

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS, S.C

DEPARTAMENTO DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**Estudio del NiWO₄ como portador de
oxígeno en la gasificación de biocarbón
derivado de biomasa agroindustrial**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRÍA EN CIENCIA DE MATERIALES**

PRESENTA
LUCERO PÉREZ HERNÁNDEZ

ASESOR
Dr. ALEJANDRO LÓPEZ ORTIZ



CHIHUAHUA, CHIH A 14 DE FEBRERO DE 2025

RESUMEN

El crecimiento de la demanda global de energía y la urgencia de transitar hacia fuentes sostenibles han impulsado la investigación en procesos de conversión de biomasa. En este contexto, la biomasa lignocelulósica (LCB) se presenta como una alternativa prometedora para la producción de bioenergía, destacando el biocarbón (BC) como un intermediario clave en los procesos termoquímicos. Este estudio evalúa el tungstato de níquel (NiWO_4) como portador de oxígeno (OC) en la conversión termoquímica de biocarbón derivado de biomasa agroindustrial proveniente de Chihuahua, México, con el objetivo de optimizar su descomposición térmica y gasificación.

Para ello, se sintetizó y caracterizó el NiWO_4 mediante difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de dispersión de energía (SEM-EDS), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y análisis termogravimétrico (TGA). Paralelamente, se recolectaron, prepararon y analizaron residuos de cebolla y pino mediante SEM-EDS, análisis elemental CHONS, espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) y TGA. A partir de estas biomasas, se obtuvo biocarbón, caracterizado por XRD, SEM-EDS, CHONS, ICP-OES y FTIR. Posteriormente, se prepararon mezclas OC/BC, evaluadas mediante TGA, XRD y FTIR para evaluar el efecto del NiWO_4 en la conversión del biocarbón.

Además, se realizaron análisis termodinámicos permitieron determinar la distribución de productos sólidos y gaseosos en equilibrio, identificando Ni, C y WC en la fase sólida, y CO, CO_2 , H₂, H₂O y CH₄ en la fase gaseosa. Además, mediante un análisis de sensibilidad, se determinaron las condiciones óptimas para maximizar la producción de CO y favorecer el consumo de C.

Los resultados mostraron que NiWO_4 mejora significativamente la conversión del biocarbón respecto a un material inerte, con su reducción influenciada por la composición química del BC. Los análisis XRD, FTIR, TGA y los estudios termodinámicos permitieron proponer un mecanismo de reacción en el que las fases reducidas de W y Ni evidencian la transferencia de oxígeno del OC al BC. Además, la presencia de WO_2 y WC en las mezclas sugiere una reducción por pasos del NiWO_4 , donde el biocarbón actúa como agente reductor.

Estos hallazgos facilitarán el uso de biomasas lignocelulósicas convertidas en biocarbón para producir gas de síntesis a partir de fuentes renovables.

ABSTRACT

The increasing global energy demand and the pressing need to transition to sustainable sources have driven forward research into biomass conversion processes. In this context, lignocellulosic biomass (LCB) is recognized as a key alternative for bioenergy production, with biochar (BC) acting as a crucial intermediary in thermochemical processes. This study evaluates nickel tungstate (NiWO_4) as an oxygen carrier (OC) in the thermochemical conversion of biochar derived from agro-industrial biomass from Chihuahua, Mexico, aiming to improve its thermal decomposition and gasification.

To achieve this, NiWO_4 was synthesized and characterized using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and thermogravimetric analysis (TGA). Simultaneously, onion and pine residues were collected, prepared, and analyzed using SEM-EDS, CHONS elemental analysis, inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES), and TGA. Biochar was then obtained from these biomasses and characterized using XRD, SEM-EDS, CHONS, ICP-OES, and FTIR. Subsequently, OC/BC mixtures were prepared and evaluated using TGA, XRD, and FTIR to assess the effect of NiWO_4 on biochar conversion.

Additionally, thermodynamic analyses determined the equilibrium distribution of solid and gaseous products, finding Ni, C, and WC in the solid phase, and CO, CO_2 , H₂, H₂O, and CH₄ in the gas phase. Moreover, a sensitivity analysis was conducted to determine the optimal conditions for maximizing CO production and promoting C consumption.

The results showed that NiWO_4 significantly improves biochar conversion compared to an inert material, with its reduction influenced by the chemical composition of the BC. XRD, FTIR, TGA analyses, and thermodynamic studies allowed the proposal of a reaction mechanism in which the reduced phases of W and Ni provide evidence of oxygen transfer from OC to BC. Furthermore, the presence of WO₂ and WC in the mixtures suggests a stepwise reduction of NiWO_4 , where biochar acts as a reducing agent.

These findings will contribute to the application of lignocellulosic biomasses converted into biochar for syngas production from renewable sources.

AGRADECIMIENTOS

Expreso mi profundo agradecimiento a la *Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI)* por la beca otorgada, la cual hizo posible la realización de este proyecto de maestría.

Al *Centro de Investigación en Materiales Avanzados*, por brindar la infraestructura necesaria para el desarrollo de este trabajo.

A mi asesor, el *Dr. Alejandro López Ortiz*, por su invaluable orientación y acompañamiento en cada etapa del proyecto.

A los revisores, la *Dra. Virginia H. Collins Martínez* y el *Dr. Guillermo González Sánchez*, por el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo, así como por su guía, correcciones y confianza durante todo el proceso.

Al *Dr. Javier E. Morales Mendoza* por su entusiasmo, dedicación y guía en el proceso teórico-experimental, al *Dr. Jorge L. Domínguez Arvizu* y la *Dra. Blanca C. Hernández Majalca* por su apoyo en la caracterización experimental.

A mi familia: a mis padres, por su apoyo incondicional, y a mi hermana Eunice.

A mis amigos *Mariana* y *Néstor*, por su compañía, motivación y cuidado en los momentos difíciles, convirtiéndose en mi familia lejos de casa.

A mis amigos y colegas de laboratorio *Felipe, Cristian, Manuel, Kenia, José Luis, Alejandro, Iyiade y Hammed*, por su compañerismo, apoyo y las experiencias compartidas a lo largo de este camino.

A *Gerson*, por su acompañamiento, que me brindó seguridad y las herramientas necesarias para alcanzar este objetivo.

A la familia Aerial, que, sin saberlo, me brindó tranquilidad en momentos difíciles.

DEDICATORIA

A Eunice, por ser mi refugio, mi apoyo constante y la fuente de fortaleza que siempre necesito. Gracias por tu amor, tu motivación y por estar a mi lado en cada paso de este camino. Esta dedicación es un reflejo de mi eterna gratitud.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN.....	1
ABSTRACT	2
AGRADECIMIENTOS	3
DEDICATORIA.....	4
TABLA DE CONTENIDO	5
LISTA DE ABREVIATURAS	8
LISTA DE FIGURAS	11
LISTA DE TABLAS	13
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	14
1.1. Panorama energético global	14
1.2. Panorama energético nacional.....	15
1.3. Fuentes de energías renovables	16
1.4. Biomasa como fuente de bioenergéticos.....	17
1.5. Conversión de biomasa asistida con portadores de oxígeno.....	18
1.6. Justificación.....	19
1.7. Hipótesis.....	19
1.8. Objetivos	20
1.8.1. Objetivo general.....	20
1.8.2. Objetivos específicos	20
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES	21
2.1. Biomasa lignocelulósica.....	21
2.1.1. Celulosa	21
2.1.2. Hemicelulosa	21
2.1.3. Lignina.....	21
2.1.4. Extraíbles.....	22
2.1.5. Cenizas	22
2.2. Biomasa lignocelulósica como fuente energía.....	24

2.2.1.	Biomasa lignocelulósica en el panorama mundial	24
2.2.2.	Potencial de la biomasa lignocelulósica en México.....	24
2.2.3.	Papel de Chihuahua en la producción de biomasa lignocelulósica....	25
2.3.	Conversión de biomasa lignocelulósica	25
2.3.1.	Procesos bioquímicos	26
2.3.2.	Procesos termoquímicos.....	28
2.4.	Biocarbón	35
2.5.	El portador de oxígeno	37
2.5.1.	Óxidos de tungsteno como portadores de oxígeno	41
2.6.	Análisis termodinámico	43
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA		44
3.1.	Síntesis y caracterización del NiWO ₄	44
3.2.	Obtención y caracterización de biomasa.....	45
3.3.	Producción y caracterización de biocarbón	46
3.4.	Preparación de mezclas NiWO ₄ y biomasa	46
3.5.	Determinación de condiciones óptimas de reacción NiWO ₄ y biomasa....	47
3.6.	Preparación de mezclas NiWO ₄ y biocarbón	48
3.7.	Determinación de condiciones óptimas de reacción NiWO ₄ y biocarbón.48	
3.7.1.	Analisis de termodinámico.....	48
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN		51
4.1	Caracterización de NiWO ₄	51
4.1.1.	FTIR y XRD.....	51
4.1.2.	SEM-EDS	52
4.2	Ánálisis composicional y proximal para biomasa	53
4.3	Ánálisis elemental y composición de cenizas de biomasa y biocarbón....	54
4.4	Ánálisis morfológico (SEM) y térmico de las biomassas B1 y B2	56
4.5	Ánálisis morfológico (SEM) de los biocarbón	57
4.6	Ánálisis térmico de los biocarbón	59

