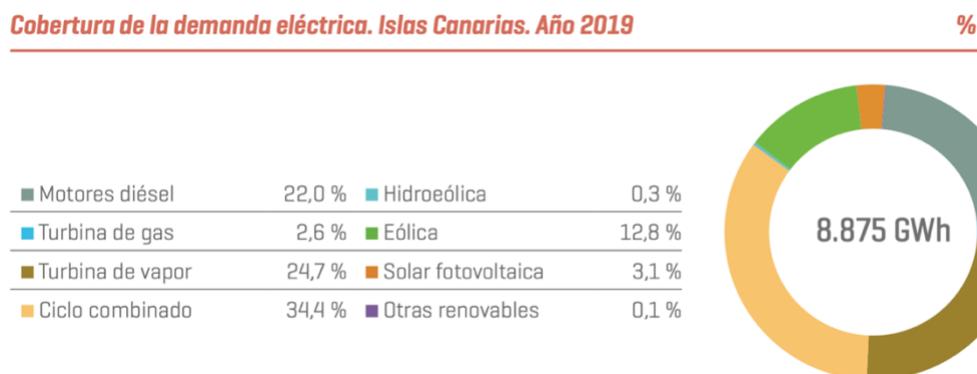


Figura 2 *Demanda eléctrica del 2019*

La demanda de electricidad descendió en Canarias en el mes de enero del 2021, aproximadamente un 13,1%, inferior a la registrada en el mismo mes del año anterior. Si se tienen en cuenta los efectos del calendario y las temperaturas, la cifra cayó un 13%, según los datos de Red Eléctrica de España (REE).

En cuanto al ciclo combinado en Canarias, con un 44,3% del total, fue la primera fuente de generación eléctrica de enero. Las renovables y tecnologías libres de emisiones representaron el 15,2% de la producción (El Día, 2021).

En la actualidad, el incremento de la demanda y consumo de energía, y las dificultades que existen para satisfacer esta con las fuentes de energía disponibles, están prefigurando un escenario de crisis energética global. El mundo se enfrenta a un

suministro energético a futuro donde habrá que dar respuesta a dos requerimientos fundamentales:

- Satisfacer la creciente demanda de energía con suministros estables y seguros.
- Hacerlo de forma medioambientalmente aceptable, en particular equilibrando la concentración del dióxido de carbono (CO₂) en la atmósfera.

Por otro lado, los países de la UE también han asumido objetivos nacionales vinculantes para incrementar desde la actualidad hasta 2030 el porcentaje de energías renovables que consumen, según lo dispuesto en la Directiva sobre fuentes de energía renovables. Los objetivos clave para 2030 son:

- Al menos un 40% de reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero (con respecto a 1990).
- Al menos un 32% de cuota de energías renovables.
- Al menos un 32,5% de mejora de la eficacia energética.

La generación de energía es una de las actividades que mayor contaminación produce y mayores impactos ambientales genera. A este aspecto, las energías renovables permiten el aprovechamiento de los recursos locales suministrando energía a menores costos ambientales, que proporcionan unos recursos limpios con un impacto limitado y siempre reversible.

1.2. Problemática de gestión de residuos

Desde sus inicios la especie humana ha explotado los diversos recursos que la naturaleza ha puesto a su alcance. La huella que sus actividades dejaron en la naturaleza fue muy superficial.

Posteriormente, el abandono de la vida nómada dio origen a la agricultura y a la domesticación de las primeras especies animales y vegetales. El hombre descubrió que podía modificar su entorno en provecho propio y alcanzar unas cotas de bienestar desconocidas. Desde entonces se experimentaron grandes avances, donde la tecnología hizo posible una explotación intensiva de los recursos de la naturaleza, dando lugar a problemas en la recogida de los residuos en los incipientes núcleos urbanos, que tuvo un impacto terrible en la población. Todavía se tiene que un 51% de los residuos municipales gestionados en España se destinan a vertedero, lo que supone una pérdida de recursos que podrían haberse recirculado en la economía, (Observatorio de la economía circular, 2018).

La mayoría de los residuos son generados por acciones de los seres humanos y en este sentido conforme va creciendo la población mundial, más crece la cantidad de desechos. Por ello, es importante conocer el impacto que desencadena este hecho para crear conciencia en el cuidado del medioambiente ya que una mala gestión de residuos genera problemas como los que se detallan a continuación:

- Gases tóxicos: contaminan el aire y a su vez generan niebla tóxica o *smog*, efecto invernadero, daños en la capa de ozono e incluso lluvia ácida.

- Acumulación de residuos y basura en mares, lagos, ríos: estos producen contaminación en el agua e impacto sobre las especies que habitan en ellos.
- Escasez de recursos naturales: la no reutilización de ciertas materias primas genera un mayor consumo de recursos naturales, y a partir de allí un gran problema para cubrir las necesidades de la población.

Por consiguiente, es necesario reconocer que el cambio climático es producto de la contaminación, así como también algunos de los problemas de salud que se presentan son debidos a una mala calidad del aire, por lo cual es tan importante el uso de las energías renovables, ya que son el presente y el futuro, debido a que contribuyen con el cuidado de nuestro planeta, gracias a que son recursos limpios e inagotables y que no afectan negativamente a nuestro entorno.

1.3. Energías renovables

Históricamente se debe tener en cuenta que hasta el siglo XIX la base energética era la madera, después vino el carbón y luego el petróleo. Ahora, además se busca sobre todo energía eléctrica, para lo cual existen múltiples vías ecológicamente aceptables (energías renovables) o inaceptables, y económicamente viables o inviables.

Las energías renovables son fuentes de energía limpias, inagotables y crecientemente competitivas. Se diferencian de los combustibles fósiles principalmente en su diversidad, abundancia y potencial de aprovechamiento en cualquier parte del planeta, pero sobre todo en que no producen gases de efecto invernadero causantes del cambio climático, ni emisiones contaminantes. Además, sus costes evolucionan a la baja de forma sostenida, mientras que la tendencia general de costes de los combustibles fósiles es la opuesta, al margen de su volatilidad coyuntural. A continuación, se detallan las diferentes energías renovables que existen y que además son una buena opción para la generación de energía.

Energía solar:

Es aquella energía que se obtiene del sol, es decir a través de placas solares se absorbe la radiación solar y se transforma en electricidad que puede ser almacenada o volcada a la red eléctrica. También existe la energía solar termoeléctrica, que es aquella que utiliza la radiación solar para calentar un fluido hasta que genere vapor y accione una turbina que genera electricidad.

Energía eólica:

Es la energía que se obtiene del viento, es decir se tiene un aerogenerador que transforma la energía cinética de las corrientes de aire en energía eléctrica. El proceso de extracción se realiza gracias al rotor que transforma la energía cinética en energía mecánica, y al generador, que transforma la energía mecánica en eléctrica.

Energía hidroeléctrica:

La energía hidroeléctrica o hidráulica es otra de las energías alternativas más conocidas, esta energía es generada aprovechando la energía del agua en movimiento,

como por ejemplo el agua que proviene normalmente de colinas y montañas, crean arroyos y ríos que desembocan en el océano, por lo cual el agua situada en un embalse y retenida mediante la presa accede a una turbina por medio de tuberías forzadas de alta presión en las que el agua adquiere una gran velocidad que se transforma en energía.

Energía geotérmica:

Es la energía alternativa que nace en el corazón de la tierra, la energía geotérmica es aquella que aprovecha las altas temperaturas de yacimientos bajo la superficie terrestre (normalmente volcánicos) para la generación de energía a través del calor, pues suelen encontrarse a 100 o 150 grados centígrados.

Energía de la Biomasa:

Esta energía es una alternativa de las formas más económicas y ecológicas de generar energía eléctrica en una central térmica. La energía de la biomasa se puede obtener por la combustión de residuos orgánicos de origen animal y/o vegetal. Los productos biodegradables, como por ejemplo serrín, cortezas y residuos forestales, se pueden prensar y transformar en un combustible que prenda el fuego a modo de yesca, siendo sustituible el carbón por este producto y, a gran escala, pudiendo ser utilizado para producción de energía de forma renovable.

La biomasa es una de las energías más importantes entre las energías renovables, ya que logra afrontar dos problemas al mismo tiempo, la generación de energía renovable y la eliminación de los problemas de gestión de residuos lográndose una economía circular, por lo cual en el siguiente apartado se hablará de forma más amplia, especificando sus características y clasificación.

1.4. Biomasa

La biomasa es el conjunto de la materia orgánica, de origen vegetal o animal, y los materiales que proceden de su transformación natural o artificial. La Directiva 2009/28/CE relativa al fomento del uso de la energía procedente de fuentes renovables, define la biomasa como “la fracción biodegradable de los productos, desechos y residuos de origen biológico procedentes de actividades agrarias, de la silvicultura y de las industrias conexas, incluidas la pesca y la acuicultura, así como la fracción biodegradable de los residuos industriales y municipales”.

Dentro de la clasificación de donde proviene la biomasa se tienen elementos que pueden ser de uso directo (cultivos bioenergéticos, cereales, fauna) o indirecto (residuos). En enfoque general nos orientamos fundamentalmente a las biomásas utilizables para la obtención de energía. Concretando más, esta biomasa estará compuesta fundamentalmente por vegetación y por residuos forestales.

La vegetación de uso directo es la forestal en todas sus variantes, la agrícola (cultivos bioenergéticos y otros) y la marina (algas). Por otra parte, los residuos constituyen una parte fundamental de biomasa y estos pueden ser forestales, agrícolas, ganaderos, acuícolas y los del sector urbanos. En la *Tabla 1* se resumen los tipos básicos de biomasa (Calvo, 2013).

Tabla 1 *Tipos básicos de biomasa*

Vegetación	Forestal, Agrícola, Marina	
Residuos	Agrícolas	<ul style="list-style-type: none"> - Residuos de cultivos de cereal - Residuos de cultivos leñosos - Residuos de industrias agrícolas
	Forestales	<ul style="list-style-type: none"> - Restos de corta - Restos de preparación de pies maderables - Restos de labores silvícolas - Restos de las industrias forestales
	Ganaderos	<ul style="list-style-type: none"> - Excretas, estiércol, purines - Residuos de las industrias ganaderas
	Urbanos	<ul style="list-style-type: none"> - Fracción orgánica de los residuos urbanos - Lodos de depuradora
	Acuícolas	<ul style="list-style-type: none"> - Residuos de las explotaciones piscícolas - Residuos de las industrias de transformación
Fauna	Terrestre, de aguas continentales y Marina	

Los principales combustibles obtenidos a partir de la biomasa son leñas, astillas, pellets, huesos de aceituna y cáscaras de frutos. La leña de madera cortada y troceada, lista para utilizarse en los aparatos domésticos de combustión como estufas o chimeneas, es el producto menos elaborado de los cinco, y tradicionalmente se han empleado en viviendas unifamiliares (Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía, 2018).

1.4.1. Tipos de Biomasa

Existen diferentes tipos de biomasa, según su composición, su origen y su estado, principalmente este trabajo se centra en la biomasa para la obtención de energía.

Biomasa natural:

Es la que se produce en ecosistemas naturales, sin la intervención del hombre. Sin embargo, la explotación intensa de este recurso no es compatible con las políticas de protección y preservación del medio ambiente, aunque sea la principal fuente energética en algunos países. Fundamentalmente, se trata de residuos forestales: residuos de limpieza de bosques y restos de plantas, leñas, ramas, frondosas y coníferas.

Biomasa residual:

Es la generada por las actividades humanas. Básicamente, es todo tipo de materia orgánica no reciclable y que en muchas ocasiones es difícil de eliminar, por ejemplo: los residuos sólidos urbanos y los residuos agrícolas, estos últimos son

todo el excedente que no es usado en el consumo o uso humano y que supone su utilización como recurso de energía. Pueden ser usados como combustibles en plantas de proceso eléctrico o ser transformados en biocombustibles.

Cultivos energéticos:

Son cultivos creados y dedicados exclusivamente a generar plantas de producción de energía eléctrica o biocombustibles sin fines alimenticios. Se diferencian de los agrícolas al punto de producir mucha más cantidad de biomasa y su sobrevivencia a sequías, enfermedades, capacidad de rebote, precocidad de crecimiento y adaptación a terrenos circunstanciales. Pueden ser cultivos tradicionales como semillas oleaginosas, cereales y caña de azúcar, (Lean Manufacturing, s.f.).

Biomasa lignocelulósica:

Es la biomasa vegetal que está constituida fundamentalmente por celulosa hemicelulosa y lignina. Es el material orgánico más abundante de la tierra, su fuente son los cultivos agrícolas, los bosques, los residuos entre otros.

Para el aprovechamiento energético de la biomasa existen diferentes procesos de transformación que se describen en el siguiente apartado.

1.4.2. Clasificación de los procesos de conversión

Las tecnologías de conversión para la utilización de la biomasa pueden ser divididas en dos procesos: termoquímicos y procesos bioquímicos como se muestra en la *Figura 3*.

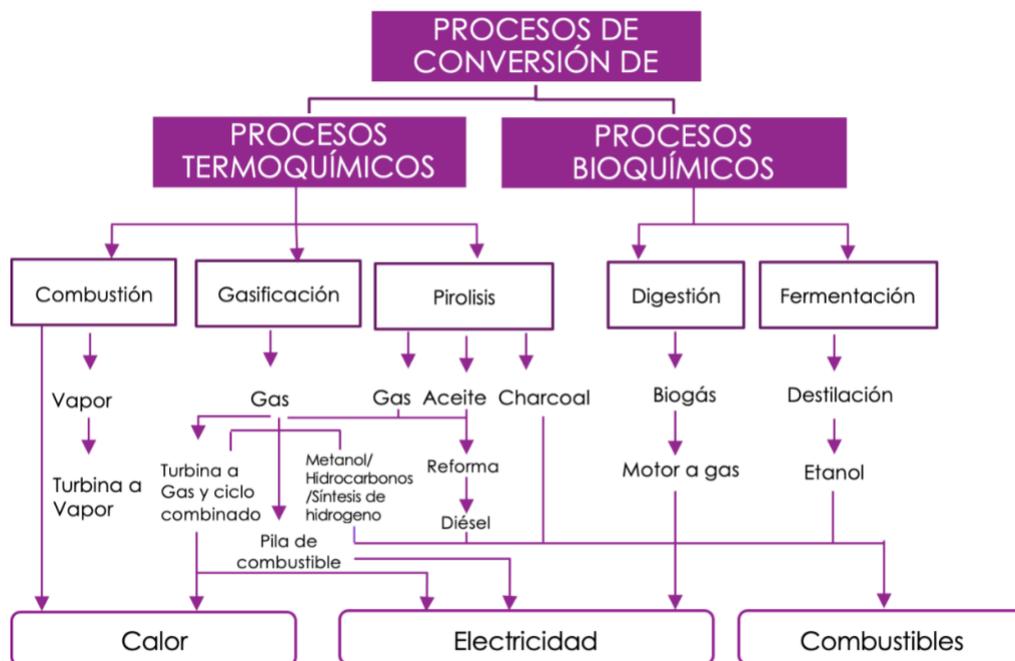


Figura 3 *Rutas de conversión energética de la biomasa*
(La Red Iberoamericana de Energía, 2015)

En la *Figura 3* se puede concluir que la biomasa puede ser convertida en tres productos principales, dos relacionados con generación de energía o calor, y el otro con la obtención de combustibles, donde se obtienen una variedad de combustibles a partir de residuos de biomasa incluyendo combustibles líquidos y gaseosos.

