

Revalorización de Residuos Agrícolas por Pirólisis Térmica y Catalítica

Carla S. FERMANELLI⁽¹⁾, Clara SAUX⁽¹⁾, Liliana B. PIERELLA⁽¹⁾

⁽¹⁾ Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) – Facultad Regional Córdoba – Universidad Tecnológica Nacional - CONICET, Maestro Lopez esq Cruz Roja Argentina, (5016) Córdoba, Argentina.

E-mail de contacto: cfermanelli@frc.utn.edu.ar

Resumen

Se realizaron pirolisis térmicas y catalíticas de cáscaras de maní en un reactor de lecho fijo a 500°C y durante 20 minutos, con una relación biomasa:catalizador de 1:1, en pos de lograr la revalorización del desecho. Los materiales catalíticos evaluados fueron zeolitas Y en forma protónica y con 3 y 6% de níquel incorporado a la misma. Se estudió el efecto de los catalizadores sobre la composición y el rendimiento de los productos de reacción y los resultados se compararon con las corridas netamente térmicas. No se observaron diferencias cualitativas entre los bio-oils de las experiencias térmicas y catalíticas. En contraposición, el rendimiento del líquido aumentó al aumentar la proporción de níquel en el catalizador.

Palabras Claves: Cáscaras de Maní; Pirólisis; Zeolitas; Bio-oil

Abstract

Thermal and catalytic pyrolysis of peanut shells were performed in a fixed-bed reactor at 500°C for 20 minutes and with a biomass:catalyst ratio of 1:1, in order to reach this discard revalorization. The catalytic materials tested were Y zeolites in the proton form and with the addition of 3 and 6% of nickel. The effect of the catalysts over the composition and product yields was investigated and the results were compared with the non-catalytic experiments. No qualitative differences were observed in the bio-oils obtained from catalytic and thermal runs. On the contrary, bio-oil yield increased with increasing the proportion of nickel over the zeolite.

Keywords: Peanut Shells; Pyrolysis; Zeolites; Bio-oil.

1. Introducción y Objetivos

De acuerdo a la Asociación de Empresas de Energías Renovables española (www.appa.es), se denomina biomasa a un amplio conjunto de materias orgánicas que se caracteriza por su heterogeneidad, tanto por su origen como por su naturaleza. En el contexto energético, la biomasa puede considerarse como la materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, utilizable como fuente de energía. Estos recursos biomásicos pueden agruparse de forma general en agrícolas y forestales, incluyendo a sus residuos. La

biomasa es, por lo tanto una mezcla de carbono, hidrógeno y oxígeno con un contenido menor de azufre y nitrógeno.

La composición general de la biomasa puede dividirse en tres grupos principales de polímeros naturales: celulosa (aprox. 50%), hemicelulosa (aprox. 20%) y lignina (aprox. 20%), dependiendo del origen de la biomasa. Otros componentes típicos se encuentran agrupados como extractivos (generalmente moléculas orgánicas menores o proteínas, ácidos, sales) y minerales (compuestos inorgánicos tales como metales alcalinos) (Sharma et al. 2015).

Siendo la actividad agropecuaria una de las principales bases de la economía de nuestro país, surge el interés por dotar de valor agregado a algunos de los residuos que genera este sector productivo. En particular, los volúmenes de producción de maní (*A. hypogaea*) han colocado a la Argentina como el principal exportador a nivel mundial de esta legumbre, desplazando a China y a Estados Unidos (Olivera, 2014). Según estimaciones publicadas por la Dirección de Información Agropecuaria y Forestal, en la campaña agrícola 2014/2015, la producción argentina de maní ha superado el millón de toneladas, concentrándose en la provincia de Córdoba más del 90% del volumen total (SIIA, 2015). Uno de los desechos de la industrialización del maní, lo constituye la cáscara, que representa entre el 20 y el 25% de lo cosechado (Bolsa de Comercio de Córdoba, 2006), superando las 250.000 t anuales. Actualmente, este residuo no posee un uso alternativo económicamente rentable en Argentina. En la mayoría de los casos, las plantas seleccionadoras de maní queman los desechos a cielo abierto, generando problemas ambientales y sociales. Una muy baja proporción se utiliza en paneles aglomerados, hormigón premoldeado, alimento balanceado y camada de aves. Unas pocas industrias aprovechan la cáscara de maní para la generación de energía eléctrica por combustión directa en caldera o para la fabricación de carbón activado (Bolsa de Comercio de Córdoba, 2006), habiendo numerosos estudios sobre este último procedimiento (Zhong et al, 2012; Man et al., 2013; AL-Othman et al. 2012; Xu y Liu, 2008).