4.6.1.	Producción de biocarbón: Horno tubular	59
4.6.2.	Producción de biocarbón: TGA.....	62
4.7	Caracterización de biocarbón producidos en TGA	63
4.8	Mezclas biomasa-NiWO ₄	65
4.9	Mezclas biocarbón-NiWO ₄	67
4.10	Caracterización de mezclas NiWO ₄ -biocarbón: FTIR y XRD.....	70
4.11	Analisis termodinámico	73
4.11.1.	Análisis de sensibilidad.....	77
4.12	Mecanismo de reducción del NiWO ₄ con biocarbón	79
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES	81	
CAPÍTULO 6. REFERENCIAS	82	

LISTA DE ABREVIATURAS

%p/p	Porcentaje en peso	CE	Celulosa
%W_{tot}	Porcentaje de pérdida de peso total de las mezclas	CeFeO₃	Ferrita de cerio
°C	Grados Celsius	CeO₂	Dióxido de cerio
µm	Micrómetro	CFE	Comisión Federal de Electricidad
ACE	Acetona	CH₃COOH	Ácido acético
Al	Aluminio	CH₄	Metano
Al₂O₃	Óxido de aluminio	CHP	Generación Combinada de Calor y Electricidad
Ar	Argón	CL	Ciclo químico
ASTM	Sociedad Estadounidense de Pruebas y Materiales	CLG	Gasificación por ciclos químicos
ASU	Unidades de separación de aire	CLG-SR	Sistema de gasificación por ciclos químicos acoplado con reformado de vapor
B1	Biomasa de cebolla	Co	Cobalto
B2	Biomasa de pino	CO	Monóxido de carbono
Ba	Bario	CO₂	Dióxido de carbono
BaFe₂O₄	Ferrita de bario	COVID-19	Enfermedad por coronavirus 2019
BC	Biocarbón	CoWO₄	Tungstato de cobalto
BC1	Biocarbón derivado de la biomasa de cebolla	Cr₂O₃	Óxido de cromo(III)
BC2	Biocarbón derivado de la biomasa de pino	Cu	Cobre
BCLRWS	Reformado y Separación del Agua por Ciclo Químico de Biomasa	CuFe₂O₄	Ferrita de cobre
BTU	Unidades térmicas británicas	αDC	Material inerte ZrO ₂
BuOH	Butanol	DC/B1	Mezcla de ZrO ₂ y biomasa de cebolla
C	Carbono	DC/B2	Mezcla de ZrO ₂ y biomasa de pino
C₅H₁₀O₅	Xilosa	DC/BC1	Mezcla de ZrO ₂ y biocarbón de cebolla
C₆H₁₄	Hexano	DC/BC2	Mezcla de ZrO ₂ y biocarbón de pino
Ca	Calcio	EDS	Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X
Ca₂Fe₂O₅	Ferrita de calcio	EHI	Índice Efectivo de Hidrógeno
CaCO₃	Carbonato de calcio	EJ	Exajulio
CaFe₂O₄	Ferrita de calcio y hierro	EtOH	Etanol

LISTA DE ABREVIATURAS

Fe	Hierro	kW	Kilovatio
Fe₂O₃	Óxido de hierro	L	Litro
FeWO₄	Tungstato de hierro	La_{0.8}K_{0.2}MnO₃	Perovskita de lantano, potasio manganoso oxígeno
G	Guaiacilo	LCB	Biomasa lignocelulósica
g	Gramo	LN	Lignina
g/Nm³	Gramos por metro cúbico normalizado	m²	Metro cuadrado
Gas de síntesis	Mezcla de hidrógeno molecular, monóxido de carbono, dióxido de carbono y metano	Me	Metal
GEI	Gases de efecto invernadero	MeOH	Metanol
GR	Reactor de gasificación	Me_xO_y	Óxido metálico
GtCO_{2e}	Gigatoneladas de dióxido de carbono equivalente	Me_xO_{y-z}	Compuesto intermedio en el que un metal se oxida parcialmente, con una cantidad variable de oxígeno
GW	Gigavatios	Mg	Magnesio
H	Hidrógeno	mg	Miligramo
h	Hora	Mgal	Millones de galones
H₂	Hidrógeno molecular	MgAl₂O₄	Spinel de magnesio-aluminio
H₂O	Aqua	MgFe₂O₄	Ferrita de magnesio y hierro
H₂S	Sulfuro de hidrógeno	min	Minutos
HCl	Ácido clorhídrico	MJ	Megajulio
HE	Hemicelulosa	mL	Militro
HTL	Licuefacción hidrotérmica	Mlb	Millones de libras
i-BuOH	iso-Butano	mmol/g	Milimoles por gramo
ICP-OES	Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente	Mn	Manganoso
IRENA	Agencia Internacional de Energías Renovables	MnWO₄	Tungstato de manganoso
K	Potasio	MPa	MegaPascal
K₂CO₃	Carbonato de potasio	Mt/a	Millones de toneladas anuales
Kg	Kilogramo	MW	Megavatio
kmol	Kilomol	MWh	Megavatios-hora
KOH	Hidróxido de potasio	MWO₄	Óxidos mixtos de tungstato (M = Fe, Co, Mn o Ni)

LISTA DE ABREVIATURAS

N	Nitrógeno	PhCH₃	Tolueno
N₂	Nitrógeno molecular	PM	Material particulado
Na₂CO₃	Carbonato de sodio	POX-MeO	Procesos de oxidación parcial de metano
Na₂WO₄•2H₂O	Tungstato de sodio dihidratado	Pt/C	Platino sobre carbón
Ni	Níquel	redox	Reducción-oxidación
Ni(NO₃)₂•6H₂O	Nitrato de níquel hexahidratado	rpm	Revoluciones por minuto
Ni/ZrO₂	Níquel sobre dióxido de zirconio	Ru/C	Rutenio sobre carbón
NiFe₂O₄	Ferrita de níquel	S	Azufre
NiO	Óxido de níquel	s	Segundos
NiWO₄	Tungstato de níquel	SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
NO_x	Óxidos de nitrógeno	Si	Silicio
NREL	Laboratorio Nacional de Energías Renovables	SO_x	Óxidos de azufre
O	Oxígeno	SR	Rreactor de vapor
O₂	Oxígeno molecular	Syr	Siringilo
OAs	Ácidos orgánicos	TGA	Análisis Termogravimétrico
OC	Portador de oxígeno (NiWO ₄)	TJ/año	Terajulios por año
OC/B1	Mezcla de NiWO ₄ y biomasa de cebolla	USD	Dólar estadounidense
OC/B2	Mezcla de NiWO ₄ y biomasa de pino	vH₂O	Vapor de agua
OC/BC1	Mezcla de NiWO ₄ y biocarbón de cebolla	WGS	Reactores de cambio agua-gas
OC/BC2	Mezcla de NiWO ₄ y biocarbón de pino	WO₃	Trióxido de tungsteno
OCs	Portadores de oxígeno	WO_x	Óxidos de tungsteno (diferentes estados de oxidación del tungsteno)
ODS	Objetivos de Desarrollo Sostenible	XRD	Difracción de rayos X
OTC	Capacidad para transferir oxígeno	ZrO₂	Óxido de zirconio
P	Fósforo		
p-CumOH	Alcohol p-cumarílico		
Pd/C	Paladio sobre carbón		
PEMEX	Petróleos Mexicanos		

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representación esquemática de la estructura de la biomasa lignocelulósica compuesta por a) celulosa (glucosa unida por enlaces β -1,4), b) hemicelulosas (azúcares y ácidos urónicos) y c) lignina (alcoholes p-cumarílico, coniferílico y sinapílico), junto con las capas de la célula vegetal: lamela media, pared celular primaria y membrana plasmática (adaptado de Okolie et al., 2021[38] & Ren et al., 2024 [46]).....	23
Figura 2. Representación esquemática de las diferentes rutas de conversión de biomasa: a) Digestión anaeróbica; b) Fermentación; c) Licuefacción hidrotermal (HTL); d) Pirólisis y e) Gasificación (Adaptado de Awasthi et al., [62])	26
Figura 3. Esquema del sistema CLG-SR, (Adaptado de Lin et al., [28])	35
Figura 4. Las rutas de reacción de pirólisis propuestas: (a) celulosa, (b) hemicelulosa y (c) lignina. (Adaptado de Chen et al. [83]).....	37
Figura 5. a) Diagrama de Ellingham para la comparación de portadores de oxígeno. b) Zona de óxidos metálicos para el ciclo químico de oxígeno. (Adaptado de [94])ac	40
Figura 6. Representación esquemática de configuración de reactores y posibles productos de reacción en el análisis termodinámico en Aspen Plus® V14.....	49
Figura 7. a) Difractograma y b) Análisis FTIR del NiWO ₄ sintetizado.....	52
Figura 8. Micrografías de a) 5000X y b) 500X aumentos. c) Resultados de análisis elemental EDS d) Histograma de distribución del tamaño de partícula	53
Figura 9. Composición de cenizas de cáscara de cebolla (B1) y corteza de pino (B2) y sus biocarbón (BC1-1P y BC2-1P), con los componentes inorgánicos principales expresados como porcentajes del total de cenizas.....	56
Figura 10. Micrografías de las biomasas a) B1 y b) B2 a 1,000X y 5,000X de aumento, respectivamente. Pruebas de descomposición térmica de la biomasa B1 a diferentes rampas de calentamiento (5, 10, 15 y 20 °C/min) para c) B1 y d) B2 Perfiles de deconvolución para la curva DTG a 10°C/min de la biomasa e) B1 y f) B2	57
Figura 11. Micrografías de los biocarbón a) BC1-1P y b) BC2-1P a 1,000X y 5,000X de aumento, respectivamente. Espectros EDS de los biocarbón c) BC1-1P y d) BC2-2P.	58
Figura 12. Curvas de análisis termogravimétrico (TGA) Espectros FTIR de biocarbones producidos en horno tubular: a) Comparación de las muestras BC1-1P y BC1-2P, y b) comparación de BC2-1P y BC2-2P	59
Figura 13 Espectros FTIR de biocarbones producidos en horno tubular: a) Comparación de las muestras BC1-1P y BC1-2P, y b) comparación de BC2-1P y BC2-2P.	60
Figura 14 a) Difractograma del biocarbón BC2-2P y b) Análisis TGA de BC2-2P y pruebas de descomposición térmica del mismo lote bajo las mismas condiciones	61
Figura 15. Producción de biocarbón in-situ y evaluación de estabilidad térmica para a) BC1-3P y b) BC2-3P.....	63
Figura 16. . Producción de biocarbón in-situ para a) BC1-3P y b) BC2-3P usados en mezclas OC/BC-3P	63