Los recursos para la obtención de estos biocombustibles provienen de una amplia variedad de biomásas, como residuos forestales y agrícolas, residuos de procesos industriales, desechos de madera y residuos sólidos urbanos.

1.4.2.1. Procesos Bioquímicos:

Los procesos bioquímicos de transformación de la biomasa en energía son aquellos que se llevan a cabo mediante diversos tipos de microorganismos, ya sean contenidos en la biomasa original o bien ya sea añadidos durante el proceso. Estos microorganismos producen la degradación de las moléculas complejas constituyentes de la biomasa a compuestos más simples, de alta densidad energética, (Jarabo, 2014).

Existen dos vías diferentes:

- Digestión anaeróbica

La digestión anaeróbica es un proceso biológico complejo y degradativo en el cual se tiene un proceso de fermentación bacteriana en ausencia de oxígeno donde se genera una mezcla de gases, principalmente metano y dióxido de carbono, conocida como biogás, y también una suspensión acuosa o lodo que contiene los compuestos no degradados y los minerales. El biogás puede utilizarse como combustible, mientras que el efluente (lodo) se puede utilizar para la fertilización de suelos. Utilizando el proceso de digestión anaeróbica es posible convertir gran cantidad de residuos, como efluentes de la industria alimentaria y fermentativa. (La Red Iberoamericana de Energía, 2015)

- Fermentación

El proceso requiere una atmósfera sin oxígeno, y en el cual se produce la fermentación de los hidratos de carbono (azúcares y almidón) procedentes de la biomasa vegetal para obtener bioalcoholes. Estos alcoholes se pueden utilizar como combustibles para motores de explosión, ya sea directamente o mezclados con gasolina, (Consorci Forestal de Catalunya, 2006).

1.4.2.2. Procesos Termoquímicos:

Los procesos termoquímicos de conversión de la biomasa en energía o combustibles son aquellos en que se encuentran implicadas reacciones químicas irreversibles, a altas temperaturas y en condiciones variables de oxidación. Los métodos disponibles en la actualidad no generan un producto único, sino que dan mezclas de combustibles sólidos, líquidos y gaseosos, que también poseen un elevado valor energético. Dentro de estos procesos se pueden diferenciar la combustión, la gasificación y la pirólisis. Estos procesos serán abordados en apartados posteriores.

En la *Tabla 2* se presentan las principales diferencias entre ellos, como el tipo de atmósfera con la que se trabaja, así como en la temperatura del proceso.

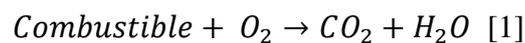
Tabla 2 *Principales características de los procesos térmicos*

Proceso térmico	Atmósfera	Temperatura máxima del proceso
Combustión	Con oxígeno	1000 °C
Gasificación	Pobre en oxígeno	700-800 °C
Pirólisis	Inerte (sin oxígeno)	600 °C

- **Combustión:**

La combustión es el proceso más directo para la conversión de biomasa en energía útil. Este proceso se lleva a cabo mediante el calentamiento de la biomasa con exceso de aire, donde la biomasa al combinarse con el oxígeno produce calor, que puede emplearse en producir vapor para mover una turbina o generar energía eléctrica, o que se puede utilizar en diversos procesos.

En el proceso de combustión ocurre una reacción de oxidación de los componentes de la biomasa a altas temperaturas y en presencia de una cantidad de oxígeno suficiente para producir la oxidación total de los componentes de la biomasa, (García, 2008). Esta oxidación completa de la biomasa produce dióxido de carbono, vapor de agua, cenizas y, principalmente calor por lo que éste se convierte en el único componente energético útil del proceso, (Jarabo, 2014). La reacción química de combustión se expresa en la Ecuación 1.



A continuación, se tienen tres etapas:

1. Evaporación de la humedad

Presente en las muestras de biomasa. Este contenido hídrico no aporta energía al proceso; con lo que es conveniente realizar un tratamiento previo de secado, para que esta fase sea lo menos acuosa posible.

2. Liberación de volátiles

Estos elementos empiezan a eliminarse a partir de los 200 °C. Aproximadamente un 80% de la biomasa se convierte en compuestos volátiles a esta temperatura.

3. Combustión del residuo carbonoso a partir de los 500 °C

A partir de los 500 °C se produce la combustión del residuo carbonoso generándose calor.

El proceso de combustión está afectado por una serie de factores (que suelen depender unos de otros) tales como el porcentaje de oxígeno, la temperatura del

proceso, así como por una serie de características físicas, químicas y térmicas, (Miranda, 2005).

- **Gasificación:**

Se denomina gasificación a un conjunto de reacciones termoquímicas que se producen en un ambiente pobre en oxígeno y que da como resultado la transformación de un sólido en una serie de gases (Syngas o gas de síntesis) y un residuo carbonoso (char), este gas es susceptible de ser utilizados como materia prima en diferentes procesos químicos o en una caldera, en una turbina o en un motor de combustión interna, tras ser debidamente acondicionado.

Es un proceso donde ocurre una transformación termoquímica en la cual un sustrato carbonoso es transformado en un gas combustible de bajo poder calorífico, a través de una serie de reacciones que ocurren a una temperatura determinada en presencia de un agente gasificante (aire, oxígeno y/o vapor de agua).

En la gasificación, a diferencia de la combustión, se presenta un exceso de combustible sólido, lo que provoca una combustión incompleta, aumentando la generación de gases combustibles como el monóxido de carbono (CO), hidrogeno (H_2), trazas de metano (CH_4), (Jorge M Mendoza, 2012).

Se pueden distinguir dos tipos de gasificación:

– Con aire:

Se obtiene un gas pobre con alto contenido en N_2 (gas inerte que por si solo no tiene valor energético). La ventaja de utilizar aire es que las temperaturas del proceso no son muy elevadas (700-800 °C).

– Sin aire:

El proceso se lleva a cabo con oxígeno puro u otro agente gasificante. Se emplea cuando se tiene el objetivo de lograr un syngas con el que se producen productos selectos (como metanol o gasolina).

El proceso de gasificación tiene lugar en tres etapas, tal como indica la *Figura 4*. El agente gasificante es un gas, o mezcla de ellos, que aporta calor para iniciar las reacciones, y oxígeno (Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía, 2007). A continuación, se mencionan las etapas que tiene lugar durante el proceso de gasificación:

1. Secado de la biomasa por evaporación del agua contenida en la misma, y que absorbe el calor sensible para elevar la temperatura, además del necesario para la evaporación del agua (100 °C).
2. Pirólisis (ruptura por calor), en la que se rompen las moléculas grandes dando lugar a otras de cadena más corta que, a la temperatura del reactor, están en fase gaseosa (300-500 °C).
3. Oxidación de la fracción más pesada (carbonosa) de la biomasa al entrar en contacto con el agente gasificante. (600-1000 °C).

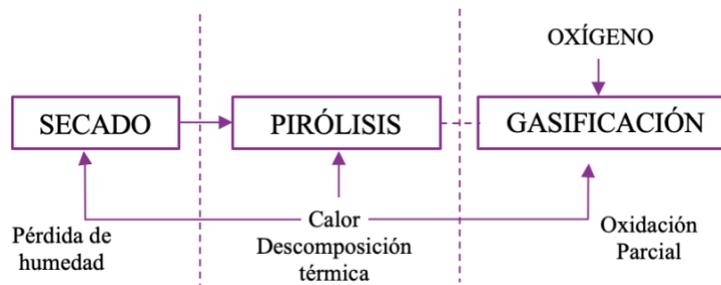


Figura 4 Etapas del proceso de gasificación de residuos

El agente gasificante puede ser tanto aire, oxígeno, vapor de agua o la mezcla de estos. La gasificación con aire produce un gas pobre con un poder calorífico superior entre 4 y 7 MJ/Nm³. Para una gasificación con oxígeno se produce un gas de mejor calidad, con un poder calorífico superior entre 10 y 18 MJ/Nm³, (Velo, 2020).

- **Gasificación catalítica:**

En los últimos años se ha incrementado el estudio de la gasificación de la biomasa empleando catalizadores, debido a las desventajas que se producen cuando se utiliza gasificación de la biomasa sin catalizador, como lo son la formación de productos no deseados (Soto, 2019).

Los catalizadores deben cumplir con una serie de características, para que sean viables en la gasificación de la biomasa. Estas características se estudian en el apartado 1.5.1.

Para la gasificación se pueden utilizar dos maneras de añadir el catalizador:

- Introducir el catalizador directamente con la biomasa en el gasificador, reduciendo la formación de alquitranes e incrementa el reformado de estos compuestos.
- Introducir el catalizador en un reactor secundario después del gasificador, mejorando el rendimiento en productos gaseosos al acelerar reacciones como el reformado de metano.

El empleo de catalizadores en la gasificación permite que el proceso pueda realizarse de forma eficiente a menor temperatura y con reducción de la cantidad de residuos sólidos y líquidos.

- **Pirólisis:**

La pirólisis es una degradación térmica de una sustancia en ausencia de oxígeno, por lo que dichas sustancias se descomponen mediante calor, sin que se produzcan las reacciones de combustión. Los valores de temperaturas con los que se trabajan son inferiores a los de los procesos térmicos anteriores. De esta forma, como resultado del proceso se obtienen tres productos, una mezcla de líquidos correspondiente a los productos condensables, un sólido (residuo carbonoso), y gases, en función de la composición de la biomasa y otras condiciones:

-Fracción gaseosa:

Cuyos componentes básicos son CO, CO₂, H₂, CH₄ y compuestos más volátiles procedentes del cracking de las moléculas orgánicas, conjuntamente con los ya existentes en los residuos.

-Fracción líquida:

Compuesto básicamente por hidrocarburos de cadenas largas como alquitranes, aceites, fenoles, ceras formadas al condensar a temperatura ambiente.

-Fracción sólida:

Compuesto por todos aquellos materiales no combustibles, los cuales o bien no han sido transformados o proceden de una condensación molecular con un alto contenido en carbón, metales pesados y otros componentes inertes de los residuos.

Los residuos líquidos y gaseosos pueden aprovecharse mediante combustión a través de un ciclo de vapor para la producción de energía eléctrica, como combustibles o como materias primas para otros procesos. El residuo sólido puede utilizarse como combustible en instalaciones industriales, por ejemplo, en plantas cementeras, (Miteco, 2019).

En la *Tabla 3* se muestran los tipos de pirólisis en función del tiempo de residencia, la velocidad de calentamiento, la temperatura y los productos de interés obtenidos en cada uno de ellos. Desde el punto de vista operativo, la pirólisis se divide en tres grupos:

-Pirólisis convencional:

Tiene lugar a con una velocidad de calentamiento lenta, alcanzando una temperatura máxima entre 500-600 °C. En estas condiciones, se obtienen tres productos: sólidos, líquidos y gases, en proporciones significativas.

-Pirólisis rápido:

Es el proceso, mediante el cual, el material se calienta rápidamente en ausencia de oxígeno y a temperaturas altas (650 °C). Se utiliza sobre todo para la producción de bio-aceites, ya que los rendimientos en peso de esta fracción son muy superiores a los que se obtienen en la pirólisis convencional.

-Flash pirólisis o pirólisis ultrarrápida:

Cuando la temperatura del proceso es más elevada (1000 °C) y los tiempos de residencias son aún más cortos, en este caso, el mayor rendimiento corresponde a los gases. Los aceites pueden ser usados en turbinas y motores, (Digital, 2013).

Tabla 3 *Tipos de pirolisis*

Proceso	Tiempo de residencia	Velocidad de calentamiento	Temperatura (°C)	Productos
Convencional	5-30 min	Lenta	600	Gas, líquido y biochar
Rápida	0,5-5 s	Muy rápida	650	Bioaceites
Flas (Líquidos)	< 1 s	Rápida	<650	Bioaceites
Flash (gas)	< 1 s	Rápida	<650	Químicos y gas

Para que una reacción química tenga lugar, se debe superar el valor de la energía de activación. Una vez vencida esa barrera, el sistema evolucionará de forma que llegará al estado final de la reacción. La velocidad de reacción podría incrementarse de dos maneras: aumentando la concentración del "complejo activado" o eventualmente disminuyendo la energía de activación. Este último mecanismo, es el que se pone de manifiesto cuando se emplea determinadas sustancias llamadas catalizadores, de las cuales hablaremos a continuación.

1.5. Catálisis

La catálisis es una de las tecnologías más importantes de nuestro mundo, se utiliza ampliamente en industrias para la producción, en tratamiento de residuos y para la eliminación de contaminantes, incluso nuestro cuerpo utiliza constantemente la catálisis en procesos biológicos.

Los catalizadores pueden contribuir de dos maneras en la síntesis de dichos productos, por un lado, mejorando el proceso de producción, y por otro, eliminando o transformando subproductos no deseados o tóxicos. En cuanto a la mejora del proceso, los catalizadores permiten una producción más limpia y respetuosa con el medio ambiente, y a menudo es una opción más económica, ya que se pueden remplazar los reactivos que generen más dificultades con productos no deseados.

“Ostwald (1901) define catalizador como cualquier sustancia que modifica la velocidad de una reacción química sin experimentar cambio alguno en sí misma”

Dichos catalizadores aceleran las reacciones químicas disminuyendo la energía libre de activación, se combinan con los reactivos para producir un estrato de transición de menor energía que el estado de transición de la reacción no catalizada. En la *Figura 5*, se puede observar la representación de estas reacciones y las diferencias que se tienen en reacciones catalíticas y no catalíticas.

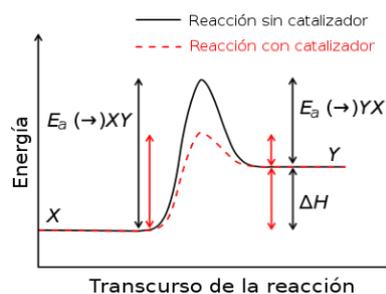


Figura 5 *Representación de las reacciones*

Existen 3 tipos de catálisis, que son las siguientes:

- Catálisis homogénea:

El catalizador y el sistema reactivo forman un sistema homogéneo con una sola fase, sea líquida o gaseosa, pero uno de los inconvenientes de la catálisis homogénea es la dificultad de separar el catalizador del medio reaccionante, lo que representa un mayor costo.

- Catálisis enzimática:

Es necesaria para toda la materia viva y utiliza enzimas como catalizador. Lo más esencial de todos los procesos catalíticos es la fotosíntesis, que se ve en la mayoría de las formas de vida más simples y evolucionadas más tempranas. En estas reacciones bioquímicas su velocidad se incrementa por la acción de las enzimas, que son proteínas formando una dispersión coloidal, (Universitat de Valencia, 2020).

- Catálisis heterogénea:

La catálisis heterogénea, constituye una herramienta esencial para conseguir procesos altamente selectivos debido al efecto que tienen los catalizadores sobre la velocidad de reacción, y sobre los distintos tipos de selectividad. Actualmente, estos catalizadores tienen una gran repercusión económica gracias a sus características de actividad, selectividad y durabilidad favoreciendo su aplicación en condiciones de presión y temperatura variable.