Para la industria maderera este residuo constituye un verdadero inconveniente por el extraordinario volumen que ocupa, considerando su baja densidad ($0,10 \text{ kg/dm}^3$), y los problemas asociados al acopio en silos derivados del peligro de autoignición por sus características fisicoquímicas.

Una alternativa para el tratamiento y la revalorización de este residuo es la pirólisis del mismo. El proceso pirolítico consiste en un rápido calentamiento de la biomasa, en ausencia de aire u oxígeno, a una temperatura elevada, conocida como temperatura de pirólisis, manteniendo la misma por un tiempo definido para producir gases no condensables, carbón y líquidos (bio-oil). Este producto líquido es de principal importancia en la pirólisis y las características del mismo dependen de varios factores, incluyendo temperatura y rampa de calentamiento (Basu, 2013). Hasta el momento, son pocos los estudios realizados sobre la pirólisis de la cáscara de maní y los productos que a partir de ella se generan. En este sentido, se destacan antecedentes tales como el estudio de los bio-líquidos obtenidos a partir de restos de aceituna, aserrín de pino y cáscaras de maní y girasol, reportados por Amar et al. (2011) quienes concluyen que el líquido con mejores propiedades para su posible utilización como combustible es el del maní.

En la misma línea de trabajo, Casoni et al. (2013) efectuaron pirólisis empleando cáscaras de girasol, con el agregado de diversos catalizadores, entre los que se destacan los de la familia MCM-41 por generar un líquido con baja concentración de compuestos oxigenados y elevado contenido de tolueno, por lo que podría ser evaluado para su empleo como combustible.

En este sentido, el empleo de catalizadores sólidos se presenta como una propuesta sumamente interesante a los efectos de mejorar la tecnología puramente térmica, ya que el espectro en la distribución de productos sería más reducido. A estos fines, las zeolitas (aluminosilicatos cristalinos con poros, canales y cavidades de tamaño y forma bien definidos) se presentan como catalizadores ideales gracias a sus propiedades de selectividad de forma y elevada resistencia a la desactivación. Estos materiales han sido y siguen siendo utilizados en numerosos procesos tecnológicos como catalizadores (Aho et al. 2008; Iliopoulou et al. 2012) y para este proceso en particular se permitiría alcanzar mayor selectividad hacia ciertos productos, reduciendo los tiempos de reacción y las temperaturas del proceso (Lerici et al. 2013; Renzini et al. 2011).

Se plantean como objetivos de este trabajo el estudio de un sistema pirolítico para la revalorización de las cáscaras de maní (desecho de la producción de esta legumbre), la evaluación de parámetros de reacción y la comparación entre el proceso puramente térmico y el catalizado, mediante el análisis de los productos de reacción obtenidos.

2. Metodología

2.1. Materiales empleados

2.1.1. Biomasa

Se trabajó con cáscaras de maní provistas por la empresa Lorenzatti, Ruetsch y Cia., Ticino, Córdoba, Argentina. Teniendo en cuenta que el maní es un fruto subterráneo, y con el objeto de eliminar partículas de suelo y minerales que las cáscaras pudiesen tener físicamente adheridas, se procedió a su lavado con agua. Este procedimiento es un paso fundamental dado que disminuye el efecto depresor que sobre el rendimiento de bio-oil producen los metales (Oudenhoven, 2013), y evita el posterior envenenamiento del catalizador durante la reacción.

Luego del lavado se secaron en estufa a 105 °C hasta peso constante. El secado es importante debido a que disminuye el contenido de agua, ácidos y ésteres en el bio-oil, al tiempo que genera un aumento en el rendimiento de productos químicos de interés como levoglucosan y furanos (Dobele et al. 2007).