Figura 17. Espectros FTIR de biocarbones producidos en TGA y pruebas de descomposición térmica para a) BC1-3P y c) BC2-3P. Difractogramas de rayos X de biocarbones producidos b) BC1-3P y d) BC2-3P.....	65
Figura 18. Análisis TGA de las mezclas en diferentes proporciones de a) DC-B1 vs OC/B1 y b) DC-B2 vs OC/B2 utilizando una rampa de calentamiento de 10°C/min bajo N ₂	67
Figura 19. Curvas de conversión para las mezclas a) OC/B1 7/3, 6/4 y 3/7 y b) OC/B2 8/2,6/4 y 3/7	67
Figura 20. Análisis TGA de las mezclas en proporciones de DC/BC1-3P vs OC/BC1-3P a) 7/3 y b) 3/7. Mezcla en proporciones de DC/BC2-3P vs OC/BC2-3P. c)6/4 y d) 4/6. Derivada del grado de conversión para c) DC/BC1-3P vs OC/BC1-3P y d) DC/BC2-3P vs OC/BC2-3P.....	69
Las Figura 21 muestra los patrones XRD de los biocarbones BC1-3P y BC2-3P, junto con el NiWO ₄ sintetizado, cuya estructura cristalina está indexada según la ficha ICDD: 00-015-0755. También se incluyen los difractogramas de las mezclas OC/BC1-3P (7/3 y 3/7) y OC/BC2-3P (6/4 y 4/6), que fueron analizadas para evaluar la interacción entre OC y biocarbones. En la Tabla 7 se presentan las posibles reacciones entre las mezclas estudiadas, reflejando los cambios en las fases metálicas de Ni y W, así como la formación de compuestos intermedios como WO ₂ y WC.	70
Figura 22. Patrones XRD y FTIR de NiWO ₄ sintetizado, BC y mezclas OC/BC de 1-2) BC1-3P y 3-4) BC2-3P	72
Figura 23. Distribución de productos sólidos en equilibrio termodinámico para mezclas OC/BC1-3P a) 7/3 y b)7/3; OC/BC2-3P c) 6/4 y d) 4/6.....	75
Figura 24. Distribución de productos gaseosos en equilibrio termodinámico para mezclas OC/BC1-3P a) 7/3 y b)7/3; OC/BC2-3P d) 6/4 y e) 4/6. c) Razón CO/CO ₂ y CO/C mezclas OC/BC f) Distribución porcentual total de productos en el equilibrio para mezclas OC/BC1-3P y OC/BC2-3P	76
Figura 25. Análisis de sensibilidad para la producción de CO y formación de C a diferentes temperaturas y alimentaciones de NiWO ₄ : a), c) CO y b), d) C en BC1 y BC2, respectivamente.	78
Figura 26. Representación esquemática del mecanismo para la reacción entre NiWO ₄ y biocarbón	79

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Resumen de los mecanismos de pirólisis para los componentes de la biomasa _____	32
Tabla 2. Tabla de lotes de biocarbón producidos _____	46
Tabla 3. Condiciones de alimentación del reactor RYield para la producción de biocarbón _____	49
Tabla 4. Condiciones de alimentación del reactor RGibbs _____	50
Tabla 5. Caracterización de biomasas: Cáscara de cebolla (B1) y corteza de pino (B2) _____	54
Tabla 6. Análisis elemental (% en peso, base seca) _____	54
Tabla 8. Distribución de productos del análisis termodinámico realizado en reactor RGibbs _____	73
Tabla 9. Razón CO/CO ₂ , relación CO/C y selectividad en distintas proporciones de OC/BC _____	74
Tabla 10. Condiciones óptimas de gasificación y producción de CO para las mezclas de biocarbón BC1 y BC2 en presencia de NiWO ₄ _____	77

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

El crecimiento de la población, los avances tecnológicos, la industrialización y la urbanización han impulsado una creciente demanda global de energía, un recurso fundamental para satisfacer necesidades básicas, impulsar el desarrollo económico y sostener estilos de vida contemporáneos. Actividades esenciales como el transporte de bienes, la producción industrial, la calefacción y la iluminación dependen directamente del acceso a fuentes de energía confiables. Por lo tanto, el desarrollo económico depende directamente del progreso en las tecnologías energéticas.

1.1. Panorama energético global

En las últimas cuatro décadas, el aumento acelerado de la demanda energética global ha sido satisfecho principalmente por combustibles fósiles. En 2018, la contribución de las diferentes fuentes de energía se distribuyó de la siguiente manera: petróleo (33,6%), carbón (27,2%), gas natural (23,9%), energía hidroeléctrica (6,8%), energía nuclear (4,4%) y energías renovables (4%) [1]. Para 2023, los recursos fósiles representaron el 80% del requerimiento energético global, evidenciando una disminución de su aportación total. No obstante, entre 2013 y 2023, la demanda energética mundial creció un 15%, lo que plantea incertidumbre acerca de la disponibilidad de energía en el futuro, especialmente debido a las estimaciones de una población mundial que podría superar los 10 mil millones para el año 2050 [2,3].

Aunque los combustibles fósiles han sido claves para la industrialización y la mejora en la calidad de vida, su uso desmesurado ha elevado significativamente los niveles de CO₂ en la atmósfera, provocando graves daños ambientales que aceleran el cambio climático. A pesar de la firma del Acuerdo de París en 2015, que compromete a los países a limitar el aumento de la temperatura global a menos de 2 °C respecto a los niveles preindustriales, y a 1.5 °C si es posible, la situación sigue siendo preocupante [4]. En 2021, el CO₂ fue el principal responsable de los GEI, y los siete mayores emisores globales, que han permanecido constantes desde entonces, incluyen a Brasil, China, India, Indonesia, la Unión Europea, Rusia y Estados Unidos, que generaron 33 GtCO₂e [5]. Las emisiones globales de GEI aumentaron un 1.2% de 2021 a 2022, alcanzando un récord de 57.4 GtCO₂e. Además, en 2023, se registraron 86 días con temperaturas superiores a los 1.5 °C por encima de los niveles preindustriales lo que demuestra que, aunque el número de compromisos para alcanzar emisiones netas cero continúa en aumento, la confianza en su implementación sigue siendo baja [6].

El consumo energético también ha tenido que ajustarse a nuevas realidades. En 2020, la pandemia de COVID-19 desestabilizó el mercado energético, principalmente debido al desequilibrio creciente entre la oferta y la demanda de energía. Como resultado, hubo una caída pronunciada de los precios, menor demanda de petróleo, incremento en las emisiones de CO₂, interrupciones en el suministro de energía y aumento del desempleo [7]. Aunque a mediados de 2021 los precios del petróleo comenzaron a recuperarse, alcanzando, e incluso superando, los 100 USD por barril tras haber llegado a niveles negativos en 2020, la crisis energética mundial se agravó aún más con la invasión de Ucrania por parte de Rusia en 2022 [8].

Este conflicto ha deteriorado las relaciones comerciales, generando volatilidad en los precios, escasez y preocupaciones sobre la seguridad energética global. En Europa, aunque los efectos iniciales de las fluctuaciones de precios se moderaron a principios de 2024, con el gas natural acercándose a los niveles previos a la crisis, los costos siguen siendo superiores a los de 2023 debido a la elevada demanda y a la limitada oferta de gas natural licuado. A estas tensiones se suman otros riesgos geopolíticos: las sanciones impuestas a Rusia han incrementado la amenaza de ataques en puntos estratégicos como el Estrecho de Ormuz y el Canal de Suez, que juntos transportan 27.5 millones de barriles diarios de petróleo, principalmente hacia Asia y Europa [6,8].

En este panorama las tensiones geopolíticas, las limitaciones en la oferta y la creciente demanda plantean desafíos para la estabilidad económica y la transición hacia nuevas fuentes de energía. La diversificación de suministros, el impulso a la investigación y el desarrollo tecnológico, así como la cooperación internacional serán esenciales para garantizar un acceso energético seguro y asequible. Sin embargo, la sostenibilidad a largo plazo dependerá de la capacidad de los países para equilibrar las necesidades inmediatas con inversiones estratégicas enfocadas en reducir la dependencia a combustibles fósiles a través del uso de energías renovables.