La reacción se produce en una región interracial, para una reacción donde los reactivos están en fase gas o líquida, el catalizador se suele presentar en forma de sólido, (Stavros, 2006).

En la catálisis heterogénea, el catalizador proporciona una superficie en la que se adsorben los reactivos. Los enlaces químicos de los reactivos se debilitan en la superficie catalítica, y se forman nuevos compuestos. Estos compuestos (productos), tienen enlaces más débiles con el catalizador y en consecuencia se liberan.

La separación es más simple y completa del producto, provoca que la catálisis heterogénea sea más atractiva económicamente. Uno de los inconvenientes que presenta los catalizadores heterogéneos es la desactivación, esta puede originarse por sinterizado de la superficie, envenenamiento irreversible provocado por alguna sustancia o ensuciamiento provocado por la deposición de carbón u otras sustancias.

1.5.1. Características de los catalizadores heterogéneos

La interacción química de dos fases distintas, en este caso un gas y un sólido son propios de la catálisis heterogénea, el catalizador a su vez mantiene características exclusivas de su tipo, algunas de estas se mencionan a continuación:

- Soporte o sustrato:

El soporte catalítico es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y permite optimizar sus propiedades catalíticas, este debe ser poroso y tener gran área superficial. Además, el soporte debe tener resistencia mecánica y térmica para soportar las condiciones extremas de reacción. En general los soportes se clasifican de la siguiente manera.

1. Soportes inertes como el Óxido de silicio (SiO_2).
2. Soportes con actividad catalítica como las alúminas (Al_2O_3), aluminosilicatos y zeolitas.
3. Soportes con influencia en la actividad catalítica de la fase activa como la Titania (TiO_2).

- Fase activa:

Es la responsable de la actividad catalítica, puede ser un metal (Pt, Ru, Cu, etc.), un óxido ó bien la combinación de varios elementos. Se debe distinguir entre dos tipos de catalizadores, los máscicos y los soportados. Los primeros, están constituidos exclusivamente por fase activa, aun cuando no presenten en ellos sitios activos en cualquier punto de su masa, como por ejemplo las zeolitas. Los soportados mantienen, en su mayoría, un metal como fase activa el cuál se encuentre con interacción directa con el soporte, de esta forma proporciona un área de contacto adecuada para la reacción catalítica

- Promotor:

Es aquella sustancia que incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones, permite mejorar el desempeño de un catalizador en cualquiera de sus propiedades. Existen dos tipos de promotores: texturales, los que contribuyen a dar mayor estabilidad a la fase activa, y electrónicos los que aumentan la actividad.

- Actividad:

Se refiere a la velocidad con la cual se induce a la reacción a seguir hacia el equilibrio químico, y puede definirse como la propiedad de aumentar la velocidad de la reacción.

- Selectividad:

La selectividad de un catalizador está relacionada con el efecto orientador de la reacción en una dirección preferente. Un catalizador es más selectivo mientras mayor concentración de producto deseado se obtenga al total de productos posibles. Valores bajos de selectividad suponen pérdidas elevadas de materia prima.

- Estabilidad química:

Es la capacidad de un catalizador de mantener sus propiedades, en especial la actividad y la selectividad durante un tiempo de uso suficiente para su aplicación. Debe ser resistente al envenenamiento y al cambio de estructura cristalina.

- Regeneración:

Es la capacidad que tiene el catalizador para regenerarse.

1.5.2. Etapas de una reacción catalítica heterogénea

El proceso global de una reacción de catálisis heterogénea procede a través de una serie de etapas representadas en la *Figura 6*.

1. Transferencia de masa (difusión) del o los reactivos del seno del fluido hacia la superficie externa de la partícula de catalizador.
2. Difusión de los reactivos desde la boca del poro a la vecindad de la superficie catalítica.
3. Adsorción de los reactivos sobre la superficie del catalizador.
4. Reacción sobre la superficie catalítica.
5. Desorción de los productos de la superficie.
6. Difusión de los productos desde el interior de los poros hacia la superficie externa.
7. Transferencia de masa de los productos de la superficie externa de la partícula hacia el seno del fluido.

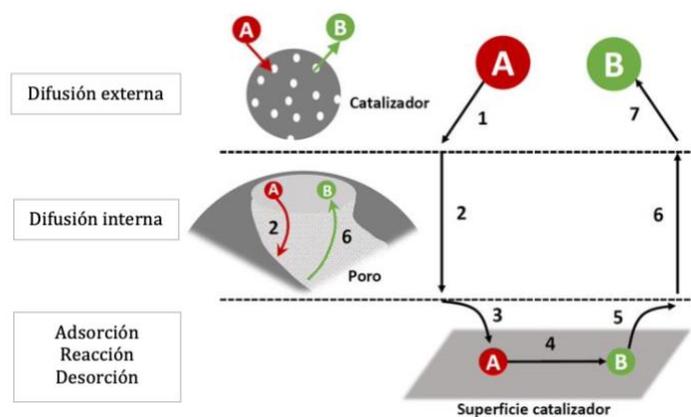


Figura 6 *Etapas de catálisis heterogénea* (serna, 2019)

1.6. Residuos forestales

En la actualidad, se ha incrementado el uso de la biomasa, en particular la derivada de residuos agrícolas, para la producción de combustibles y de otros productos químicos, convirtiéndose en uno de los puntos clave en el desarrollo sostenible, dado que los residuos son renovables en contraste con la materia prima de origen fósil.

La biomasa forestal, está constituida por aquellos residuos procedentes de cualquier tipo de actividad humana, dentro del campo del aprovechamiento de los bosques y labores silvícolas, es decir, todos aquellos que se generan a partir de cultivos de leña o de hierba, y los producidos en el desarrollo de actividades propias de estos sectores.

Es necesario diferenciar la parte de esta biomasa, que es susceptible de ser aprovechada por la industria de transformación de la madera, y la que tiene nulo o escaso valor desde el punto de vista de la fabricación de productos, es decir, la biomasa residual, más conocida como residuos.

En la *Tabla 4*, se representa la generación de biomasa en actividades forestales, que son de las masas forestales, es decir, los que se obtienen tras la realización de podas, claras, clareos y cortas finales de árboles, y que tienen escasa utilidad y bajo o nulo valor para su transformación en otros productos.

Tabla 4 *Residuos forestales* (Agencia Extremeña de la Energía, 2007)

GENERACION DE BIOMASA EN ACTIVIDADES FORESTALES			
Recurso	Proceso regenerador	Residuos	Destino
Residuos forestales	Tratamientos silvícolas (entresacas, clareos, podas)	Pies no maderables, ramas, matorrales	Combustibles
	Cortas de pies maderables	Copas, ramas, rabeón	Combustibles, industrias de la madera
	Podas de cultivos leñosos	Resto de podas, ramas, ramones	Alimentación animal, combustibles fertilizantes

Una de las principales fuentes de hexosas y pentosas es sin duda, la biomasa de tipo lignocelulósico, proveniente principalmente de residuos agrícolas, dado su elevado contenido de celulosa y hemicelulosa.

Este trabajo, se centra en la biomasa lignocelulósica, es decir, la materia seca vegetal, la cual es la materia prima más abundante disponible en la tierra para la producción de biocombustible. Para aprovechar la biomasa es necesario aplicar procesos biológicos y termoquímicos para acceder a sus componentes principales. La biomasa lignocelulósica está compuesta principalmente por tres tipos de biopolímeros, *Figura 7*, dos de carbohidratos (celulosa, hemicelulosa) y uno polímero aromático (lignina), que son sus componentes estructurales y suponen entre el 90-95% del total de la biomasa.

- La celulosa

Está compuesta por subunidades de D-glucosa unidas por un enlace glucosídico β 1-4. La celulosa se compone de piezas con una estructura cristalina y sus capas de celulosa se juntan y forman las llamadas fibrillas de celulosa, de las cuales son en su mayoría independientes y están débilmente unidas a través de enlaces de hidrógeno, (Ortiz, 2014).

- La hemicelulosa

Es una estructura compleja de carbohidratos que consiste en polímeros de diferentes azúcares como xilosa y arabinosa (pentosas), glucosa y galactosa (hexosas) y ácidos de azúcar. El componente dominante de la madera y plantas agrícolas es el xilano. La hemicelulosa tiene un peso molecular más bajo que la celulosa, y con cadenas laterales cortas que constan de diferentes polímeros de azúcares, fáciles de hidrolizar. Además, esta sirve como conexión entre la lignina y las fibras de celulosa.

- La lignina

Es después de la celulosa y la hemicelulosa, uno de los polímeros más abundantes en la naturaleza y está presente en la pared celular. El objetivo principal de la lignina es dar a la planta el soporte estructural, impermeabilidad, y la resistencia contra el ataque microbiano y el estrés oxidativo. Es insoluble en agua y se considera ópticamente inactiva, todo esto hace que la degradación de la lignina sea muy difícil.

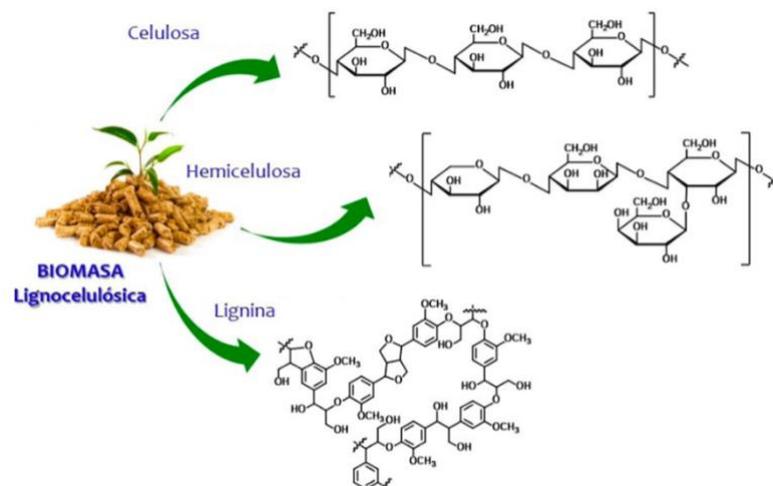


Figura 7 Biopolímeros que componen la biomasa lignocelulósica (Chávez-Sifontes, 2019)

1.6.1. Rabo de gato (*Pennisetum setaceum*)

Es una hierba perenne rizomatosa, alcanza entre 25 y 110 cm de altura, tiene hojas de hasta 30 cm largas. Inflorescencia cilíndrica de unos 10 cm, con numerosas espiguillas sostenidas por conjunto de cerdas plumosas (*Figura 8*). Crece rápido y forma densos y muy longevos matorrales (hasta 20 años). Se reproduce por semillas, que mantienen su capacidad de germinar durante más de seis años.

Este tipo de planta se encuentra en zonas cálidas y secas, suelos pedregosos. Se dispersa en los ambientes alterados y zonas desprovistas de la vegetación (a lo largo de las carreteras, zonas afectadas por los incendios y urbanismo, terrenos de cultivo) (Patapolo trekking, 2021).

En las Islas Canarias se está dando un fenómeno de extensión masiva y silenciosa de esta especie agresiva, de gran capacidad colonizadora, capaz de sobrevivir en multitud de ambientes. Su erradicación constituye un auténtico problema para los gestores de la conservación y la biodiversidad en espacios naturales y territorios de gran diversidad biológica en muchas partes del mundo (Rodríguez, 1998).

El rabo de gato es la planta que mayor impacto está ocasionando en los ecosistemas canarios, produciendo una clara homogeneización y pérdida de biodiversidad en algunos paisajes por debajo de los 1.000 metros sobre el nivel del mar (Ecologistas en acción, 2018).

El 13 de junio del 2014 el Gobierno de Canarias (BOE N° 120) aprueba las directrices técnicas para el manejo, control y eliminación del rabo de gato que se distribuye desde la franja litoral halófila (costas rocosas y acantilados costeros tanto en vertiente norte como sur), hasta las medianías y fondos de barranco sobretodo en la parte baja de las islas. (Canarias, 2014).



Figura 8 *Rabo de gato*
(Patapolo trekking, 2021)

Por todo lo expuesto anteriormente, en este trabajo nos centramos en la valorización energética de esta especie invasora presente en las Islas Canarias, como es el rabo de gato, utilizando procesos termoquímicos como pirólisis y gasificación catalítica, para esto se plantean los objetivos presentados en el siguiente apartado.

1.7. Objetivos

El objetivo general de este trabajo de fin de grado es evaluar la valorización de residuos agrícolas y/o forestales, mediante procesos termoquímicos, desde el punto de vista energético como una alternativa para gestión de residuos en Canarias.

El plan de trabajo desarrollado se enmarca en dos áreas de interés:

1. La síntesis y caracterización por medio de diferentes técnicas de catalizadores de Níquel soportado sobre piedra pómez (pumita), utilizando diferentes porcentajes de impregnación.
2. El análisis del aprovechamiento energético de la biomasa (rabo de gato) cuando se lleva a cabo un proceso de pirólisis y gasificación en presencia de un catalizador (Ni/pumita) y comparar su comportamiento cuando se aplica el mismo proceso sin catalizador o en presencia solo del soporte (pumita).

Se analiza la composición del syngas generado en el proceso térmico, con la finalidad de conocer los beneficios que genera el uso del catalizador.

CAPÍTULO II

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El conocimiento de la composición química de un catalizador no suele ser suficiente para entender su actividad catalítica, es necesario un conocimiento profundo de sus propiedades físicas y químicas, por lo tanto, en este capítulo se explica el proceso de obtención de los catalizadores y las técnicas utilizadas para caracterizarlos, además del procedimiento empleado para analizar su actividad catalítica. En la *Figura 9* se muestra un esquema global del proceso experimental realizado.

Este estudio se llevó a cabo en el Servicio General de Apoyo a la Investigación (SEGAI) y en los laboratorios del departamento de Ingeniería Química de la Universidad de la Laguna.