El tamaño de partícula influye en la velocidad de calentamiento de la biomasa; para lograr altas velocidades, es necesario tamaño de partícula menores a 2-3mm para reducir los problemas asociados a la difusión de calor en el sólido; y es la velocidad de calentamiento de partícula generalmente el paso limitante de la velocidad (Bridgwater, 2012) motivo por el cual las cáscaras se molieron hasta obtener partículas de diámetro menor a 3.35 mm (ASTM E – 11/95).

De acuerdo a datos publicados (Guverich Messina et al. 2015), la cáscara de maní posee 30.9% de lignina, 54.6% de celulosa y 14.5% de hemicelulosa. El análisis proximal revela un contenido de humedad del 6.5%, volátiles 68.8%, ceniza 5.5%, carbono fijo 19.2%. Por su parte, el análisis elemental (en base a peso seco y libre de cenizas) indica Carbono 49.6 % p/p, Hidrógeno 6.5 % p/p, Nitrógeno 1.8 % p/p, Oxígeno 42.1 % p/p.

2.1.2. Materiales Catalíticos

Para este estudio se evaluaron como catalizadores zeolitas Y de tipo Faujasita. Las mismas fueron adquiridas comercialmente en su forma amonio ($\text{NH}_4\text{-Y}$) de marca Aldrich. Para obtener la forma protónica de estos aluminosilicatos, a la forma amónica se la desorbió en una corriente de N_2 (10 ml/min) desde temperatura ambiente hasta 500 °C a temperatura programada (10 °C/min) y se mantuvieron a esta temperatura durante 8 h. Finalmente, se calcinaron a 500 °C durante 10 h.

Se evaluó el efecto del Níquel incorporando un 6 y un 3 %p/p del metal por el método de impregnación por vía húmeda a partir de la forma NH_4 -zeolita utilizando una solución acuosa de cloruro de níquel (II) hexahidratado, a 80°C en evaporador rotatorio al vacío hasta sequedad. Finalmente las muestras fueron secadas a 110 °C, desorbidas a 500 °C en corriente de N_2 y luego calcinadas en atmósfera oxidante por 10 h a la misma temperatura.

2.2. Caracterización fisicoquímica de los materiales

Para determinar algunas de las características de las cáscaras de maní empleadas en el presente estudio se estudió el comportamiento térmico del material mediante un análisis termogravimétrico. Para ello, se utilizó una termobalanza modelo TGA/SDTA851e/SF/1100°C Mettler Toledo. El material de referencia fue α -alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) en polvo marca Shimadzu. La muestra se corrió en atmósfera inerte, utilizando un flujo de nitrógeno de 75 ml/min, comenzando a temperatura ambiente, con una rampa de 20 °C/min hasta los 600 °C.

Por su parte, los materiales zeolíticos fueron caracterizados a través de Difracción de Rayos X (XRD) de polvo en un difractómetro Philips PW 3020 empleando radiación $\text{CuK}\alpha$ de longitud de onda 0.15418 nm. Los datos de difracción se recogieron entre $2\theta = 5\text{-}60^\circ$, a intervalos de 0.1° y velocidad de 2° por min. Y la determinación del área superficial se realizó por el método BET en un equipo Pulse Chemisorb de Micromeritics 2700 con absorción de N_2 a 77 K.

2.3. Pirólisis térmica y catalítica

Los experimentos se realizaron en un reactor tubular de lecho fijo de vidrio de 29 cm de largo y 2.5 cm de diámetro, inmerso en un horno eléctrico con controlador de temperatura (Figura1). Para garantizar la temperatura de reacción se colocó una termocupla en el centro geométrico del horno, lugar donde se ubicó el material a tratar. Se utilizó una trampa de líquidos conectada a la salida del reactor, sumergida en un baño salino a -1°C para coleccionar los vapores condensables generados durante la pirólisis y el craqueo catalítico inmediato posterior. Los gases se recolectaron en una trampa para productos no condensables.

Se usó como lecho para todas las reacciones 7g de cuarzo molido, de tamaño de partícula 1.13–2.46 mm, mezclado con el catalizador. Sobre el mismo se colocó 1g de biomasa en una canasta de vidrio de base porosa.