1.2. Panorama energético nacional

En México, el sector energético es pilar del desarrollo económico, productivo y social. En 2020, el país se posicionó como el 13.^º mayor productor de petróleo crudo y 25.^º en reservas a nivel mundial. A pesar de que el 32.6 % de la electricidad generada en ese año provino de fuentes limpias y la cobertura eléctrica alcanzó un 96.6%, el país aún enfrenta desafíos en materia climática [9].

Si bien México fue la primera gran economía emergente productora de petróleo en adoptar legislaciones para mitigar el cambio climático y logró casi triplicar su generación eléctrica a partir de fuentes renovables entre 2015 y 2022, no está cerca de cumplir los objetivos del Acuerdo de París. Actualmente, existe una brecha del 15 % en la implementación de medidas para reducir emisiones de GEI, evidenciando que las acciones adoptadas son insuficientes para alcanzar sus compromisos internacionales [9,10].

Desde 2018, las políticas públicas del gobierno han buscado la autosuficiencia energética a través del fortalecimiento de los recursos nacionales de hidrocarburos, como PEMEX y la CFE, en lugar de priorizar la competencia y la participación privada en el sector energético [11]. De acuerdo con el Plan Nacional de Energía, se espera que la CFE genere el 54 % de la energía eléctrica nacional, mientras que el 46 % restante estará a cargo de la inversión privada. Por otro lado, legislaciones como la Ley para el Aprovechamiento de Energías Renovables y el Financiamiento de la Transición Energética, así como la Ley de Promoción y Desarrollo de los Bioenergéticos, han sido las bases para estrategias a gran escala orientadas al aprovechamiento de fuentes renovables [12–14].

México se encuentra en una posición geográfica privilegiada para convertirse en una potencia de energía limpia debido a la distribución de recursos renovables y el relativamente bajo costo de generación de este tipo de energía. De acuerdo con un informe del NREL, el país posee un potencial técnico de 24,918 GW en energía solar fotovoltaica, 3,669 GW en energía eólica y 2.5 GW en energía geotérmica [15]. La implementación a gran escala de estas fuentes de energía podría atraer inversiones por 17 mil millones USD y generar más de 72,000 empleos directos.

El aumento en la demanda energética de México resalta la necesidad de diversificar las fuentes de energía y modernizar la infraestructura, fomentando inversiones que equilibren la seguridad energética con la sostenibilidad climática. Resulta imperativo promover la transición energética y fomentar la investigación orientada a la generación de energía a partir de fuentes renovables.

1.3.Fuentes de energías renovables

En respuesta a los desafíos energéticos y climáticos actuales, las fuentes de energías alternativas han surgido como una solución para diversificar la matriz energética, reducir las emisiones de GEI y promover un desarrollo más sostenible.

Las energías renovables provienen de fuentes naturales que se regeneran a un ritmo superior al de su consumo. A menudo, son más económicas y generan un mayor número de empleos que los combustibles fósiles en la mayoría de los países. En Estados Unidos, las energías renovables representaron el 9% del consumo total de energía primaria en 2023, equivalente a 8.24 cuatrillones de BTU. Este porcentaje se distribuye entre distintas fuentes renovables, siendo la bioenergía la principal, con un aporte del 60% del total desglosado en un 32% de biocombustibles, 23% de madera y un 5% de residuos de biomasa. La energía eólica tuvo una contribución del 18%, seguida por la solar con el 11%, la hidroeléctrica con el 10% y la geotérmica con un 1% [16,17]. Para profundizar en el impacto de las fuentes de energías alternativas, resulta crucial destacar el papel de la biomasa como principal contribuyente a la bioenergía.

1.4.Biomasa como fuente de bioenergéticos

En este contexto, la biomasa se destaca como un recurso valioso para la producción de productos bioenergéticos, como el gas de síntesis, bioaceite y el BC [18,19]. Su alta reactividad y contenido volátil la hacen adecuada para diversos procesos de conversión que dependen de las propiedades químicas de sus componentes principales: CE, HE y LN [20]. Se estima que 1 mil millones de toneladas de biomasa podrían producir hasta 50 mil Mgal de biocombustibles, generar 50 mil Mlb de productos químicos y bioproductos derivados, y proveer 85 mil MWh de electricidad, suficientes para abastecer a 7 millones de hogares [21].

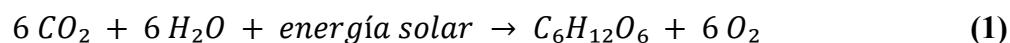
La LCB destaca por su capacidad de transformarse en productos de valor agregado, contribuyendo al cumplimiento de diversos ODS. Durante su ciclo de vida, la LCB recicla CO₂ atmosférico (Ecuación 1), mitigando el cambio climático (ODS 13¹) y diversificando la matriz energética mediante la producción de biocombustibles avanzados como el bioetanol y el biodiésel (ODS 7²). Además, su integración en biorrefinerías promueve la industrialización sostenible (ODS 9³), fomenta el empleo verde y fortalece las economías locales, especialmente en áreas rurales.

¹ ODS 13: Objetivo de Desarrollo Sostenible 13 – Acción por el Clima

² ODS 7: Objetivo de Desarrollo Sostenible 7 – Energía Asequible y No Contaminante

³ ODS 9: Objetivo de Desarrollo Sostenible 9 – Industria, Innovación e Infraestructura

Asimismo, impulsa patrones de consumo responsables (ODS 12⁴) y contribuye a la conservación de la biodiversidad (ODS 15⁵) [22].



Ashfaq et al. [23], clasifica las fuentes de biomasa en cuatro categorías principales:

- a. *Plantas energéticas*, como flores herbáceas, plantas leñosas y cultivos industriales.
- b. *Residuos agrícolas*, tanto de origen vegetal como animal.
- c. *Residuos industriales*, como lodos de depuradora y desechos de procesos.
- d. *Residuos forestales*, que incluyen restos de troncos, árboles y arbustos.

Además, existen combinaciones entre estas categorías, como los residuos agroindustriales, que integran subproductos y desechos generados por actividades agrícolas, industriales y forestales. [24].

1.5. Conversión de biomasa asistida con portadores de oxígeno

La conversión de biomasa ocurre a través de métodos bioquímicos como la fermentación y la digestión anaeróbica, o métodos termoquímicos como HTL, combustión, gasificación y pirólisis [18]. Entre estos procesos, la pirólisis y la gasificación convierten eficazmente a la LCB en bioenérgéticos. La pirólisis descompone la biomasa a 400–700°C sin oxígeno, produciendo BC, bioaceite y gas de síntesis. En la etapa posterior de gasificación, el BC se convierte aún más utilizando fuentes de oxígeno como aire, vapor, CO₂ o un OC mejorando el proceso y el rendimiento del producto [25,26]. Los OCs juegan un papel importante en la gasificación de LCB, facilitando reacciones químicas a través de ciclos de liberación y absorción de oxígeno. Su interacción con la biomasa permite la descomposición eficiente de materiales orgánicos complejos. Los Me_xO_y basados en Ni, Fe, Cu, Mn y Co han demostrado ser efectivos para la gasificación de LCB, ya que crean efectos sinérgicos que mejoran la transferencia de oxígeno y las reacciones redox, mejorando la selectividad en la formación de productos [27,28]. Su estructura cristalina bien definida permite un ciclo redox efectivo, donde los estados metálicos reducidos reaccionan

⁴ ODS 12: Objetivo de Desarrollo Sostenible 12 – Producción y Consumo Responsables

⁵ ODS 15: Objetivo de Desarrollo Sostenible 15 – Vida de Ecosistemas Terrestres

con los gases y se reoxidan con vapor [26]. La estabilidad térmica y la prevención de la sinterización son características importantes para que estos materiales mantengan su actividad a lo largo del tiempo.

En este contexto, NiWO₄ emerge como un candidato prometedor para su uso como OC en los procesos de conversión de LCB debido a sus propiedades redox, estabilidad térmica y capacidad para someterse a ciclos repetidos de reducción y oxidación sin una degradación significativa [29,30].

A pesar de su potencial, el uso de NiWO₄ como OC para mejorar la conversión de LCB sigue siendo un área poco explorada. Hasta ahora no se han reportado estudios sobre la conversión de LCB ni la gasificación de su BC derivado utilizando NiWO₄ como OC. Esta investigación busca abordar este vacío en la literatura evaluando el comportamiento del NiWO₄ en la conversión de LCB y BC agroindustrial. Para ello, se establecerán condiciones experimentales óptimas considerando diferentes relaciones OC/LCB mediante TGA. Adicionalmente, se optimizarán las condiciones de síntesis para producir BC a partir de ambas biomasas y se evaluará la eficiencia de conversión del BC en presencia y ausencia de NiWO₄, analizando la pérdida de peso y el comportamiento térmico de las mezclas OC/BC en comparación con un material inerte.

1.6. Justificación

La conversión termoquímica de biomasa lignocelulósica derivada de residuos agroalimentarios, marinos, agrícolas y forestales es una alternativa sostenible para generar energía renovable y reducir el uso de combustibles fósiles.

Sin embargo, los métodos tradicionales presentan limitaciones en su eficiencia y la generación de emisiones contaminantes. Para abordar estos desafíos, se propone el uso de NiWO₄ como portador de oxígeno, optimizando la descomposición de la biomasa lignocelulósica y la gasificación del biocarbón resultante.

1.7. Hipótesis

El empleo de NiWO₄ como portador de oxígeno en la gasificación de biocarbón derivado de biomasa lignocelulósica agroindustrial permite alcanzar una conversión del biocarbón a productos gaseosos de al menos un 17% mayor en comparación con el proceso de gasificación convencional.