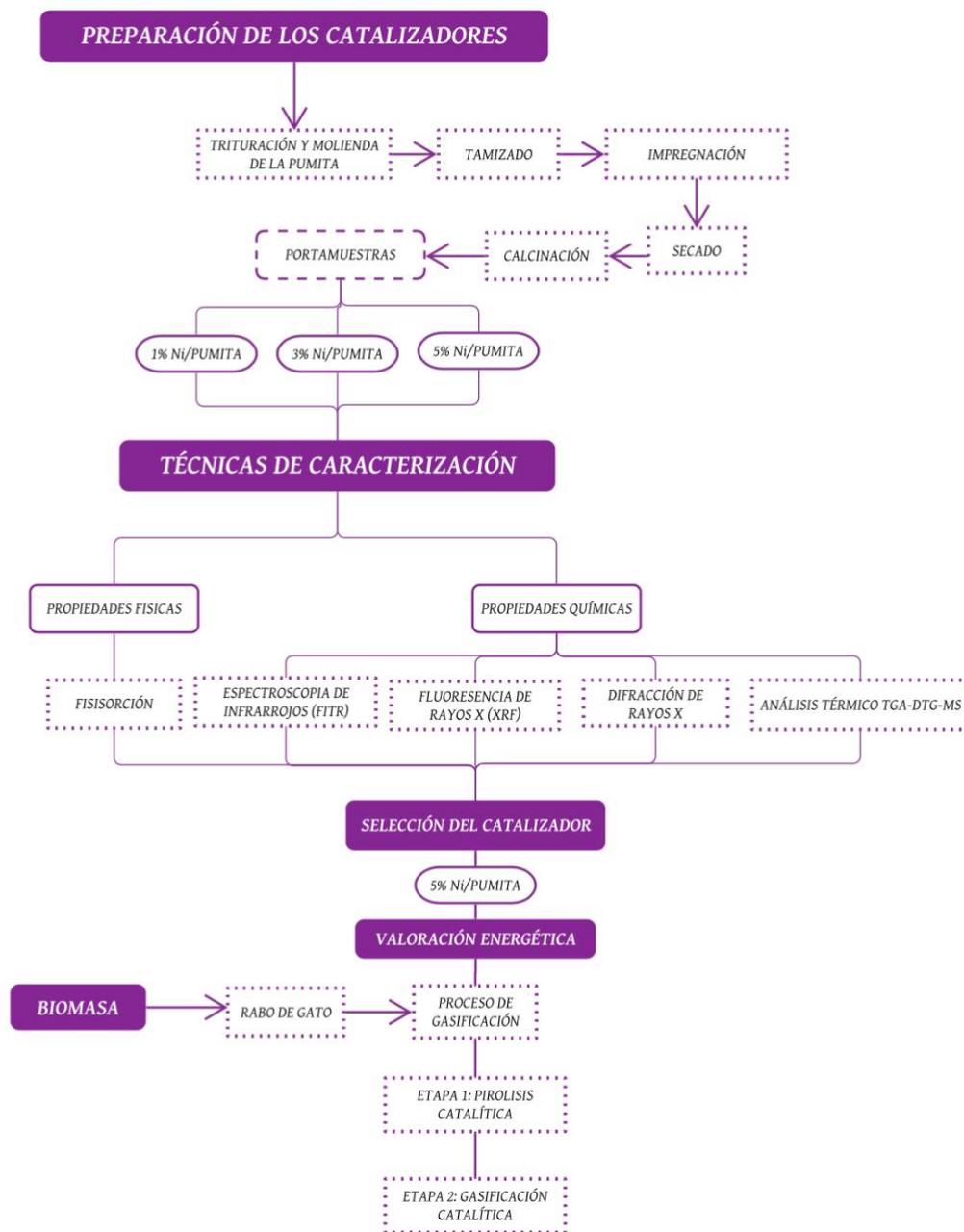


Figura 9 Proceso experimental

Al plantear el aprovechamiento energético de la biomasa (Rabo de gato, Rg) existe una serie de características, propiedades físicas y químicas, que resulta necesario conocer para determinar su viabilidad técnica y económica. En la *Tabla 5* se recogen las principales características fisicoquímicas de la biomasa en estudio obtenidos en trabajos anteriores por el grupo de investigación de Catálisis heterogénea de la Universidad de La Laguna. (Fuentes, 2020).

Tabla 5 Características fisicoquímicas de la biomasa

ANÁLISIS ELEMENTAL										
% en peso						Poder calorífico		Densidad	Relaciones atómicas	
C	H	N	S	Cenizas	O	PCS(MJ/kg)	PCI(MJ/kg)	kg/m ³	O/C	H/C
38,87	5,06	0,62	0,03	15,41	40,01	15,1	13,8	1517,5	0,77	1,56
ANÁLISIS INMEDIATO										
Humedad (%)		Cenizas (%)		Materia volátil (%)		Carbono fijo (%)		Relación MV/CF		
11,79		15,41		72,79		11,80		6,17		

2.1. Preparación de catalizadores

2.1.1. Método de impregnación

El método de impregnación consiste en poner en contacto un cierto volumen de una disolución acuosa, que contiene la cantidad requerida del precursor del metal activo del catalizador, con el soporte sólido. En este método, se agrega la cantidad de solución necesaria para llenar los poros del soporte.

El reactivo para la preparación de los catalizadores es:

- Nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), reactivo analítico (98%), de la marca Labkem.

Como soporte catalítico se ha utilizado la pumita comercial (pumita), comúnmente conocida como piedra pómez, que es una roca volcánica ígnea de baja densidad y muy porosa constituida principalmente de dióxido de silicio (SiO_2).

Los catalizadores fueron preparados por el método de impregnación, se realizaron tres catalizadores metálicos de Níquel (Ni) soportado sobre sílice (SiO_2) a diferentes concentraciones del metal 1%, 3% y 5% (*Figura 10*), e identificándolos como: 1% Ni/Pumita, 3% Ni/Pumita y 5% Ni/Pumita, respectivamente.



Figura 10 Disoluciones

2.1.2. Descripción experimental

1. Se trituró la pumita comercial con ayuda de un mortero y posteriormente fue tamizada, eligiendo un tamaño para el soporte entre 200-400 μm y por último se pesaron 10 g en cada uno de los recipientes.
2. Se prepararon 25 ml de 3 disoluciones acuosas a concentraciones del 1%, 3% y 5% de Níquel (Ni).
3. Se añadieron las disoluciones al recipiente con el soporte a impregnar y se homogenizó el sólido húmedo con una varilla de vidrio. Posteriormente, fue secado en la estufa a una temperatura de 100 °C durante 24 horas. En el punto final de la preparación el sólido adquiere un aspecto pastoso, tornándose a un color verde.
4. Se realizó un tratamiento térmico por medio de una etapa de calcinación de los precursores hidratados, para transformarlo en el óxido final, en las condiciones que se detallan a continuación en el *Grafico 1*.
5. Por último, se pasaron a unos portamuestras para ser caracterizados.

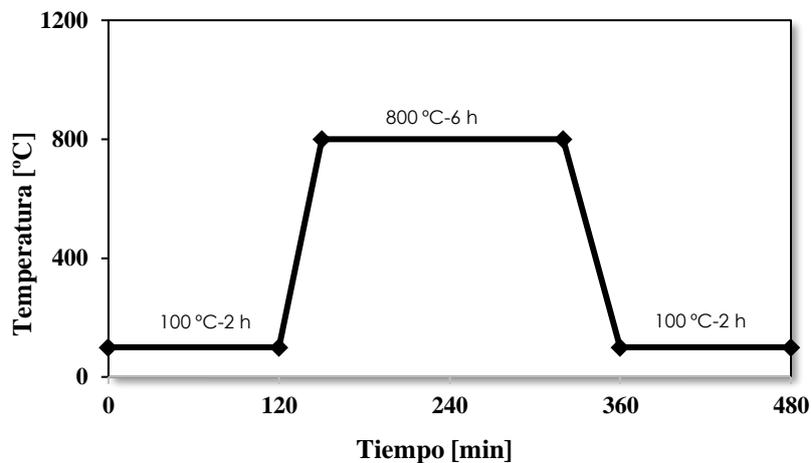


Gráfico 1 Etapa de calcinación

Durante la preparación de un catalizador, el tratamiento térmico tiene como objetivo descomponer el precursor hidratado, previamente secado, de manera que el óxido obtenido posea las características estructurales y texturales deseadas en el catalizador final, que posteriormente se analizarán con las siguientes técnicas.

2.2. Técnicas de caracterización

La caracterización tanto de los catalizadores sintetizados como del soporte utilizado se llevó a cabo mediante el empleo de distintas técnicas (*Tabla 6*), de las cuales se obtienen información acerca de la composición, estructura y textura de estos. A continuación, se describen las técnicas empleadas en el desarrollo de este trabajo.

Tabla 6 *Técnicas de caracterización*

	Técnicas utilizadas	Determina
Textura	- Fisisorción de nitrógeno	- La superficie específica - El volumen y distribución de poros - El tamaño de poros
Estructura	- Análisis termogravimétrico	- Caracterizar las propiedades físicas y químicas
	- Difracción de rayos X	- Estructura cristalina
Composición	- Espectroscopia de infrarrojos	- Identifica sustancias químicas o funcionales.
	- Fluorescencia de Rayos X	- Composición química

2.2.1. Espectroscopia de infrarrojos

La espectroscopia FTIR, es una herramienta para investigar reacciones catalizadas homogéneamente con respecto a la detención de reactivos, intermediarios y productos, así como una herramienta útil para caracterizar catalizadores sólidos.

Se pueden analizar pequeñas cantidades de un material para investigar su composición de biomateriales y muestras biológicas a nivel molecular y también los grupos funcionales, los tipos de unión y las conformaciones moleculares, (Vitalii Serdiuk, 2020).

Fundamento de la espectroscopia de infrarrojo:

Para la obtención de espectros de FTIR de muestras en estado sólido usando un accesorio de reflexión total atenuada (ATR), es necesario asegurar un adecuado contacto de la muestra con el cristal de reflexión de la radiación infrarroja con el propósito de obtener un espectro de calidad, la forma normal de asegurar un buen contacto de la muestra con el cristal es mediante la aplicación de una presión sobre ella utilizando una prensa, la cual empuja y presiona a la muestra hacia el cristal, y mantiene a la muestra en contacto íntimo con el cristal durante el tiempo de la medición.

Condiciones experimentales del método:

Para el análisis de los catalizadores por espectroscopía de infrarrojo se utilizó un espectrómetro infrarrojo de Fourier Agilent Cary 630 (*Figura 12-a*), con un rango espectral de 4000-400 cm^{-1} y una resolución máxima de cm^{-1} . Se realizaron las medidas en modo de reflexión total atenuada (ATR) con cristal de diamante y un detector de tipo DTGS con ventanas de KBr.

2.2.2. Fisisorción de nitrógeno

La adsorción física o fisisorción de gases en sólidos es una de las técnicas más utilizadas para determinar las propiedades texturales de los sólidos porosos, como la superficie específica, distribución de poros, el volumen y el tamaño de poros. Se basa en la interacción que se tiene entre un gas (adsorbato) y el sólido que se quiere caracterizar (adsorbente). La relación a temperatura constante entre la cantidad de gas adsorbido y la presión a la que está en equilibrio se denomina isoterma de adsorción.

Fundamento del método BET:

El modelo Brunauer-Emmet-Teller (BET) se utilizó como modelo matemático para calcular la superficie específica, basándose en el cálculo del número de moléculas de adsorbato (N_2) necesarias para cubrir la pared del sólido con una monocapa. Por otro lado, para el diámetro de poro se calculó mediante el modelo Barret-Joyner-Halenda (B.J.H).

Condiciones experimentales del método:

En la realización de cada ensayo se utilizaron aproximadamente 500 miligramos de catalizador calcinado y también se realizó para la pumita sin tratar, que fueron sometidos a un pretratamiento de desgasificación a vacío durante 16 horas a $250\text{ }^\circ\text{C}$, antes de realizar las medidas de fisisorción de N_2 . A continuación, se introdujo el sólido (en polvo) en el tubo portamuestra y se enfrió a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura del nitrógeno líquido). Luego se introdujo el nitrógeno gas, y el equipo registra el volumen de gas adsorbido frente a la variación de presión. La cantidad de N_2 adsorbido en función de la presión parcial a una temperatura fija, representa la isoterma de adsorción. En la *Figura 11* se muestra una representación esquemática de los seis tipos posibles de isotermas de adsorción que pueden encontrarse según la IUPAC.

El equipo que se usó para obtener las isotermas de adsorción fue el analizador de fisisorción ASAP 2020, Micromeritics (*Figura 12-b*).

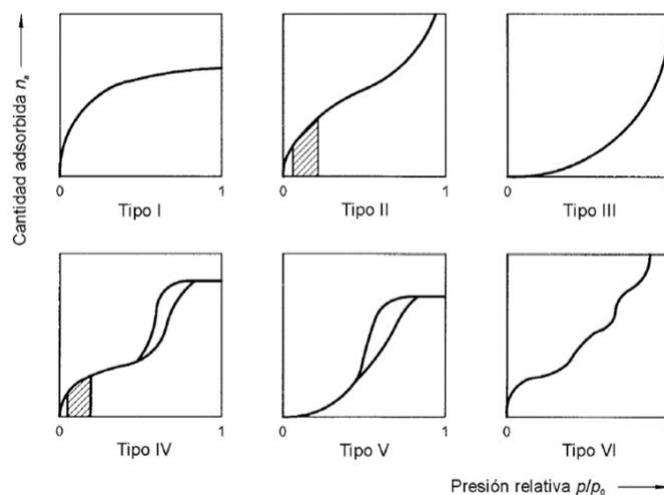


Figura 11 Clasificación IUPAC de isotermas de adsorción (el intervalo típico se indica en los tipos II y IV mediante el área sombreada).

UNE-EN ISO 9277:2009

2.2.3. Fluorescencia de Rayos X (XRF)

La espectroscopia de fluorescencia de rayos X tiene como finalidad el análisis químico elemental, tanto cualitativo como cuantitativo de los elementos comprendidos entre el flúor (F) y el uranio (U) de muestras sólidas y líquidas. Es una técnica que permite la identificación de elementos en una muestra a partir de la lectura de la emisión de rayos X secundarios o fluorescentes.

Fundamento del método de espectroscopia de fluorescencia:

Los rayos X son emitidos desde la muestra luego de que esta haya sido expuesta a la irradiación de rayos X o de una fuente radiactiva. Los rayos X pueden absorberse por el átomo o puede esparcirse a través del material. Si durante este proceso los rayos X primarios tienen suficiente energía los electrones son expulsados de los niveles internos, creando vacancias, estas vacancias se llenan con electrones de los niveles exteriores y en el proceso emite rayos X característicos cuya energía es la diferencia entre los niveles de energía transferidos. Dado que cada elemento tiene niveles de energía característicos, producen rayos X característicos, permitiendo así medir la composición elemental de una muestra sin destruirla.

Condiciones experimentales del método:

Este estudio se realizó mediante el espectrómetro de fluorescencia de rayos X (*Figura 12-c*) por energía dispersiva Bruker S2 Puma.

2.2.4. Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de Rayos X es una herramienta para la determinación de la estructura cristalina, es un método no destructivo para el análisis de diferentes tipos de materiales, como: metales, minerales, polímeros, catalizadores e incluso fluidos, entre otros. Su aplicación fundamental es la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina.

Fundamento del método de difracción de Rayos X:

Esta técnica se basa en el análisis de la radiación difractada por un sólido sobre el que se incide un haz monocromático de rayos X con ángulo variable. La difracción se produce como consecuencia de las interferencias constructivas debidas a la periodicidad cristalina de la muestra. Para cada línea de difracción el ángulo de incidencia está relacionado con el espacio interplanar de la periodicidad cristalina de acuerdo con la Ley de Bragg:

$$n \lambda = 2d \sin \Theta$$

Esta técnica permite conocer además de las fases cristalinas presentes en los catalizadores, los cambios de fase y estructura cristalina que puedan producir en ellos después de someterlos a tratamientos como la calcinación o después de su uso en reacciones catalíticas.

Condiciones experimentales del método:

El equipo que se utilizó fue un difractor Panalytical X'Pert PRO con un detector de tipo PixCel (*Figura 12-d*), se empleó radiación Cu K α 1,2 con una intensidad de 40 mA y un potencial de 45 KV. Los difractogramas se realizaron en el intervalo 2 θ comprendido entre 4 y 80 grados.