Según resultados publicados, la temperatura a la cual la pirólisis de la cáscara de maní (Guverich Messina et al. 2015) y de otros tipos de biomasa (Aysu y Küçük, 2014) generan el

mayor rendimiento de líquidos es a 500°C, siendo ésta la seleccionada para realizar las reacciones. La muestra se colocó en el horno una vez alcanzada la temperatura de reacción para minimizar reacciones secundarias de polimerización y condensación, que disminuyen el rendimiento en bio-oil (García et al. 2015). Las experiencias se desarrollaron durante 20 minutos, bajo atmósfera inerte, con N₂ como gas portador, con un flujo de 63.57 ml/min.

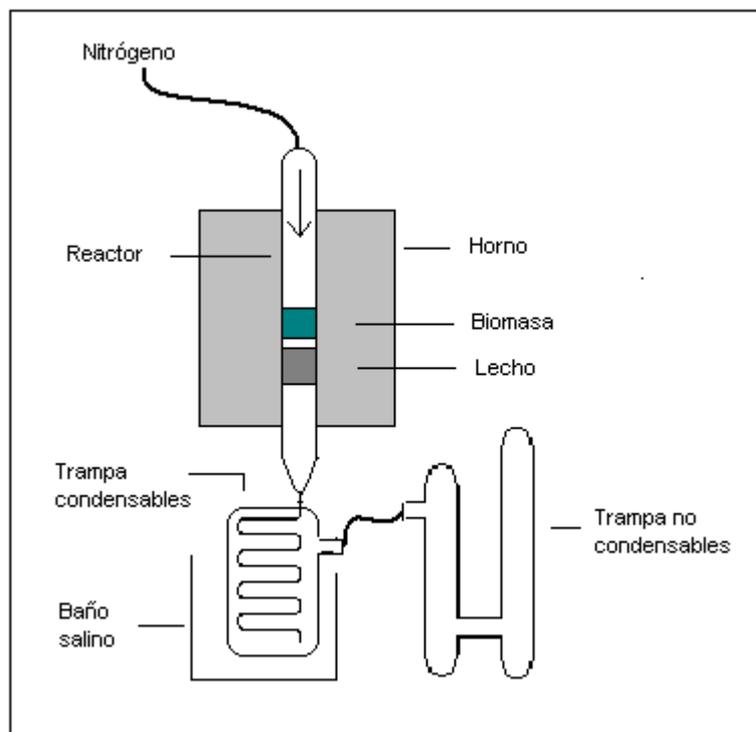


Figura 1. Esquema del sistema de reacción

El análisis de los productos generados en este proceso fue realizado en un Cromatógrafo Perkin Elmer Clarus 500 con detector FID y una columna capilar con fase estacionaria de dimetilpolisiloxanos marca Zebron modelo ZB-1 de 30 m de longitud y 0.53 mm de diámetro. Se usó un flujo constante de N₂ de 1 ml/min como gas portador. La identificación de los compuestos se realizó por CG-MS y la utilización de patrones, en un cromatógrafo Shimadzu QP 5050 GC-17 A, con una columna HP-5 de 25 m de largo y 0.2 mm de diámetro interno, con He como gas portador.

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

$$Bio - oil \ \% p/p = \frac{W_{bio-oil}}{W_{biomasa}} * 100 \quad (1)$$

$$Carbón \ \% p/p = \frac{W_{carbón}}{W_{biomasa}} * 100 \quad (2)$$

$$\text{Gas } \% p/p = 100 \% - \text{bio} - \text{oil } (\%p/p) - \text{carbón } (\%p/p) \quad (3)$$

Donde W_{biomasa} es el peso de la biomasa inicial, $W_{\text{carbón}}$ es el peso del residuo sólido remanente luego de la reacción y $W_{\text{bio-oil}}$ es el peso del producto líquido.

3. Resultados y Discusión

La biomasa lignocelulósica, es una mezcla compleja de polímeros de carbohidratos conocidos como celulosa, hemicelulosa, lignina y pequeñas cantidades de otras sustancias como extractables y cenizas, los cuales están contenidos en la pared celular de las plantas. El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica comúnmente utilizada para estudiar las reacciones de descomposición de este tipo de materiales (Carrier et al. 2011).