1.8.Objetivos

1.8.1. *Objetivo general*

Sintetizar, caracterizar y evaluar el NiWO₄ como portador de oxígeno en la conversión termoquímica de biocarbón derivado de biomasa lignocelulósica agroindustrial, evaluando su eficiencia en la promoción de la descomposición térmica y la gasificación del biocarbón.

1.8.2. *Objetivos específicos*

- a. Sintetizar y caracterizar a el NiWO₄ como portador de oxígeno
- b. Caracterizar química y físicamente los residuos de cebolla y pino como biomasas agroindustriales
- c. Determinar las condiciones óptimas de reacción para diferentes relaciones OC/Biomasa utilizando TGA
- d. Determinar las condiciones óptimas de síntesis para la producción de biocarbón a partir de ambas biomasas
- e. Caracterizar química y físicamente el biocarbón producido
- f. Evaluar la eficiencia de conversión del biocarbón en presencia y ausencia de NiWO₄ mediante el análisis de la pérdida de peso y el comportamiento térmico de las mezclas OC/Biocarbón, en comparación con un material inerte.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

2.1.Biomasa lignocelulósica

La LCB una de las fuentes más abundantes y versátiles de biomasa renovable, está compuesta principalmente por CE, HE, , extraíbles y cenizas. Entre ellos, la CE, HE, y LN contribuyen proporcionando resistencia estructural a las paredes celulares de las plantas mediante enlaces covalentes, fuerzas de Van der Waals y puentes de hidrógeno [31,32].

2.1.1.*Celulosa*

La CE, principal componente de la LCB, es un polímero lineal altamente cristalino compuesto por entre 7000 y 15,000 unidades de β -1,4-D-glucosa [33]. Durante la biosíntesis, las cadenas de CE se ensamblan en fibrillas que, a su vez, se agrupan para formar microfibrillas. La estructura de estas microfibrillas varía según la especie vegetal y del proceso biosintético. Además, la disposición ordenada o desordenada de las cadenas de CE influye en su grado de cristalinidad, lo que impacta directamente en las propiedades de la biomasa y, por ende, en su rendimiento en procesos de conversión a biocombustibles y otros productos [34,35].

2.1.2.*Hemicelulosa*

A diferencia de la CE, la HE es un heteropolisacárido con una composición variable que integra pentosas, hexosas y ácidos urónicos en una matriz de cadenas cortas, lo que le confiere una estructura amorfa y un menor grado de polimerización. Su cadena principal, generalmente, está formada por unidades repetitivas de monosacáridos, predominantemente xilosa ($C_5H_{10}O_5$), enlazadas mediante enlaces β -(1→4), con puntos de ramificación en posiciones (1→2), (1→3) y (1→6) [32,36]. Las estructuras químicas de los diferentes monosacáridos que componen la HE se muestran en la **Figura 1b**. El porcentaje de la cantidad presente de HE varía entre diferentes biomasas, por ejemplo, las maderas blandas y duras típicamente tienen de 18-23% y 10-15% en peso, respectivamente, mientras que las plantas herbáceas contienen entre 20 y 25% en peso de HE [37].

2.1.3.*Lignina*

La LN es un polímero no cristalino con estructura tridimensional altamente irregular. Está formada principalmente por tres unidades monoméricas básicas: Syr, G y p-CumOH, cuyas proporciones

varían según la fuente de biomasa. En maderas duras, por ejemplo, predominan las unidades Syr y G en proporciones similares, mientras que en maderas blandas predominan las unidades G, y en biomasa no leñosa se encuentran las tres unidades en diferentes proporciones [38,39]. Además, la LN contiene enlaces tipo éter (C-O-C) y enlaces carbono-carbono (C-C), siendo los primeros, los más reactivos y los principales responsables de facilitar los procesos de despolimerización durante su conversión [40].

2.1.4. Extraíbles

Aunque los biopolímeros estructurales de alto peso molecular (CE, HE y LN) dominan la composición química de la LCB, también existen otros componentes poliméricos, conocidos como extraíbles, que están presentes en menor cantidad y no forman parte de la pared celular. Estos extraíbles están compuestos principalmente de terpenos, terpenoides, esteroides, grasas, lípidos, proteínas y compuestos fenólicos, y pueden ser eliminados de la biomasa mediante extracción con solventes orgánicos como EtOH, C₆H₁₄ o PhCH₃ sin afectar las propiedades mecánicas de la misma [41,42]. A pesar de no ser parte de la pared celular, los extraíbles desempeñan funciones de protección, almacenamiento de energía y regulación de la humedad en la biomasa [38].

2.1.5. Cenizas

Las cenizas son el residuo inorgánico no combustible compuesto principalmente por silicatos (SiO₂, Si(OH)₄), sales iónicas (NaCl, KCl, NaNO₃, KNO₃), oxalatos (CaC₂O₄), carbonatos (CaCO₃, MgCO₃), óxidos metálicos (Fe₂O₃, Fe₃O₄), compuestos de metales alcalinotérreos (CaCl₂, MgCl₂), fosfatos (Ca₃(PO₄)₂, Mg₃(PO₄)₂) y sulfuros (SO₄²⁻, SO₃²⁻) [41,43]. La cantidad de ceniza presente en los diferentes tipos de biomasa varía considerablemente, generalmente entre el 0.5% en la madera y hasta el 12% en residuos herbáceos, debido a la absorción de nutrientes durante el crecimiento de las plantas. Estas diferencias están influenciadas por factores ambientales como la temperatura, la humedad y la presión atmosférica durante el crecimiento de las plantas, los cuales determinan la absorción de nutrientes [44].

La composición inorgánica de las cenizas impacta durante los procesos termoquímicos de conversión de LCB. Los elementos alcalinos y alcalinotérreos presentes pueden catalizar la descomposición de la biomasa, mientras que los aluminosilicatos pueden fusionarse parcialmente y formar aglomerados [44]. Por otro lado, compuestos como carbonatos, oxalatos y cloruros

tienden a descomponerse, lo que genera desafíos operativos como la formación de depósitos, emisión de cenizas volátiles, corrosión y erosión de los reactores. Estos problemas incrementan los costos de operación y mantenimiento, afectando la eficiencia del sistema [45].

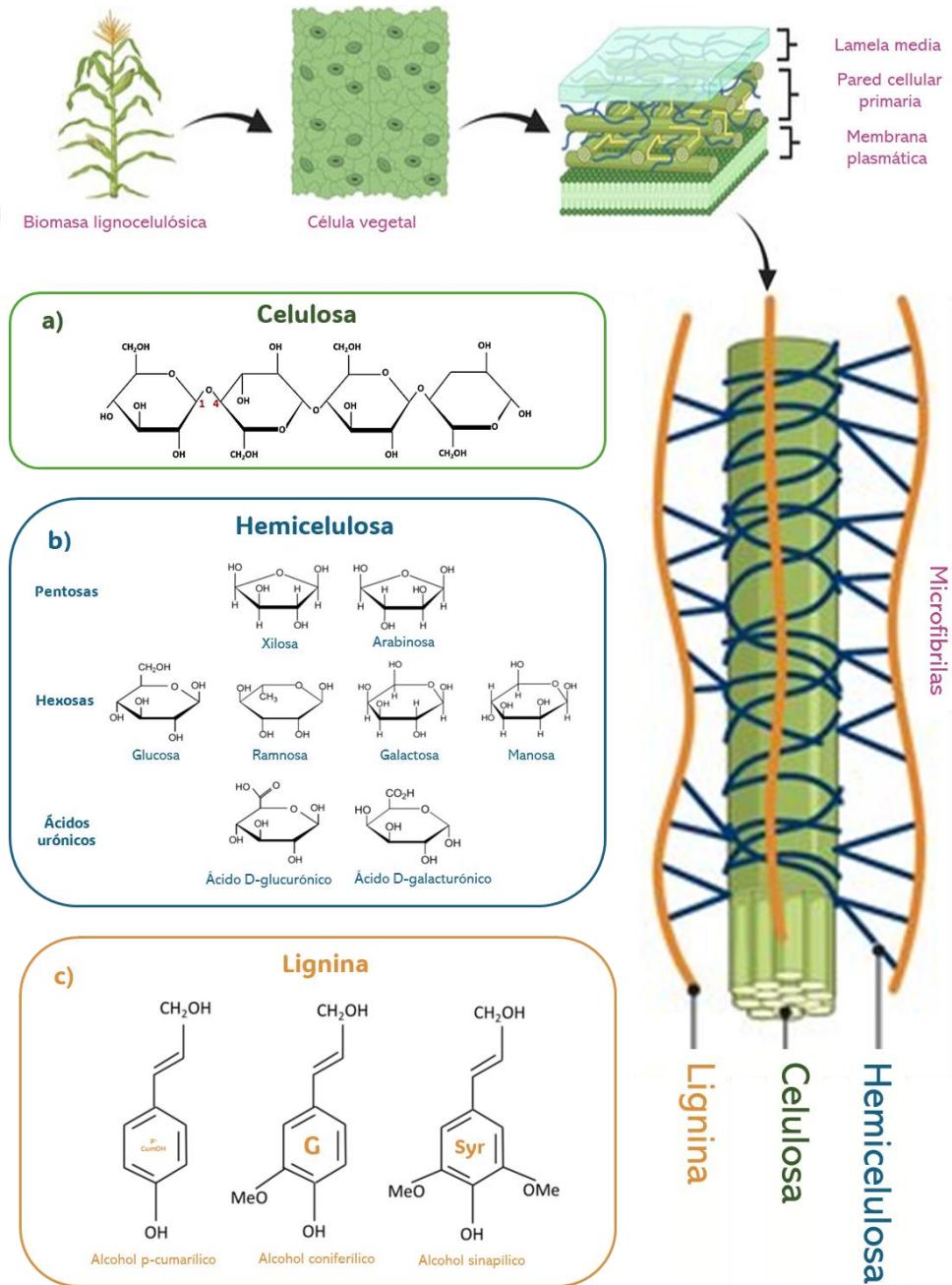


Figura 1. Representación esquemática de la estructura de la biomasa lignocelulósica compuesta por a) celulosa (glucosa unida por enlaces $\beta-1,4$), b) hemicelulosas (azúcares y ácidos urónicos) y c) lignina (alcoholes p-cumarílico, coniferílico y sinapílico), junto con las capas de la célula vegetal: lamela media, pared celular primaria y membrana plasmática (adaptado de Okolie et al., 2021[38] & Ren et al., 2024 [46]).