2.2.5. Análisis térmico TGA-DTG-MS

La Confederación Internacional de Análisis Térmico y Calorimetría (ICTAC) define análisis térmico como un conjunto de técnicas en las que se estudian una propiedad física o química en función del tiempo, de la temperatura o del flujo de calor, (Lever, 2014).

Estas técnicas estudian el comportamiento térmico de los materiales, es decir, cuando un material es calentado o enfriado, su estructura y su composición química sufren cambios de fusión, cristalización, oxidación, descomposición, y cambio de fase, estas transformaciones se pueden medir y analizar midiendo la variación de distintas propiedades de la materia en función del tiempo, o de la temperatura cuando dicha muestra es sometida a un programa de temperatura controlado. El programa de temperatura puede calentar o enfriar a una determinada velocidad, mantener la temperatura constante, o una combinación de ambas.

Entre las técnicas englobadas dentro del análisis térmico se utilizarán dos técnicas de análisis para la caracterización de biomásas, que se definirán a continuación.

Fundamento de los métodos de análisis:

En este estudio se utiliza una muestra de masa previamente pesada, la cual se introduce a una rampa de calefacción controlada bajo una atmosfera inerte u oxidante; evaluando su proceso de pérdida de masa con respecto a la temperatura. Dichas pérdidas de peso permiten conocer las diferentes etapas en las que ocurre el tratamiento térmico.

Análisis termogravimétrico (TGA)

Es una técnica de análisis térmico que determina la pérdida o ganancia de masa de un material en función de la temperatura o el tiempo al aumentar la temperatura, bajo una atmósfera gaseosa determinada. La curva termogravimétrica (o termograma), representa la variación de la masa en función de la temperatura y/o tiempo. Suministra información sobre la estabilidad térmica y la composición de la muestra original, de los intermedios que puedan formarse durante el análisis y de la composición del residuo que queda al final de este, (Faraldos, 2009).

Como equipo termogravimétrico, se empleó el analizador térmico simultáneo Discovery SDT 650 de TA Instruments (*Figura 12-e*), este incorpora el software TA Instruments TRIOS para la obtención de resultados.

Análisis termogravimétrico acoplado a espectrometría de masas (TGA-MS)

El análisis térmico presenta determinadas limitaciones, por ello, se suele combinar con otras técnicas, para obtener un mayor conocimiento de los mecanismos de degradación de los materiales en estudio. En este caso, se utilizó un análisis termogravimétrico acoplado a la espectrometría de masas (TGA-MS), que es capaz de proporcionar en tiempo real la distribución de productos gaseosos generados en el proceso. La espectrometría de masas (MS) se basa en la obtención de iones, a partir de moléculas orgánicas en fase gaseosa; una vez obtenidos estos iones, se separan de acuerdo con su relación masa carga (m/z).

Estas técnicas permiten estudiar la pérdida de masa que se produce tanto en los catalizadores como en la biomasa, además, proporcionan información de los componentes emitidos durante la pirólisis y gasificación. También, ayuda a determinar los mecanismos de reacción que se dan durante la descomposición térmica de la biomasa.

Condiciones experimentales del método:

Para los análisis TGA-MS, se utilizó un sistema de termogravimetría combinada con espectrometría de masas, que se desarrolló mediante un espectrómetro de masas cuadrupolar con un potencial de ionización de 70 eV, ThermoStar GSD301 T2 de Pfeiffer Vacuum. Ambos equipos están conectados entre sí y la línea de conexión se mantiene a 200 °C, por medio de una manta calefactora, para evitar puntos de condensación.



- (a) *Espectrómetro infrarrojo Fourier Agilent Cary 630*
- (b) *Analizador de fisisorción ASAP 2020*
- (c) *Espectrómetro de fluorescencia de rayos X S2 puma Bruker*
- (d) *Difractómetro Panalytical X'Pert PRO*
- (e) *Analizador térmico simultáneo modelo Discovery SDT650*

Figura 12 Equipos de análisis

2.3. Procesos termoquímicos para valorización energética

Se estudian los procesos termoquímicos de pirólisis en primer lugar para la selección del catalizador y posteriormente se evalúa la posible la valorización energética mediante el proceso de gasificación catalítica, usando las técnicas de análisis térmico TGA - MS descritas en el apartado anterior de técnicas de caracterización.

2.3.1. Análisis TGA-DTG de los catalizadores.

En el análisis termogravimétrico, se registró la pérdida de masa (y su derivada, DTG), en función de la temperatura para estudiar la estabilidad térmica de los catalizadores sintetizados (1% Ni/Pumita, 3% Ni/Pumita y 5% Ni/Pumita) y del soporte catalítico (pumita). Además, se recogieron algunos parámetros como el valor máximo de la curva DTG (DTG_{max}) y su correspondiente temperatura ($T_{DTG_{max}}$).

Para todas las muestras, en el proceso de pirólisis, se siguió el mismo procedimiento y condiciones de análisis detalladas en la *Tabla 7*. Las condiciones de trabajo que se llevaron a cabo para este estudio fueron desde una temperatura ambiente hasta 900 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Se depositó la muestra en un crisol cilíndrico de alúmina, donde se emplearon aproximadamente entre 10-13 mg de muestra, usándose como gas portador nitrógeno con un flujo de 50 mL/min. Se utilizó el analizador térmico simultáneo modelo Discovery SDT650 (*Figura 12-e*).

Tabla 7 Condiciones de análisis para la pirólisis.

Temperatura inicial (°C)	Temperatura ambiente
Temperatura final (°C)	900
Cantidad de muestra (mg)	10-13
Velocidad de calentamiento (°C/min)	10
Atmósfera	Nitrógeno
Caudal de gas (mL/min)	50
Tipo de crisol (portamuestra)	Alúmina

2.3.2. Análisis TGA - MS del proceso de gasificación

La gasificación es el proceso de conversión de la biomasa sólida en un gas combustible que contiene monóxido de carbono e hidrogeno principalmente por medio de un proceso termoquímico. Consta de las siguientes etapas:

Etapa 1:

En esta etapa inicialmente se realiza un secado de la muestra desde la temperatura ambiente hasta 125 °C, posteriormente comienza el proceso de pirólisis con una rampa de calentamiento hasta alcanzar los 900 °C y a una velocidad de 40 °C/min, tal como se detalla en la *Tabla 8*. Se usó una atmósfera inerte, N₂ como gas portador, manteniendo un caudal de flujo constante de 50 mL/min. La cantidad de muestra inicial fue aproximadamente 40 mg, usando un 10% en peso de catalizador con respecto a la biomasa (rabo de gato, Rg), en los casos de gasificación catalítica.

Tabla 8 Condiciones de análisis para la 1ª etapa de gasificación

Temperatura inicial (°C)	Temperatura ambiente
Temperatura final (°C)	900
Velocidad de calentamiento (°C/min)	40
Atmósfera	Nitrógeno
Caudal de gas (mL/min)	50
Tipo de cristal (portamuestra)	Alúmina

Etapa 2:

En la segunda etapa, el carbón obtenido en el proceso de pirólisis es gasificado con aire como agente gasificante, en isoterma a una temperatura de 900 °C durante una hora, como se detalla en la *Tabla 9*.

Tabla 9 Condiciones de análisis para la 2ª etapa de gasificación

Isoterma (°C)	900
Tiempo (min)	60
Atmósfera	Aire
Caudal de gas (mL/min)	50
Tipo de cristal (portamuestra)	Alúmina

2.3.3. Análisis termogravimétrico - Espectrometría de masas (TGA-MS).

La composición de los gases generados en los procesos termoquímicos fue determinada por medio de la espectrometría de masas. En la *Tabla 10* se recogen las moléculas liberadas en el proceso de pirólisis o gasificación; por su relación la relación masa/carga.

Tabla 10 Compuestos analizados y relación de masa /carga seleccionada.

Relación masa/carga	Compuesto
2	H ₂
13, 14, 15, 16	CH ₄
16, 32	O ₂
17, 18	H ₂ O
14, 28	N ₂
14, 30	NO
14, 28, 30, 44	N ₂ O
28	CO
16, 28, 44	CO ₂
26, 27, 28, 29, 30	C ₂ H ₆
25, 26, 27, 28	C ₂ H ₄

Para estudiar la valorización energética de la biomasa empleada en este trabajo de fin de grado se llevó a cabo inicialmente la gasificación del rabo de gato (Rg) y posteriormente se compararon los resultados obtenidos con la gasificación catalítica de dicha biomasa incorporando un 10% en peso del catalizador con respecto al peso de biomasa. Como catalizadores se emplearon el de 5% Ni/Pumita (Rg + 5% Ni/Pumita) y la pumita sin impregnar (Rg + Pumita) obteniendo de esta forma el efecto del metal sobre el proceso de gasificación.

CAPÍTULO III

3. RESULTADOS Y DISCUSION

En el siguiente capítulo se presenta y discuten los resultados obtenidos tanto de los materiales sintetizados a partir de las actividades planteadas en la metodología experimental, así como de la valorización energética de la biomasa por gasificación.

3.1. Caracterización de los Catalizadores

En este apartado se muestran los resultados obtenidos en las diferentes técnicas de caracterización utilizadas para el análisis tanto del soporte (Pumita) como de los catalizadores sintetizados.

3.1.1. Espectroscopia de Infrarrojos (FITR)

La espectroscopia FITR se utilizó para estudiar los diferentes grupos funcionales presentes en las muestras, en el *Gráfico 2* se presentan los espectros de los catalizadores 1%, 3%, 5% Ni/Pumita junto con el espectro de la muestra de pumita.

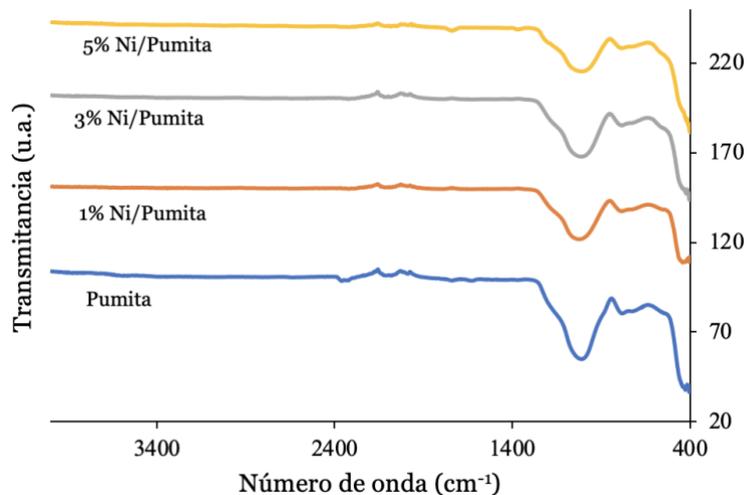


Gráfico 2 Representación de espectro FITR

En el eje X está indicada la intensidad de la radiación infrarroja, en número de onda (cm^{-1}) y en el eje Y se representa la intensidad de radiación infrarroja transmitancia (u.a.). Como se puede observar en el *Grafico 2* el espectro consta de una serie de picos (bandas) de absorción, los cuales se ubican a diferentes posiciones y tienen alturas y anchuras diferentes.

De forma general, un espectro de infrarrojo se divide en dos partes. La primera, entre 400 y 1500 cm^{-1} , la cual se conoce como la región de grupos funcionales, en esta región los picos provienen de vibraciones de enlaces presentes en las moléculas (M. Valadez, 2019).

Se observa la presencia de picos que aparecen en esta región comprendida entre 500 y 1400 cm^{-1} llamada región de huella digital, son generados por varias vibraciones de enlace presentes en la estructura de la molécula.

En todas las muestras se puede observar la banda en 1032 cm^{-1} que corresponde a enlaces de Si-O, la banda ubicada a 915 cm^{-1} atribuida a la vibración del estiramiento del Al-OH, y las bandas de 791 , 755 , 683 y 534 cm^{-1} que surgen de las vibraciones del estiramiento de Al-O-Si, todas estas bandas son características de los aluminosilicatos.

Se observa que la banda más intensa situada a 1032 cm^{-1} sufre un ligero desplazamiento hacia menores frecuencias al aumentar el porcentaje de níquel impregnado en la Pumita, así como una menor intensidad de ese pico principal presente en la Pumita con respecto al de los materiales Ni/Pumita, que puede asociarse a una disminución del número de tetraedros presentes en el material cuanto este es impregnado, debido a la destrucción de estos tetraedros durante el proceso de impregnación.

3.1.2. Fisisorción de nitrógeno

Esta técnica se ha empleado para obtener información acerca de las propiedades texturales de los catalizadores sintetizados (1, 3 y 5% Ni/Pumita) y la pumita sin tratar, entre ellas: la superficie específica y el diámetro de poro. La determinación de la superficie específica de un catalizador es un parámetro muy importante ya que permite conocer cuál es su superficie accesible, es decir, la que va a estar en contacto con los reactivos. La pumita y el catalizador de 1% Ni/Pumita presentaron una alta microporosidad, por lo tanto, sería necesario realizar un estudio más específico para obtener mejores resultados.

En el *Gráfico 3* se representan las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ (77 K), en ellas se representa el volumen adsorbido por el material frente a la presión relativa (P/P_0) para los catalizadores de 3% Ni/Pumita y 5% Ni/Pumita.

Ambas isotermas pueden identificarse del tipo IV, según la clasificación de la IUPAC, este tipo de isotermas es característico de sólidos mesoporosos (Thommes, 2015), donde se produce adsorción en multicapas, que se refleja en una zona central del isoterma ascendente a medida que se absorben más capas sobre la superficie del sólido.

En este tipo de isoterma se tiene que el bucle de histéresis está asociado con la condensación capilar que ocurre en los mesoporos. Estos poros se llenan completamente a presiones relativas elevadas y es lo que determina la meseta presente en las isotermas a presiones relativamente altas (Faraldos, 2009).

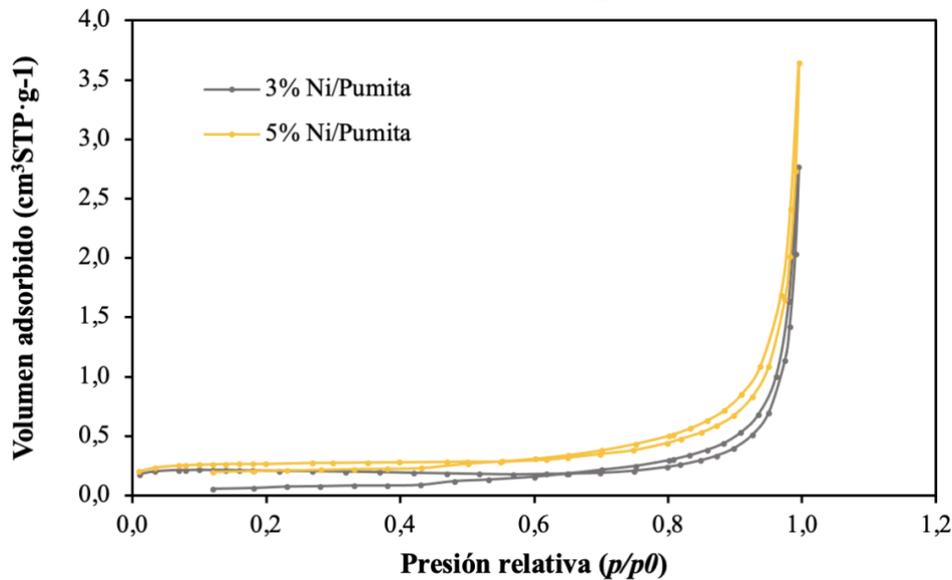


Gráfico 3 Isoterma de adsorción – desorción de N₂ de las muestras (3% - 5% Ni/Pumita)

Los resultados de la superficie BET y el diámetro medio de poro se presentan en la siguiente *Tabla 11*.