Al analizar las curvas TGA-DTG (Figura 2) y las zonas de descomposición de la biomasa de acuerdo a la temperatura reportadas por Raveendran et al. (1996) que se presentan en la Tabla 1, se puede observar que hasta los 100°C se obtiene un 3% de pérdida de peso inicial que se asigna al contenido de humedad del material. Este valor se mantiene ligeramente constante, con una variación del 1% hasta los 230°C. Al superar esta temperatura, comienza a aumentar la velocidad de pérdida de masa, registrándose una disminución de casi el 50% de la masa total a los 358°C, punto en el que se registra la máxima velocidad de descomposición, atribuible a la descomposición de la celulosa y lignina. Como se observa en la Figura, hay otro pico de descomposición a los 530°C coincidente con una pérdida del 97% de la masa total, que tal como se indica en la tabla, correspondería a la descomposición de la lignina del material de partida.

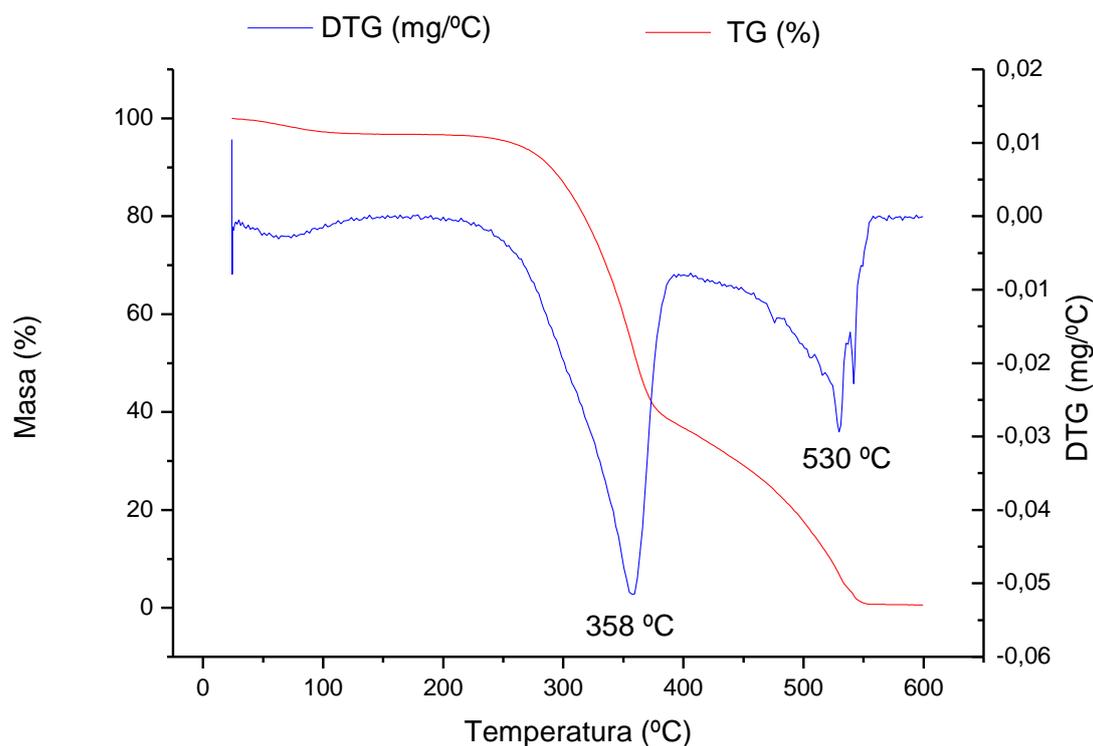


Figura 2. Curvas TGA-DTG de cáscara de maní (*Arachis hypogaea*).