2.2.Biomasa lignocelulósica como fuente energía

La producción de energía sostenible se ha convertido en una necesidad imperante, ya que contar con disponibilidad energética es base para el desarrollo económico, los avances sociales y la mejora de la calidad de vida.

2.2.1.Biomasa lignocelulósica en el panorama mundial

Según Haq et al. [20], la producción anual de LCB mundial es de 181.5 mil millones de toneladas, utilizada principalmente para alimentación animal, energía, combustibles y productos químicos, con costos de producción que varían entre 24 y 121 USD por tonelada según cultivo y región. En 2020, la biomasa aportó el 10% del suministro energético global (57.5 EJ), donde el 86% provino de fuentes sólidas, el 7% de biocombustibles líquidos, el 5% de residuos agroindustriales y el 2% de biogás. Su aplicación más relevante en la actualidad se encuentra en sistemas de CHP [47].

La creciente disponibilidad de desechos agroindustriales como fuente de LCB contribuye con 30 EJ de energía anual, de los 4500 EJ del consumo energético global [20]. En la actualidad, la mayor cantidad de residuos de biomasa agroindustrial provienen del cultivo de arroz (731.MT/a), trigo (354.34 Mt/a), caña de azúcar (180.73 Mt/a) y maíz (128.02 Mt/a). Asia lidera la producción de paja de arroz y trigo, mientras que Estados Unidos encabeza la producción de maíz y caña [48]. Además, según estimaciones de la IRENA, entre el 38% y el 45 % del suministro total de biomasa para fines energéticos podría provenir de residuos de cultivos y otros productos de desecho para 2030 [22] .

2.2.2.Potencial de la biomasa lignocelulósica en México

En México, los desechos agroindustriales ofrecen un importante potencial de aprovechamiento como LCB. Se estima que la agroindustria genera 87.94 Mt/a de residuos sólidos, de los cuales 37.54 millones de toneladas en base seca son aptas para la producción de biocombustibles [49]. La mayoría de estos residuos provienen de la industria agroforestal y de cultivos como maíz, frijol, caña de azúcar, trigo, sorgo y cebada. Actualmente, gran parte de estos residuos, especialmente los forestales, se emplean en actividades de combustión directa, mientras que una porción menor se utiliza como forraje para ganado y en la producción de compostaje [50]. A nivel nacional, los veinte municipios con mayor disponibilidad de LCB se concentran en los estados de Baja California Norte, Chihuahua, Guanajuato, Nayarit, Sinaloa, Sonora y Tamaulipas [51–53].

2.2.3.Papel de Chihuahua en la producción de biomasa lignocelulósica

El estado de Chihuahua destaca a nivel nacional, aportando aproximadamente el 18.2% de los residuos forestales del país, lo que equivale a 6.84 Mt/a en base seca. Este volumen lo posiciona como el segundo mayor contribuyente en residuos forestales, solo superado por Durango [49].

Además, Chihuahua genera cerca del 15% del potencial bioenergético nacional derivado de residuos forestales, estimado en más de 500 TJ/año. Su contribución no se limita a los residuos forestales, ya que también sobresale en la producción de residuos agrícolas provenientes de cultivos clave como trigo, maíz, sorgo y cebolla, siendo el principal productor de cebolla en México, con 296,271 Mt/a, equivalentes al 20% de la producción nacional total [19,49,54,55].

La ubicación estratégica de Chihuahua en el norte de México, fronteriza con Estados Unidos, fortalece aún más su potencial al facilitar tanto la distribución de residuos agroindustriales como la producción y exportación de productos de valor agregado derivados de éstos [56]. Estas características posicionan a Chihuahua como un estado ideal para aprovechar el potencial de LCB como fuente de energía renovable. Alinearse con la visión nacional de políticas públicas no solo representa una oportunidad estratégica para el Chihuahua, sino que también fortalece su papel en el desarrollo de un marco regulatorio sólido que facilite la producción de bioenergéticos [57].

Por ello, fomentar la investigación y el desarrollo de tecnologías innovadoras resulta imperativo para optimizar los procesos de conversión de residuos de LCB [58]. Este enfoque no solo impulsa la producción de bioenergéticos, sino que también contribuye al avance de una transición energética sostenible en México.

2.3.Conversión de biomasa lignocelulósica

La biomasa puede ser transformada en formas de energía y productos de alto valor agregado mediante diversos procesos y tecnologías. La selección de una tecnología de conversión específica está determinada por diversos factores, incluyendo las características de la materia prima, su nivel de humedad, la cantidad y calidad de biomasa disponible, su facilidad de acceso, los productos finales deseados, además de criterios económicos como la rentabilidad, la disponibilidad en el mercado y el impacto ambiental [47].

Los métodos de conversión de biomasa se agrupan en dos categorías principales: bioquímicos y termoquímicos (**Figura 2**). Los procesos bioquímicos, como la digestión anaeróbica y la fermentación, utilizan microorganismos y enzimas para transformar la biomasa. Por otro lado, los procesos termoquímicos, que incluyen la combustión, la HTL, la gasificación y la pirólisis, implican el tratamiento de la biomasa a altas temperaturas en condiciones específicas de oxígeno. En muchos casos, se combinan estos procesos para optimizar la conversión de la biomasa. Aunque este apartado abordará ambas categorías de conversión, se pondrá un énfasis especial en los procesos termoquímicos, ya que representan el eje central de esta tesis [59–61].

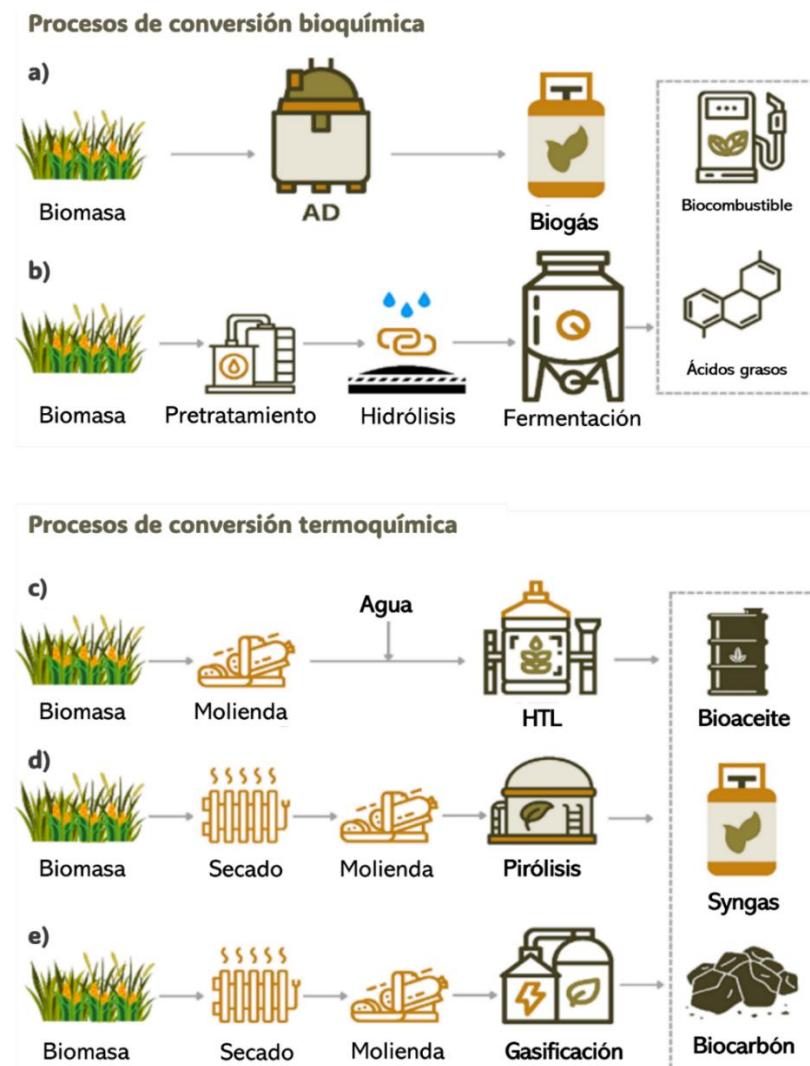


Figura 2. Representación esquemática de las diferentes rutas de conversión de biomasa: a) Digestión anaeróbica; b) Fermentación; c) Licuefacción hidrotermal (HTL); d) Pirólisis y e) Gasificación (Adaptado de Awasthi et al., [62])

2.3.1. Procesos bioquímicos

Los procesos bioquímicos implican el uso de enzimas derivadas de bacterias u otros microorganismos para transformar la biomasa en combustibles gaseosos o líquidos mediante digestión anaeróbica o fermentación. Estos métodos de conversión destacan por una alta selectividad de productos, alto rendimiento y capacidad de operar a diferentes condiciones de temperatura y presión.

a. Fermentación

Asrani et al. [63], definen la fermentación como un proceso utilizado para la producción de un producto con la ayuda de microorganismos (levaduras o bacterias). Dependiendo de la presencia o ausencia de oxígeno, este proceso puede ser aeróbico o anaeróbico. Su principal objetivo es transformar la HE, CE y LN presentes en la LCB en biocombustibles [64].