Tabla 11 *Propiedades textuales*

Material	SBET [m^2/g] ^(a)	D[nm] ^(b)
Pumita	0,2113	6,5041
1%Ni/Pumita	0,2619	11,194
3%Ni/Pumita	0,6996	10,531
5%Ni/Pumita	0,9208	11,384

(a) Superficie BET determinada por fisisorción de N₂

(b) Diámetro medio de poro.

Se observa que el valor de la superficie BET va aumentando a medida que la concentración de níquel es más alta, obteniéndose la mayor superficie BET para 5%Ni/Pumita. Con respecto a los diámetros promedios de poro puede confirmarse que se trata de materiales mesoporosos, ya que los diámetros obtenidos se encuentran entre el intervalo característico de este tipo de materiales ($2\text{ nm} < D_{\text{poro}} < 50\text{ nm}$).

3.1.3. Espectroscopia de fluorescencia de Rayos X (XRF)

Se identificaron los metales presentes en la composición de cada uno de los catalizadores sintetizados y del soporte, a partir de la lectura de la emisión de rayos X secundarios o fluorescentes que son emitidos desde la muestra luego de que ésta haya sido expuesta a la irradiación de rayos X primarios.

A continuación, en la *Tabla 12* se tiene el análisis de los catalizadores que se han impregnado a diferentes concentraciones de níquel, de esta manera se puede verificar si

el metal se ha incorporado sobre la superficie del soporte y si los catalizadores contienen la concentración real del metal que se les añadió en el momento de la impregnación.

Tabla 12 *Composición de los catalizadores*

Concentración Ni / Pumita					
Metal	Formula	Pumita	1%	3%	5%
14	Si	64.85%	60.76%	54.57%	48.92%
13	Al	11.27%	10.98%	10.33%	9.59%
28	Ni	-	4.42%	14.70%	23.90%
19	K	10.48%	9.5%	7.91%	7.11%
26	Fe	4.41%	3.85%	3.15%	2.70%
20	Ca	3.92%	5.60%	4.85%	3.56%
11	Na	2.43%	2.41%	2.24%	1.92%
17	Cl	0.95%	0.49%	0.42%	0.35%
22	Ti	0.48%	0.42%	0.33%	0.28%
15	P	0.43%	0.39%	0.33%	0.39%
12	Mg	0.39%	0.84%	0.67%	0.77%
25	Mn	0.19%	0.16%	0.13%	0.11%
16	S	-	-	0.12%	0.13%
37	Rb	0.08%	0.09%	0.09%	0.09%
38	Sr	0.06%	0.09%	0.08%	0.07%
40	Zr	0.06%	-	-	-
30	Zn	-	-	-	0.04%
82	Pb	-	-	0.04%	0.04%
39	Y	-	-	0.03%	-

La pumita es un aluminosilicato, por lo que presenta altos porcentajes de aluminio (Al) y silicio (Si), también se observa la presencia de metales alcalinos como Sodio (Na) o Potasio (K) que son característicos de este tipo de materiales ya que se encuentran compensando las cargas de los tetraedros, además de pequeñas cantidades de otro tipo de elementos. Como es de esperar en la pumita no se observa la presencia del metal Níquel a diferencia de los catalizadores sintetizados, lo que corrobora la incorporación del Níquel en la superficie de la pumita.

Los catalizadores sintetizados están compuestos mayoritariamente por elementos de la pumita y deberían de tener la misma concentración que se les ha impregnado de níquel, pero en este estudio se ha detectado que no ocurre lo esperado, ya que los porcentajes obtenidos son bastantes superiores a los que se han utilizado para la impregnación, esto puede ser debido a que esta técnica no es tan exacta como ICP o Absorción Atómica, pero da una idea de la abundancia relativa de cada uno.

El catalizador del 1% contiene un valor de Níquel aproximadamente 4 veces más que el que se ha impregnado, para el catalizador del 3% sucede lo mismo, se tiene

aproximadamente un valor 5 veces más grande que el que realmente se impregno. Su composición mayoritariamente es de Silicio (Si), Níquel (Ni), Aluminio (Al) y Potasio (K), y presenta en pequeñas cantidades otro tipo de elementos.

En el caso del catalizador que contiene mayor cantidad de metal impregnado está compuesto por un 23,9% de Níquel, esto es una concentración muy superior a la que realmente se le aplico. También se puede observar que este catalizador es el único que presenta pequeñas cantidades de Zinc (Zn), en comparación con los demás que no lo contienen.

3.1.4. Difracción de Rayos X (DRX)

Para determinar si existe estructura cristalina en los catalizadores sintetizados y en el soporte catalítico se empleó la técnica de difracción de rayos X (DRX).

En el *Gráfico 4* se muestran los difractogramas obtenidos en este estudio, a partir de los mismos se puede observar que el soporte de pumita no presenta cristalinidad en su patrón, solo se observa en el rango de $2\theta=17^{\circ}$ - 35° un pico ancho, típico de los aluminosilicatos amorfos, específicamente característico de la estructura amorfa de la sílice (SiO_2), óxido que se encuentra en gran cantidad en la pumita

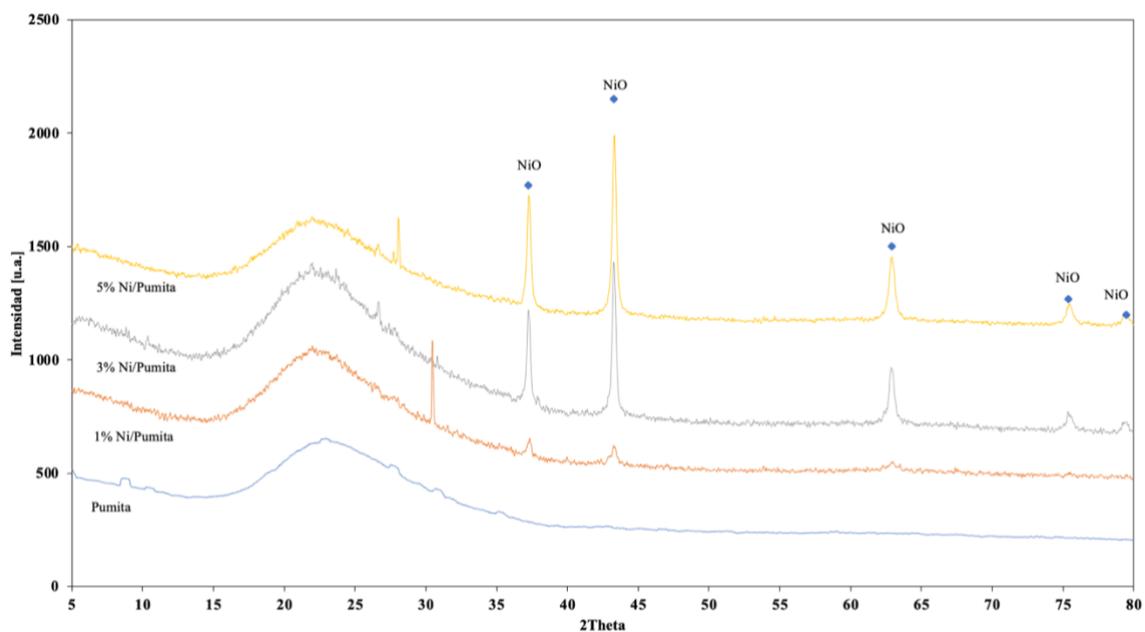


Gráfico 4 Difractograma de rayos X

Para los catalizadores sintetizados se tiene la presencia de picos cristalinos que a medida que aumenta la concentración de níquel aumenta la intensidad de estos picos que se identificaron como óxido de níquel NiO, indicando así que el níquel se incorpora a la pumita en forma de óxido de Níquel, (*Tabla 13*).

Tabla 13 Picos de óxido de níquel

2 Theta	Intensidad
37,26	1770
43,33	2150
62,89	1500
75,37	1270
79,49	1200

3.1.5. Análisis térmico TGA-DTG

El ensayo de termogravimetría (TGA-DTG) se analiza mediante las curvas resultantes del proceso. En estas curvas se registran la pérdida de masa y la velocidad a la que ocurre según se incrementa la temperatura, dando información de las reacciones producidas y de la estabilidad térmica de los materiales en estudio. En el Gráfico 5 se recogen los termogramas unificados para las 4 muestras (Pumita, 1%, 3% y 5% Ni/Pumita), siendo las pérdidas de masa inferiores al 5% en todos los casos.

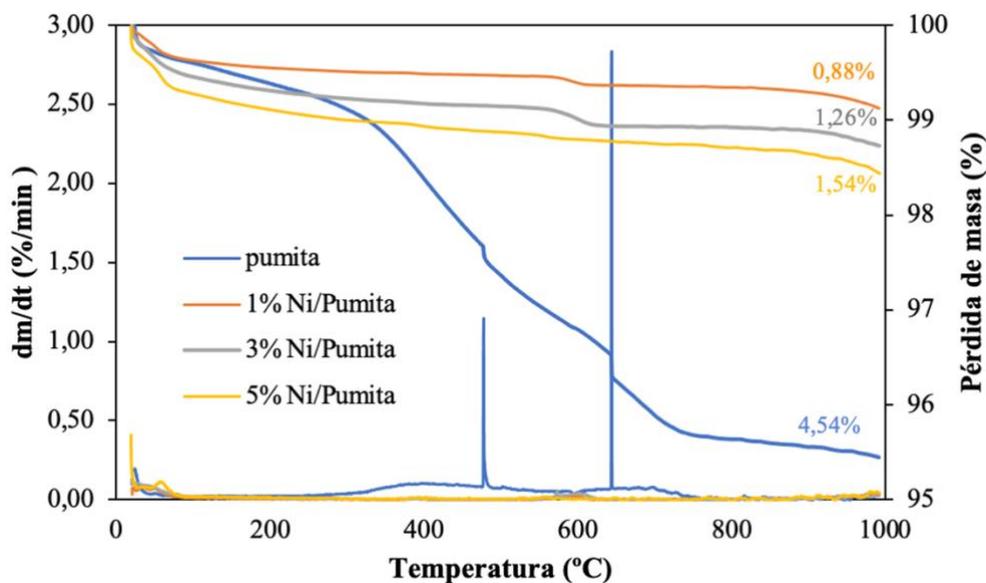


Gráfico 5 Curvas TG-DTG de los catalizadores

En la pumita sin tratar, se observa que mantiene una pérdida continua de masa en el rango de temperatura estudiado. Dicha pérdida se produce de manera escalonada, con dos tramos más pronunciados que coinciden con los dos picos detectados en la curva DTG. El primer pico a una temperatura de 478°C y el siguiente a 644°C, estos pueden ser debido a la presencia de agua ocluida en el material, debido a que la pumita no se calcino previamente, (Díaz, 2018). Es el material que mayor pérdida de masa experimenta (4,54%).

Los catalizadores (Ni/Pumita) presentan una alta estabilidad térmica, con pérdidas de masa, inferiores al 2%. En el proceso de síntesis fueron sometidos a calcinación hasta 800 °C, por lo que el agua ocluida en los poros de la pumita fue eliminada durante la síntesis, esta pequeña pérdida de masa podría atribuirse a agua fisiorbida en la superficie como consecuencia de los óxidos formados. Por orden decreciente se tiene el catalizador del 5% Ni/pumita con un 1,54% de pérdida, seguido del 3% Ni/pumita con un 1,26% y por último, el 1% Ni/pumita con un 0,88%. Las curvas DTG presentan un comportamiento similar para todos los catalizadores.

3.2. Gasificación catalítica de la Biomasa

En este apartado se muestran los resultados obtenidos tanto para la gasificación catalítica de la biomasa (Rabo de gato + 5%Ni/Pumita; Rabo de gato + Pumita), así como para el proceso sin catalizador (Rabo de gato), con el fin de estudiar el efecto causado por el catalizador y el metal durante el proceso termoquímico.

3.2.1. Análisis TGA - MS del proceso de gasificación

Este proceso de gasificación se divide en dos etapas:

Etapa 1:

En el *Grafico 6* se representa la pérdida de masa (curva TG) y la velocidad de la pérdida de masa (curva DGT) de la biomasa (rabo de gato, Rg), el catalizador de 5% Ni/pumita y del soporte catalítico (pumita, P), durante el proceso de pirólisis.

El análisis termogravimétrico de las muestras permite distinguir tres zonas diferenciadas, características del proceso de pirólisis en biomosas lignocelulósicas. A continuación, se describe lo que sucede en cada una de las zonas.

Zona I: Deshidratación. La primera pérdida de masa tiene lugar entre 25 °C y 150 °C, que corresponde con la deshidratación, donde la biomasa absorbe calor, liberando la humedad de las muestras en forma de vapor de agua. Se puede observar que las diferencias entre el uso o no del catalizador no son significativas, de igual manera las pérdidas de masa son superiores en el Rg.

Zona II: Pirólisis activa. La principal pérdida de masa (26,20 - 22,65 %), tiene lugar entre 150 °C y 400 °C aproximadamente. En este rango de temperaturas tienen lugar dos procesos de descomposición (2) y (3) de acuerdo a la Figura 7. El primero tiene lugar entre 150 °C y 330 °C que puede ser atribuido a la reacción de descomposición de la hemicelulosa. Alcanzando la $T_{DTGmáx}$ a 302,01 °C para el Rg + 5% Ni/Pumita, seguido del Rg a 302,73 °C y por último, Rg+P a 304,63 °C. Mientras que el segundo proceso, ocurre entre 330 °C y 400 °C y corresponde a la descomposición de la celulosa. La $T_{DTGmáx}$ para el Rg es 358,09 °C, seguido del Rg + 5% Ni/Pumita a 358,54 °C y por último, Rg+P a 367,02 °C. Estos datos quedan recogidos en la *Tabla 14* para cada muestra. La descomposición de estos dos polímeros revierte en la producción de una fracción importante de residuo sólido carbonizado (*char*).

Zona III: Este *char* se oxida en esta zona, denominada pirólisis pasiva. Por encima de los 400 °C se sigue produciendo pérdidas de masa (8 - 9%), que corresponde a la descomposición de la lignina, que comienza en la zona II y tiene lugar de forma lenta. La $T_{DTG\text{máx}}$ se alcanza a 480,07 °C para el Rg + 5% Ni/Pumita, seguido del Rg+P a a 480,99 °C, y por último a 482,87 °C para el Rg.

Si se compara el proceso de pirólisis (Gráfico 6) se observa que la descomposición térmica ocurre en el siguiente orden decreciente $Rg < Rg + 5\% \text{ Ni/Pumita} < Rg+P$, debido a la propia composición inorgánica presente en el catalizador y soporte que tienen una alta estabilidad térmica. Es significativo que la $T_{DTG\text{máx}}$ para alcanzar la degradación en las distintas zonas, es menor cuando se emplea el catalizador (5%Ni/ Pumita).