Tabla 1. Zonas de descomposición de la biomasa de acuerdo a la temperatura

Temperatura	Proceso que tiene lugar
< 100 °C	Pérdida de humedad
100 – 250 °C	Inicio de la descomposición de los extractivos
250 – 350 °C	Predominio de la descomposición de la hemicelulosa
350 – 500 °C	Descomposición principalmente de celulosa y lignina
> 500 °C	Descomposición principalmente de lignina

Fuente: Raveendran et al. (1996)

Los rendimientos en producto líquido, sólido y gaseoso (%p/p en base a biomasa) obtenidos por pirólisis térmica y catalítica de biomasa lignocelulósica se muestran en la Tabla 2. Como se puede observar, cada catalizador afecta de diferente manera la distribución de productos, variando la proporción de las distintas fracciones (sólido-gas-líquido). El mayor rendimiento en bio-oil se observa para el catalizador Ni(6%)Y (65,795 %p/p) y el menor para la zeolita Y protonada (48.696 %p/p). La reacción térmica, por su parte, muestra un rendimiento ligeramente superior a este último (50,761 %p/p), pero muy inferior al primero.

Tabla 2. Distribución de productos por pirólisis térmica y catalítica (%p/p en biomasa)

Catalizador	Carbón	Bio-oil	Gas
Térmica	28,558	50,761	20,680
H-Y	28,572	48,696	22,732
Ni(3%)Y	28,452	61,297	10,251
Ni(6%)Y	27,833	65,795	6,372

Al comparar las reacciones térmicas, con la catalizada empleando la zeolita H-Y se observa que el rendimiento en carbón es muy similar, sugiriendo que la diferencia en la producción de bio-oil se debe a un mayor craqueo de los productos condensables en la corrida catalítica, aumentando por consiguiente la producción de gas. No se observa lo mismo para los catalizadores impregnados con Níquel, en los que se puede presumir una correlación directa entre el contenido del metal y el rendimiento en líquido, permaneciendo relativamente constante el rendimiento en carbón (variación aproximada del 2%). El producto sólido incluye tanto el carbón como el coque depositado sobre el catalizador.

A diferencia de los resultados obtenidos por Stefanidis et al. (2011), la producción de gas solo aumentó utilizando la zeolita H-Y; para los otros catalizadores el rendimiento de este producto disminuyó, alcanzando el valor mínimo de 6,372 cuando se utilizó Ni(6%)Y.

La tabla 3 muestra la composición química del bio-oil, en el que fue posible la identificación de más de 30 compuestos. No se observaron diferencias en la composición de los bio-oils generados térmica o catalíticamente, aunque sí en el rendimiento del mismo, como se mencionara en párrafos anteriores.

Tabla 3. Composición química del bio-oil

Compuesto
Metanol
Ácido acético
2,3-pentanodiona
1-hidroxi-2-propanona
Propanal
Anhídrido acético
Furfural
4-hidroxi-4-metil-2-pentanona
2-butanona
1-acetiloxi-2propanona
2-metil-1-ciclopentanona
2-furanona
Metoxi-benceno
2-hidroxi-ciclopentanona
5-metil-furfural
1-acetiloxi-butanona
3-metil-2-furanona
2,2-dietil-3-metil-oxazolidina

Tetrahidro-2-furanmetanol
3-metil-1,2-ciclopentadiona
2,3-dimetil-ciclopentanona
4-metil-fenol
Guaiacol
3-etil-2-hidroxi-2-ciclopenten-1-one
p-cresol
4-etil-2-metoxi-fenol
4-hidroxi-3-metilacetofenona
Eugenol
Vainillina
2-metoxi-4-(1-propenil)-fenol
2-(4-metoxifenil)-1,3,2-dioxaborolano
Guaiacyl acetona
8-heptadeceno
1-pentadeceno
Ácido oleico, metil éster
Ácido palmitoleico (ácido 9-hexadecenoico)

4. Conclusiones

Se estudió el craqueo catalítico de los vapores producto de la pirolisis térmica de biomasa lignocelulósica sobre zeolitas Y, tanto en forma protónica como impregnadas con dos proporciones diferentes de Níquel. Los resultados indicaron un aumento considerable del rendimiento del bio-oil cuando el catalizador contenía 6% de metal. Por el contrario, no se observaron diferencias en la composición química del producto líquido.

Si bien el contenido de agua y la proporción de cada una de las especies presentes en el bio-oil no fue aún estudiada, la zeolita Y impregnada con Níquel se presenta como un material interesante para aumentar el rendimiento del producto líquido de la pirólisis.