El proceso de fermentación de LCB se inicia con un pretratamiento diseñado para alterar la estructura de la pared celular y exponer principalmente a la CE y HE, utilizando métodos físicos, químicos, fisicoquímicos o biológicos. Luego, la biomasa pretratada se hidroliza para liberar monómeros simples, como glucosa y xilosa. Finalmente, los monómeros obtenidos son fermentados para obtener productos como EtOH, BuOH, ACE, i-BuOH, lípidos, OAs, CO₂ e H₂ [59,64].

A pesar de que la producción de EtOH, MeOH y OAs por fermentación ha demostrado ser eficiente, con rendimientos de 0.71–0.79 L/kg de azúcares, 0.7 mL/g, 0.4 g/g y 0.1–0.9 g/g respectivamente, este proceso presenta limitaciones por la complejidad de descomponer la LCB, los altos costos de pretratamientos que alcanzan el 40% del proceso y la falta de integración de pretratamiento, hidrólisis y fermentación en un solo paso eficiente [62]. Aunque avances como microorganismos especializados, optimización de condiciones, co-cultivo y modificaciones genéticas han mejorado el proceso, aún persisten brechas entre la investigación y su aplicación industrial.

b. Digestión anaerobia

La digestión anaeróbica es un proceso que convierte la LCB en biogás en ausencia de oxígeno. Este biogás, con un rendimiento estimado de 340 a 380 mL/g por gramo de biomasa, está compuesto principalmente por un 40-65% de CH₄, un 35-55% de CO₂ y trazas de H₂ y H₂S.

Además, el proceso produce un subproducto rico en nutrientes, conocido como digestato, que puede ser utilizado para la recuperación de suelos y fuentes de C, N y P [62].

El proceso de digestión anaeróbica se desarrolla en cuatro etapas consecutivas: hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis, siendo la hidrólisis la etapa limitante del proceso. En esta fase inicial, los carbohidratos, lípidos y proteínas se descomponen en aminoácidos, ácidos grasos, monómeros, azúcares, purinas y pirimidinas, con la ayuda de enzimas producidas por bacterias. Durante la acidogénesis, los productos resultantes de la hidrólisis se transforman en alcoholes y ácidos grasos. Luego, en la acetogénesis, estos compuestos se utilizan como sustratos para generar acetato. Finalmente, durante la metanogénesis, el acetato y CO₂ se emplean para producir biogás mediante la acción de dos grupos de metanógenos: los acetoclásticos y los hidrogenotróficos. Los primeros convierten el acetato en CH₄ y CO₂, mientras que los segundos generan CH₄ al emplear H₂ como donador y CO₂ como aceptor de electrones [59].

Actualmente, el biogás generado mediante digestión anaeróbica se utiliza principalmente para la generación de energía térmica, eléctrica y como combustible para vehículos [62]. No obstante, este proceso presenta varias limitaciones que afectan su eficiencia global, como la velocidad relativamente lenta de conversión de la LCB. Además, la liberación de olores desagradables durante su producción y la variabilidad en la calidad del digestato dificultan su uso en aplicaciones agrícolas.

2.3.2. *Procesos termoquímicos*

La conversión termoquímica se basa en la descomposición térmica de los compuestos orgánicos presentes en la LCB bajo condiciones controladas de oxígeno o en su ausencia total. Este tipo de procesos se divide en cuatro categorías principales: combustión directa, HTL, pirólisis y gasificación [60].

Estos procesos destacan por cinéticas de reacción rápidas, tiempos de residencia cortos y el empleo de catalizadores heterogéneos, de bajo costo, alta estabilidad térmica y capacidad de regeneración, diseñados específicamente para optimizar la eficiencia global de las reacciones termoquímicas.

Dependiendo de la temperatura de operación, los procesos termoquímicos se clasifican en dos categorías: de baja temperatura, que operan por debajo de los 300 °C, como la HTL; y de alta

temperatura, que incluyen la combustión, la gasificación y la pirólisis. En general, el rango de temperaturas puede variar entre 300 °C y 1300 °C, según el tipo de proceso y las condiciones específicas utilizadas [59].

La combustión directa convierte la biomasa en calor, mientras que la pirólisis, la gasificación y la HTL permiten obtener tres principales productos: BC (sólido), bioaceite (fracción líquida) y gas de síntesis [65,66]. Aunque cada método opera bajo condiciones específicas, comparten el principio fundamental de transformar la biomasa fuentes de energía.

c. Combustión directa

Durante la combustión directa, la LCB reacciona en presencia de O₂, generando calor, CO₂ y vH₂O. Este proceso opera a temperaturas elevadas, entre 800 °C y 1600 °C, y se realiza en hornos, calderas o turbinas. Inicialmente, la biomasa se seca para eliminar el contenido de humedad [20]. Posteriormente, la LCB se somete a devolatilización, dejando como residuo un BC sólido. Finalmente, este BC se oxida con O₂, CO₂ y vH₂O, lo que resulta en la formación de cenizas como subproducto final.

Este método, considerado una de las formas más antiguas de aprovechamiento de la LCB, ha sido utilizado históricamente para calefacción y cocción, especialmente con biomasa de bajo contenido de humedad. Hasta mediados del siglo XIX, los residuos forestales han sido la principal fuente de energía tanto en Estados Unidos como en otros países y siguen siendo un recurso importante en muchas regiones en desarrollo. Una de las principales ventajas de la combustión directa es su capacidad para procesar una amplia variedad de materias primas. Además, 1 kg de biomasa sometido a este proceso puede generar entre 14 y 19 MJ de energía, y el costo asociado es bajo debido a que requiere un equipo mínimo en comparación con otros sistemas termoquímicos [62]. En México, por ejemplo, la generación de electricidad a partir de biomasa tenía, en 2013, una capacidad instalada de 677.8 MW, de los cuales el 89.62% derivaba de la combustión directa del bagazo, un subproducto de la industria azucarera [57].

Desde una perspectiva económica y ambiental, la combustión de biomasa no representa la estrategia más eficiente para aprovechar este recurso pues proceso no permite recuperar toda la energía almacenada en los sustratos y, además, la combustión incompleta de LCB provoca un aumento en las emisiones de CO₂, CO, NO_x, SO_x y PM en la atmósfera [60].

d. Licuefacción hidrotérmica

La HTL es el proceso termoquímico en el cual la biomasa, con o sin catalizador, se transforma en gases, sólidos, bioaceite y fases acuosas en agua caliente comprimida a temperaturas de 250–350 °C, tiempos de reacción de 5-60 min y presiones de 5–35 MPa; posteriormente, se añade un solvente orgánico para extraer y recolectar la fracción de bioaceite [67]. Este proceso ocurre en la región subcrítica del agua (374.15 °C y 22.13 MPa) en donde su constante dieléctrica disminuye y favorece la solubilidad de los biopolímeros presentes en la LCB. Bajo estas condiciones, el H₂O cumple tres funciones: solvente, proporcionando un medio reactivo; reactante participando en reacciones de hidrólisis, y como catalizador, promoviendo reacciones de despolimerización, deshidratación y repolimerización de compuestos intermedios.

Estas características inherentes al medio subcrítico se ven potenciadas con el uso de catalizadores, que representan entre el 5 y el 10% en peso del sistema de reacción. Los catalizadores empleados en el proceso HTL se clasifican en homogéneos, como Na₂CO₃, K₂CO₃, KOH y CH₃COOH, y heterogéneos, como Pd/C, Pt/C, Ru/C y NiO. [59].

Durante el HTL, se llevan a cabo reacciones químicas complejas que convierten las macromoléculas de la biomasa. En una primera etapa, los carbohidratos se transforman en monosacáridos y azúcares a temperaturas de 180–270 °C. Las proteínas se hidrolizan a temperaturas superiores a 200 °C, completándose entre 200 y 250 °C, para formar aminoácidos. Posteriormente, los lípidos se descomponen en ácidos grasos de cadena larga y glicerol a temperaturas de 250–350 °C [68–70]. Simultáneamente, la HE y CE se descomponen en monómeros de glucosa y alcoholes, mientras que la LN libera compuestos aromáticos.

En una segunda etapa, los compuestos generados durante la hidrólisis sufren reacciones de descomposición, la descarboxilación, desaminación, deshidratación reformado y polimerización. Estas reacciones producen moléculas simples (CO₂, olefinas, alcanos) y compuestos de mayor peso molecular que forman bioaceite. Finalmente, compuestos intermedios son sometidos a transformaciones adicionales de reformado, deshidratación y descomposición generando productos estables como gas de síntesis, CO₂, CH₄, líquidos (bioaceite y fase acuosa) y sólidos [68].