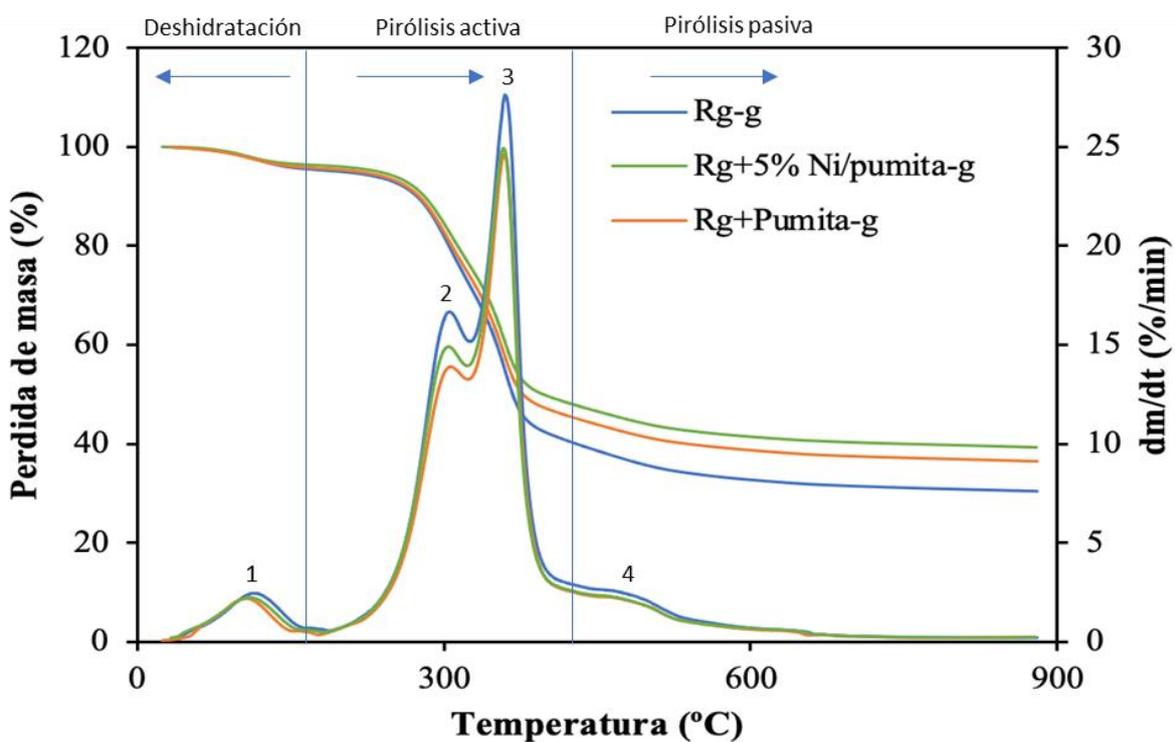


Gráfico 6 Curvas TG-DTG de la biomasa y el catalizador

A temperaturas superiores a los 600 °C se observa que el residuo aumenta al introducir el catalizador en comparación con la muestra de biomasa, por lo que se podrá recuperar en esta primera etapa de gasificación.

En la *Tabla 14* se resumen los parámetros característicos que se han obtenido a partir de las curvas TG/DTG de la primera etapa de gasificación (pirólisis), se especifica el rango de temperatura, el porcentaje de pérdida de masa, y el comportamiento que tienen en el proceso, como el máximo de la curva $DTG_{\text{máx}}$ y su correspondiente temperatura ($T_{DTG\text{máx}}$).

Tabla 14 Rangos de temperatura (°C) y pérdida de masa (%) del proceso de pirólisis.

Deshidratación				
	Muestras	5% Ni/Pumita + Rg	Pumita + Rg	Rg
1	T (°C)	25-150	25-150	25-150
	m (%)	3,92	3,35	4,11
	DTG _{máx} (%/min)	2,23	2,19	2,44
	T _{DTG_{máx}} (°C)	107,80	105,40	110,89
Pirólisis activa				
2	T (°C)	150-330	150-330	150-330
	m (%)	23,87	22,65	26,20
	DTG _{máx} (%/min)	14,85	13,89	16,65
	T _{DTG_{máx}} (°C)	302,01	304,63	302,73
3	T (°C)	330-400	330-400	330-400
	m (%)	25,05	24,27	27,44
	DTG _{máx} (%/min)	24,94	24,62	27,63
	T _{DTG_{máx}} (°C)	358,54	357,02	358,09
Pirólisis pasiva				
4	T (°C)	400-600	400-600	400-600
	m (%)	8,43	8,22	9,44
	DTG _{máx} (%/min)	2,11	2,05	2,35
	T _{DTG_{máx}} (°C)	480,07	480,99	482,87
Residuo				
	T (°C)	>600	>600	>600
	m (%)	2,25	2,13	2,08
	*Residuo m (%)	38,72	41,41	32,70

* Residuo formado en la primera etapa del proceso de gasificación

Etapa 2:

En esta etapa se lleva a cabo el proceso de gasificación del char obtenido la etapa 1 (pirólisis). Se desarrolló en condiciones isoterma a una temperatura de 900 °C durante una hora (ver Tabla 9).

En la *Tabla 15* se representan las reacciones que se pueden obtener por gasificación. El poco oxígeno existente en el gasificador oxidará completamente una pequeña parte del carbono produciendo dióxido de carbono y calor, que mejora la pirólisis (Ec 1). En las zonas donde el oxígeno es escaso se realiza una oxidación parcial produciendo monóxido de carbono (Ec 2). Cuando el gas dominante es dióxido de carbono, este puede actuar como oxidante alternativo al oxígeno produciendo más monóxido de carbono (Ec 3). Lo mismo ocurre con las moléculas de vapor de agua que además de combinarse con los átomos de carbono (Ec 4) pueden combinarse con el

monóxido de carbono, produciendo hidrogeno (Ec 5) lo cual mejora el gas de síntesis final. Sin embargo, el hidrogeno puede reaccionar con el carbono en ausencia de oxigeno formando metano (Ec 6 y 7).

En definitiva, la composición del gas de síntesis es una mezcla muy variable de CO_2 , CO , H_2O , H_2 y CH_4 , que dependerá de la biomasa y las condiciones de la gasificación, (Velázquez, 2018).

Tabla 15 Reacciones durante el proceso de gasificación

REACCIONES		
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	$\Delta H = -406 \text{ MJ/mol}$	[1]
$C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$	$\Delta H = -268 \text{ MJ/mol}$	[2]
$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	$\Delta H = 78,3 \text{ MJ/mol}$	[3]
$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	$\Delta H = -42 \text{ MJ/mol}$	[4]
$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	$\Delta H = 118,9 \text{ MJ/mol}$	[5]
$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	$\Delta H = -88 \text{ MJ/mol}$	[6]
$C + 2H_2 \rightarrow CH_2$	$\Delta H = -206,3 \text{ MJ/mol}$	[7]

En resumen, el char es el residuo que queda después de finalizar la etapa de pirólisis. Estas condiciones de la gasificación favorecen la formación de gases, como el monóxido de carbono, hidrógeno y metano en distintas proporciones.

En el siguiente gráfico se representan las curvas TGA y DTG en función del tiempo.

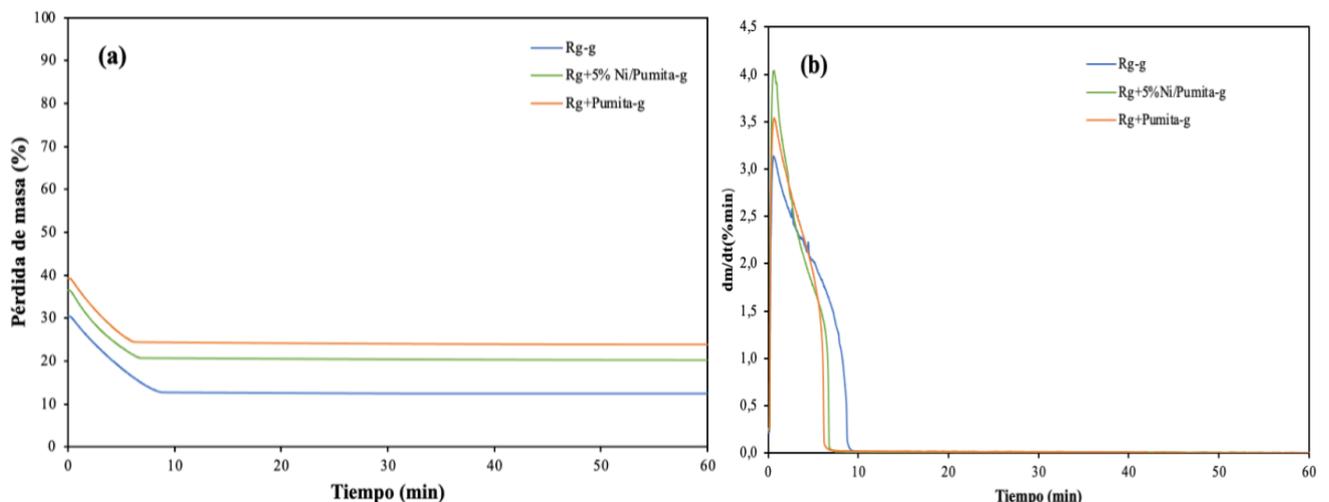


Gráfico 7 Curvas de la 2ª etapa

(a) TGA, (b) DTG

En las curvas de la segunda etapa (Gráfico 7), la oxidación del char se produce durante los primeros 10 minutos y después, se mantiene constante con respecto al tiempo hasta finalizar los ensayos (60 minutos). En los tres experimentos realizados se puede observar que el proceso de gasificación de la biomasa con el soporte (pumita) y con el catalizador (5% Ni/Pumita) da lugar a la oxidación del char en un menor tiempo.

En cuanto a la pérdida de masa, se observa que los mayores porcentajes de pérdida corresponden al rabo de gato, esto puede ser debido a que la pumita es un material inorgánico con alta estabilidad térmica como quedó reflejado en el *Gráfico 5*, quedando en el residuo al final del proceso. Con respecto a la pérdida de masa que se genera en el catalizador y en la Pumita se puede destacar que el catalizador es más reactivo que la pumita y por lo tanto produce una mayor pérdida del char.

3.2.2. Análisis termogravimétrico - Espectrometría de masas (TGA-MS).

Mediante el acoplamiento de la técnica de espectrometría de masas se analizaron los gases que se generaron durante el proceso de gasificación catalítica, en la *Tabla 9* se recogen los compuestos detectados y relación de masa/carga seleccionada. En los siguientes gráficos se pueden distinguir las 2 etapas de la gasificación:

La primera etapa ocurre hasta el minuto 22, asociada al proceso de pirólisis (en atmósfera de N_2), luego comienza la etapa 2 (en atmósfera de aire), la gasificación. Se puede observar que toda la actividad de los gases ocurre en los primeros minutos, a partir del minuto 29 se mantiene constante a temperaturas superiores a 900 °C.

Los ensayos TGA-MS se llevaron a cabo con fines comparativos entre la biomasa (Gráfico 8), la biomasa junto con el soporte catalítico (Gráfico 9) y la biomasa junto con el catalizador (Gráfico 10).

Las relaciones m/z 17 y 18 corresponden a la presencia de vapor de agua, donde se puede observar la presencia de picos en el rabo de gato, que tiene lugar a temperaturas inferiores a 200 °C. Para los ensayos Rg+P y Rg+5%Ni/P la intensidad que se presentan en estas es muy inferior en comparación con el Rg.

La relación m/z 2 pertenece al hidrógeno. La formación de este gas ocurre a partir de los 500 °C donde se puede observar que al introducir un catalizador acelera la descomposición de la biomasa obteniéndose los mismos gases en un menor tiempo.

Las líneas que pertenecen a la relación m/z 16 y 32, inicialmente permanecen constantes y a temperaturas superiores a 800 °C sufre un aumento con respecto a la corriente de iones, la cual es una característica del O_2 . Este aumento se produce al inicio de la segunda etapa tanto para Rg como para el que se le añadió el soporte (Rg+P) (*Gráfico 9 y 10*), pero en el caso del Rg+ 5%Ni/P se tiene que este aumento finaliza al iniciar la etapa 2 (*Gráfico 11*), lo que indica nuevamente la identificación de otro gas en un menor tiempo y a una temperatura inferior respecto a los otros ensayos.

Las relaciones m/z 13 y 15 podrían asignarse al CH_4 la cual presenta actividad desde el minuto 7 a una temperatura de 300 °C hasta alcanzar los 900 °C, se puede

observar también que su actividad disminuye al utilizar un soporte o un catalizador, lo cual afirman la buena actividad catalítica que presenta el catalizador (5% Ni/P).

Se identificaron gases que presentan un estado constante a lo largo de tiempo y de la temperatura para las relaciones m/z 14 y 18, esto es debido a que se llevó a cabo el proceso en presencia de N_2 . De igual manera sucede para la relación m/z 30 que está asociada a la presencia de N_2O y NO que es prácticamente nula en todos los casos.

El CO_2 corresponde a la relación m/z 44. Este gas genera una menor actividad al utilizar soporte o un catalizador que cuando se utiliza la biomasa sin tratar.

Se tiene presencia de hidrocarburos intermedios como el C_2H_6 y C_2H_4 que se asocian a las relaciones m/z 25, 26 y 27. A partir de los $300\text{ }^\circ\text{C}$ empieza a generarse actividad y a presenciarse un aumento en la corriente de iones en los tres experimentos, pero cabe destacar que estos gases aparecen antes en los casos del $Rg+P$ y $Rg+5\%Ni/P$, lo cual supone una gran ventaja ya indica que el proceso de descomposición de la biomasa ocurre a temperaturas inferiores. La presencia de este hidrocarburo está asociada a la descomposición térmica de la hemicelulosa, lignina y celulosa.