Agradecimientos

Este proyecto fue parcialmente financiado por: UTN-PID 25E129 y 2099. Agradecemos a CONICET: L.B. Pierella y C. Saux (investigadores) y C. Fermanelli (becaria).

Referencias

- Aho, A., Kumar, N., Erañnen, K., Salmi, T., Hupa, M., Murzin, D.Yu. (2008). Catalytic pyrolysis of woody biomass in a fluidized bed reactor: Influence of the zeolite structure. *Fuel*, 87, 2493-2501.
- AL-Othman, Z.A., Ali, R., Naushad, Mu. (2012). Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies *Chemical Engineering Journal*, 184, 238-247.

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

Aysu, T., Küçük, M.M. (2014). Biomass pyrolysis in a fixed-bed reactor: Effects of pyrolysis parameters on product yields and characterization of products. *Energy*, 64, 1002-1025.

Basu, Prabir. (2013). Chapter 5: Pyrolysis. En: *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction*, 147-176.

Bolsa de Comercio de Córdoba (2006). Cap. 15: Encadenamiento Productivo del Maní. En: *El Balance de la Economía Argentina*. Web: <http://www.bolsacba.com.ar/files/C1506.pdf>

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

Carrier, M., Loppinet-Serani, M.A., Denux, D., Lasnier, J.M., Ham-Pichavant, F., Cansell, F., Monier, C.A. (2011). Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. *Biomass and Bioenergy*, 35, 298-307.

Casoni A., Curvetto N. y Volpe M. A., (2013). Catalizadores heterogéneos empleados en pirólisis de cáscara de girasol para obtención de biolíquidos. Actas del XVIII Congreso Argentino de Catálisis, San Luis.

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

García, J.R., Bertero, M., Falco, M., Sedran, U. (2015). Catalytic cracking of bio-oils improved by the formation of mesopores by means of Y zeolite desilication. *Applied Catalysis A: General*, 503, 1-8.

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

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

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

Man W., Qingjie G., Guojia F. (2013). Preparation and characteristics of medicinal activated carbon powders by CO₂ activation of peanut shells, *Powder Technology*, 247, 188-196.

Olivera, G., (2014) "Caracterización del cluster manisero argentino". XXIX Jornada Nacional del Maní. Web: http://inta.gob.ar/documentos/caracterizacion-del-cluster-manisero-argentino/at_multi_download/file/INTA%20_10_%20Caracterizaci%C3%B3n%20del%20cluster%20manisero%20Argentino.pdf

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

Raveendran, K., Ganesh, A., Khilar, K.C. (1996). *Fuel*, 75 (8), 987-998.

Renzini, M., Lerici, L., Sedran, U., Pierella, L., (2011). Stability of ZSM-11 and BETA zeolites during the catalytic cracking of low-density polyethylene. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 92, 450-455.

Sharma, A., Pareek, V., Zhang, D. (2015). Biomass pyrolysis—A review of modelling, process parameters and catalytic studies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 1081–1096.

SIIA/MAGyP (2015). Siembra, cosecha, producción y rendimiento. Ministerio de Agricultura Ganadería y Pesca. Sistema Integrado de Información Agropecuaria. Web: <http://www.siaa.gov.ar/apps/siia/estimaciones/estima2.php>

Stefanidis, S.D., Kalogiannis, K.G., Iliopoulou, E.F., Lappas, A.A., Pilavachi, P.A. (2011). In-situ upgrading of biomass pyrolysis vapors: Catalyst screening on a fixed bed reactor. *Bioresource Technology* 102, 8261–8267.

Xu, T., Liu, X. (2008). Peanut Shell Activated Carbon: Characterization, Surface Modification and Adsorption of Pb²⁺ from Aqueous Solution. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 16, 401-406.

Zhong Z., Yang Q., Li X., Luo K., Liu Y., Zeng G. (2012). Preparation of peanut hull-based activated carbon by microwave-induced phosphoric acid activation and its application in Remazol Brilliant Blue R adsorption, *Industrial Crops and Products*, 37, 178-185.