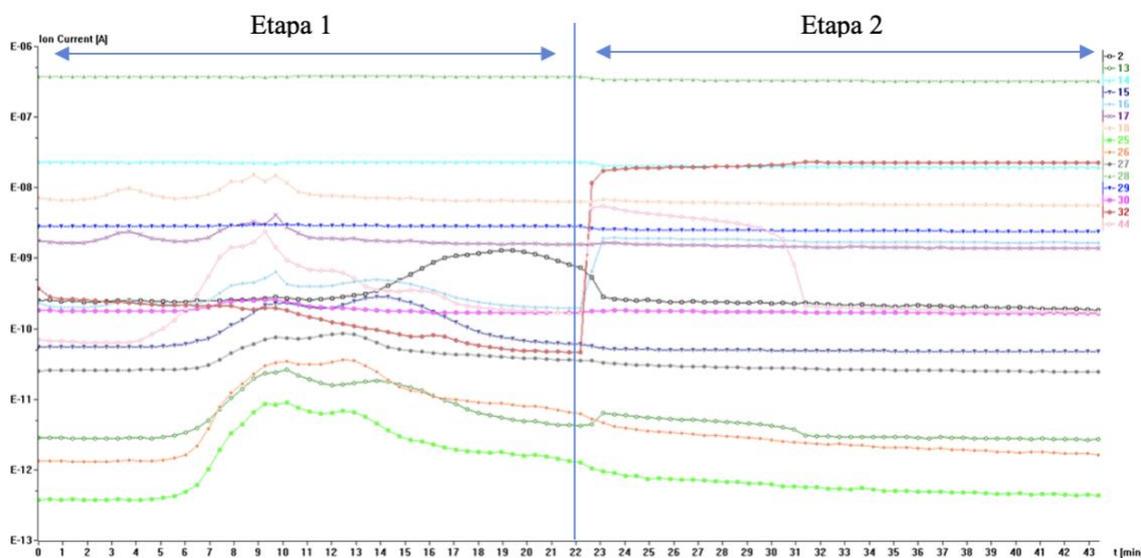


Gráfico 8 Rabo de gato (RG)

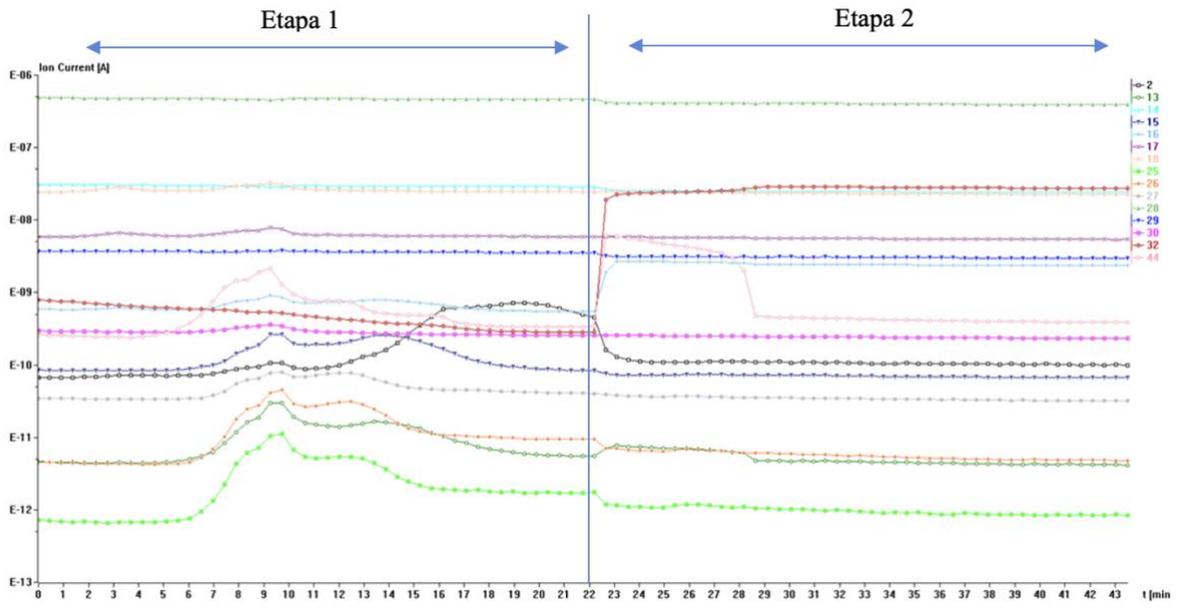


Gráfico 9 *Rabo de gato + Pumita (Rg+P)*

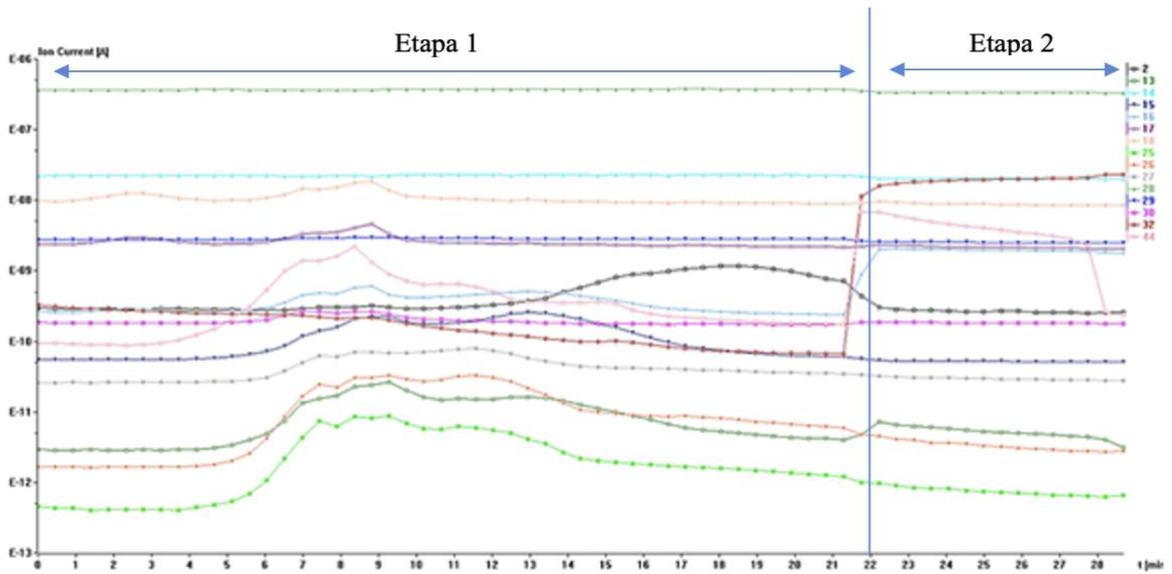


Gráfico 10 *Rabo de gato + 5% Ni/Pumita (Rg+5%Ni/P)*

4. CONCLUSIONES

De este trabajo de investigación se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. La incorporación de Níquel en la superficie de la pumita genera la destrucción de algunos tetraedros presentes en la estructura del soporte.
2. Los catalizadores preparados presentan un aumento del valor de la superficie BET al aumentar la concentración de níquel impregnado y son materiales mesoporosos con diámetro de poro entre 2 nm y 50 nm, siendo el más adecuado el catalizador 5%Ni/Pumita.
3. Se comprueba que aumenta la cantidad de Níquel sobre la superficie de la Pumita al aumentar la cantidad impregnada-
4. El Níquel impregnado en la superficie de la Pumita se incorpora como Óxido de Níquel generando cristalinidad al soporte.
5. Los catalizadores no experimentan pérdidas de masa significativas, siendo inferiores al 2%. El catalizador con un 5% Ni/Pumita pierde menor cantidad de masa y parece ser el catalizador más estable en el rango de temperatura estudiado.
6. La presencia tanto del soporte pumita como del catalizador 5%Ni/Pumita en la biomasa ocasiona la detección de gases a un menor tiempo y a una menor temperatura, indicando que la actividad catalítica del catalizador mejora el proceso de descomposición de la biomasa.
7. En el proceso termoquímico, durante la primera etapa de gasificación ocurre una mayor pérdida de masa al emplear el catalizador del 5% Ni/Pumita; indicando así que el catalizador acelera la descomposición de la celulosa, hemicelulosa y lignina presente en la biomasa.
8. En la segunda etapa del proceso de gasificación es suficiente un tiempo de 10 minutos para conseguir la oxidación total del char, pudiendo disminuir el tiempo de análisis para futuros estudios.
9. Se comprueba que la gasificación catalítica de la biomasa rabo de gato con el catalizador 5%Ni/Pumita es eficiente y podría ser una vía de valorización energética para este residuo.

CONCLUSIONS

The following conclusions can be drawn from this research work:

1. The incorporation of Nickel on the surface of the pumice generates the destruction of some tetrahedra present in the support structure.
2. The prepared catalysts present an increase in the BET surface area value when increasing the concentration of impregnated nickel and they are mesoporous materials with pore diameter between 2 nm and 50 nm, being the most suitable catalyst 5%Ni/Pumice.
3. It is proved that the amount of Nickel on the surface of the Pumice increases with the increase of the impregnated quantity.
4. The Nickel impregnated on the surface of the Pumice is incorporated as Nickel Oxide generating crystallinity to the support.
5. The catalysts do not experience significant mass losses, being less than 2%. The catalyst with 5% Ni/Pumice loses the least amount of and seems to be the most stable catalyst in the temperature range studied.
6. The presence of both the pumice support and the 5%Ni/Pumice catalyst in the biomass results in the detection of gases at a shorter time and lower temperature, indicating that the catalytic activity of the catalyst enhances the biomass decomposition process.
7. In the thermochemical process, during the first stage of gasification, a higher mass loss occurs when using the 5% Ni/Pumice catalyst; indicating that the catalyst accelerates the decomposition of cellulose, hemicellulose and lignin present in the biomass.
8. In the second stage of the gasification process, a time of 10 minutes is sufficient to achieve the total oxidation of the char, thus reducing the analysis time for future studies.
9. It is proved that the catalytic gasification of fountain grass biomass with the 5%Ni/Pumice catalyst is efficient and could be a way of energy valorization for this waste.

Referencias

- Agencia Europea de Medio Ambiente. (15 de 03 de 2021). *Agencia Europea de Medio Ambiente*. Obtenido de Energía: <https://www.eea.europa.eu>
- Agencia Extremeña de la Energía*. (2007). Obtenido de La biomasa forestal: <https://www.agenex.net>
- Análisis de los espectros de infrarrojo*. (s.f.). Obtenido de <https://ciatej.repositorioinstitucional.mx>
- Andreas Jörke, Andreas Seidel-Morgenstern, Christof Hamela. (2017). *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. *ELSEVIER*, 10-14.
- Bussi, J. (s.f.). Produccion de gases combustibles a partir de madera de aucalyptus y derivados. 49.
- Calvo, M. S. (2013). *Tratado de la biomasa*. Madrid: McGraw-Hill.
- Canarias, B. O. (2014). Obtenido de Gobierno de Canarias: <https://sede.gobcan.es/cpji/boc>
- Chávez-Sifontes, M. (2019). La biomasa: fuente alternativa de combustibles y compuestos químicos. *Red Sociedad Española de Química*, 399-407.
- Consorci Forestal de Catalunya. (2006). *Observatori biomassa*. Obtenido de Sistemas de transformación de la BFP: <http://observatoribiomassa.forestal.cat>
- Díaz, L. R. (2018). *Procesos de catálisis heterogénea para la obtención de biodiésel. Utilización de aceite de Jatropha curcas y aceite de fritura como materias primas. (Tesis Doctoral)*. Universidad de La Laguna.
- Digital*. (2013). Obtenido de <https://digital.csic.es>
- Ecologistas en acción. (01 de 03 de 2018). *Especies invasoras. El combate contra el rabo de gato*. Obtenido de <https://www.ecologistasenaccion.org>
- El Día. (02 de 02 de 2021). *La opinion de tenerife*. Obtenido de ECONOMÍAL: <https://www.eldia.es>
- Energy, s. r. (2020). *statistical review of world energy*. Obtenido de <https://www.bp.com>
- españa, R. E. (2020). *Red Eléctrica de españa*. Obtenido de El sistema eléctrico español: <https://www.ree.es>
- European commission. (s.f.). *Energy efficiency*. Obtenido de <https://ec.europa.eu>
- Factorenergia. (30 de 08 de 2018). Obtenido de <https://www.factorenergia.com>
- Faraldos, M. &. (2009). *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*.

Fuentes, R. B. (2020). *Recuperación del potencial energético de residuos mediante procesos de combustión pirólisis y gasificación.*

Fórmate. (18 de 12 de 2020). Obtenido de <https://www.formate.es>

Garcia, J. E. (2008). Combustion directa de la biomasa. *EOI*, 4.

Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía. (10 de 2007). Obtenido de Energía de la biomasa: <https://www.idae.es>

Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía. (2018). Obtenido de <https://www.idae.es/tecnologias/energias-renovables/uso-termico/biomasa>

Jarabo. (2014). *La energía de la biomasa.* Obtenido de <https://fjarabo.webs.ull.es/Biomasa>

Jarabo. (2014). *Procesos de transformación de la biomasa en energía.* Obtenido de <https://fjarabo.webs.ull.es/Biomasa>

Jorge M Mendoza, A. J. (2012). Exergy Analysis of Biomass Gasification. En *Informacion Tecnologica Vol 23 no 5* (págs. 85-96). La serena.

La Red Iberoamericana de Energía. (2015). *ReaserchGate.* Obtenido de Procesos biológicos de conversión: <https://www.researchgate.net>

Lean Manufacturing. (s.f.). Obtenido de Lean Manufacturing: <https://leanmanufacturing10.com>

Lever, T. H. (2014). *ICTAC nomenclature of thermal analysi* (Vol. 44).

M. Valadez, J. G. (2019). Compósito nanoestructurado con propiedades superhidrofóbicas resistente a la corrosión mediante nanopartículas de caolín y polímeros reciclados. *Tópicos de investigación en ciencias de la tierra y materiales*, 45-47.

Miranda, M. T. (2005). *Utilización térmica de biomasa. Aplicación al caso del alpechin.* Universidad de extremadura.

Miteco. (2019). *Gobierno de españa.* Obtenido de Sistema de tratamiento: <https://www.miteco.gob.es>

Observatorio de la economía circular. (2018). Obtenido de El problema de la gestión de los residuos: <https://www.recuperaresiduosencementeras.org>

Ortiz, W. G. (2014). Applicable to Treatment Materials for Obtaining Lignocellulosic Ethanol and Chemicals. *Journal of Technology*, 39-44.

Patapolo trekking. (2021). *Patapolo trekking.* Obtenido de Rabo de gato : <https://www.patapalotrekking.com/el-rabo-de-gato/>

Popp József, S. K. (2021). *Bioeconomy: Biomass and biomass-based energy supply and demand* (Vol. 60). Obtenido de <https://reader.elsevier.com>

Rodríguez, C. S. (1998). *Revista del medio ambiente*. Obtenido de <http://www.gobiernodecanarias.org/medioambiente>

serna, E. (2019). *Reaserchgate*. Obtenido de Desarrollo e inoveacion en ingenieria: CATÁLISIS HETEROGÉNEA

Soto, M. C. (2019). Gasificación Catalítica de Biomasa para la producción sostenible de hidrógeno.

Statistical Review of World Energy. (2020). Obtenido de bp España: <https://www.bp.com>

Stavros, V. J. (2006). *Adsorción, intercambio iónico y catálisis*.

TA Instruments. (s.f.). Obtenido de <https://www.tainstruments.com>

Thommes, M. K.-R. (2015). *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*. Obtenido de <https://www.degruyter.com>

UNE-EN-ISO, 9. (s.f.). Determinación del área superficial específica de los sólidos mediante la adsorción de gas utilizando el método BET.

Universitat de Valencia. (20 de 01 de 2020). Obtenido de CATÁLISIS HETEROGÉNEA: <https://www.uv.es/tunon/QFIII>

Velázquez, B. M. (2018). *Textos Académicos Universitarios*. Obtenido de Aprovechamiento de la biomasa para uso energético: <https://gdocu.upv.es>

Velo, X. E. (2020). *La gasificación*. Ediciones Díaz de Santos.

Vitalii Serdiuk, K. L. (2020). Detection of macromolecular inversion-induced structural changes in osteosarcoma cells by FTIR microspectroscopy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*.