La extracción posterior al HTL implica la separación inicial por gravedad para aislar los sólidos, la fase acuosa y el bioaceite. Los sólidos se filtran al vacío y se procesan mediante extracción con solventes orgánicos, separando fracciones solubles e insolubles. Los sólidos insolubles se secan a 105 °C durante 24 horas para obtener el residuo sólido final. La fracción soluble se evapora y tras la recuperación del solvente se identifica como bioaceite [71].

El proceso de HTL es altamente eficiente, ya que evita el secado previo de la biomasa, reduciendo el consumo energético, que representa más del 75% de los requerimientos totales en otros métodos. Además, bioaceite obtenido presenta ventajas como bajo contenido de agua y una eficiencia de conversión superior al 65%. No obstante, el escalamiento industrial del HTL enfrenta desafíos técnicos, como la introducción controlada y constante de mezclas biomasa-agua a alta presión, la necesidad de materiales resistentes a la corrosión bajo condiciones de alta presión y temperaturas moderadas, y el requerimiento de intercambiadores de calor de gran superficie para mejorar la transferencia térmica [62,71].

e. *Pirólisis*

La pirólisis es la descomposición de la LCB por la acción del calor, en ausencia de O₂, utilizando como atmósfera inerte la aplicación de vacío, N₂, Ar, u otros gases inertes, en un rango de temperaturas entre 250 °C y 900 °C. Las distribución de productos de pirólisis dependen los parámetros del proceso: temperatura, velocidad de calentamiento, tiempo de residencia, tamaño y naturaleza de las partículas de LCB [59,60,72].

Según Haq et al. [20], la pirólisis se clasifica en lenta, rápida, intermedia y flash dependiendo de las condiciones operativas:

- *Pirólisis lenta*: Baja temperatura (<500 °C), baja velocidad de calentamiento (<10 °C/min) y largo tiempo de residencia (minutos a horas). Favorece la formación de BC.
- *Pirólisis rápida*: Alta temperatura (500–650 °C), alta velocidad de calentamiento (>100 °C/s) y corto tiempo de residencia (0.5–2 s). Favorece la producción de bioaceite (70–80 % en peso).
- *Pirólisis intermedia*: Condiciones moderadas de temperatura (450–600 °C), velocidad de calentamiento (10–100 °C/s) y tiempo de residencia (10–30 s). Produce cantidades equivalentes entre BC, bioaceite y volátiles.

- *Pirólisis flash*: Temperaturas y velocidad de calentamiento muy altas (>700 °C; >1000 °C/s) y tiempo de residencia ultracorto (ms). Maximiza la formación de gases no condensables.

Durante la pirólisis, la descomposición térmica de los componentes de la LCB se lleva a cabo a través de un conjunto complejo de reacciones químicas (*Tabla 1*) como la deshidratación, isomerización, deshidrogenación, aromatización, carbonización y oxidación produciendo tres principales productos: BC, bioaceite y gas de síntesis [20,37,61,73].

La complejidad de estas reacciones se refleja en los solapamientos del comportamiento térmico de los componentes de la LCB durante su conversión. La HE y los carbohidratos inician su descomposición entre 150 y 200 °C, mientras que la CE y las proteínas se degradan en el rango de 200 a 350 °C. Por su parte, la LN y los lípidos requieren temperaturas más altas, entre 200 y 450 °C, para su descomposición [18,73,74]. La formación de BC se da en un amplio rango de temperaturas (300°C – 700°C) como resultado de reorganizaciones intra e intramoleculares que producen un residuo sólido con una composición de anillos aromáticos policíclicos [66].

Tabla 1. Resumen de los mecanismos de pirólisis para los componentes de la biomasa

Componente	Estructura	Reacciones involucradas
Celulosa	Homopolisacárido lineal	150–300 °C: Deshidratación, despolimerización
Hemicelulosa	Heteropolisacáridos	150–270 °C: Deshidratación y ruptura de enlaces menos estables
Lignina	Polímero amorfó tridimensional complejo	150–420 °C: Conversión de cadenas alquílicas y ruptura de enlaces entre las unidades 350–800 °C: Formación de BC 380–800 °C: Conversión de los sustituyentes cortos de los anillos aromáticos y formación de BC
Proteínas	Secuencia de aminoácidos unidos	Craqueo, desaminación y reacción de Maillard
Lípidos	Grupo heterogéneo de compuestos formado principalmente de cadenas de hidrocarburos	Descarboxilación, craqueo, descarboxilación y desoxigenación
Carbohidratos	Incluyen un grupo aldehído o cetona y un grupo hidroxilo	Desoxigenación, descarboxilación, deshidratación, craqueo y ciclización

Tomado y adaptado de Vuppalaadadiyam et al., [73].

Con el objetivo de maximizar la conversión de los productos de pirólisis, se han investigado los efectos de diversos catalizadores, destacando los Me_xO_y : Cr_2O_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 y CaCO_3 . En particular, la combinación de Ni y Al en una proporción de 1:2 logró incrementar los rendimientos de H_2 hasta un 6.45% en procesos de pirólisis catalítica de biomasa, empleando tamaños de partícula de 150–350 μm y un contenido de humedad del 10% [75]. Por otro lado, en el caso del bioaceite, la utilización de $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{MnO}_3$ ($K = 0.2$), una perovskita tipo ABO_3 , permitió alcanzar rendimientos de H_2 de hasta 72.5%, superando a catalizadores comerciales como el 14 wt% Ni/ ZrO_2 a partir de biomasa de pino [76].

f. Gasificación

La gasificación es un proceso termoquímico similar a la pirólisis, pero se distingue por llevarse a cabo en presencia de un agente gasificante, $v\text{H}_2\text{O}$, O_2 , aire o CO_2 , a altas temperaturas. Los agentes gasificantes facilitan las reacciones químicas necesarias para convertir grandes cantidades de biomasa en gas de síntesis, BC, cenizas y alquitranes [25].

El proceso de gasificación se compone de cuatro fases: secado, pirólisis, combustión y reducción. Durante la fase de secado, se elimina la humedad de la biomasa mediante la evaporación de compuestos con bajo punto de ebullición. La etapa de pirólisis implica la descomposición térmica de la biomasa en formas volátiles como CO , CO_2 , hidrocarburos ligeros y líquidos de pirólisis, en un ambiente libre de oxígeno [26]. En la fase de combustión se introduce un agente gasificante que reacciona con los productos de la pirólisis a temperaturas elevadas (entre 700 y 1000 °C), generando una reacción exotérmica que produce gas de síntesis. Finalmente, en la etapa de reducción, el BC residual reacciona con los gases calientes generados en fases anteriores, convirtiéndose también en gas de síntesis [3]. Este proceso se lleva a cabo en diferentes tipos de gasificadores, como lecho fijo, lecho fluidizado, reactores de flujo arrastrado y reactores de plasma, que varían según el agente gasificante, la temperatura, la presión, el método de suministro de calor y el tipo de material del lecho [26].

El gas de síntesis obtenido por gasificación debe presentar un mínimo de impurezas y especies inertes para su aprovechamiento en procesos posteriores de síntesis. Tradicionalmente, esta pureza se logra utilizando O_2 puro como agente gasificante, lo que implica la incorporación de ASU. En algunos casos, también se emplean WGS y procesos de separación de CO_2 , como el Rectisol.

Además, los gasificadores convencionales producen grandes cantidades de alquitrán, lo que hace necesario implementar sistemas adicionales de limpieza de gases [3,26,27]. No obstante, estas soluciones son poco viables para plantas de biomasa a pequeña escala debido a su alta demanda energética y costos elevados.

Para abordar estos desafíos, tecnologías emergentes como la CLG han despertado un creciente interés en los últimos años por el potencial de eliminar la necesidad de ASU, procesos de separación de CO₂ y sistemas de limpieza de gases, o de reducir significativamente su tamaño. El CLG opera utilizando un OC, generalmente un Me_xO_y, que transporta oxígeno en el sistema de manera controlada. Además, el proceso es cíclico: una vez reducido, el OC se regenera al ser reoxidado con aire, asegurando un funcionamiento continuo y eficiente [28,77–79].

De acuerdo con Lin et al [28], el CLG-SR consiste en tres reactores interconectados para realizar la gasificación, reformado de vapor y reoxidación del OC (**Figura 3**). Inicialmente, en el reactor de gasificación, la materia prima sólida se convierte en gas de síntesis mientras el OC se reduce, transformándose de su forma oxidada Me_xO_y a su forma reducida Me. Luego, el OC reducido se transfiere al reactor de reformado con vapor, donde reacciona con H₂O para generar un gas de síntesis enriquecido con H₂. Durante este proceso, el Me se oxida parcialmente pasando a Me_xO_{y-z}. Finalmente, en el reactor de aire, el OC se regenera completamente mediante su reoxidación, recuperando su estado inicial. El gas que contiene una alta concentración de H₂ se reintroduce y se mezcla con el gas de síntesis proveniente del reactor de gasificación, permitiendo ajustar la proporción de H₂/CO en gas de síntesis final mediante la regulación de la cantidad de gas rico en H₂.

El proceso de BCLRWS fusiona la gasificación de biomasa con la separación de agua utilizando un ciclo químico. Este proceso tiene como objetivo principal obtener gas de síntesis o H₂ a partir de la biomasa. En esta técnica, se utilizan dos reactores principales: GR y SR. En GR, la biomasa se convierte en gas de síntesis al interactuar con el OC en un entorno de alta temperatura [26]. Esta conversión de la biomasa en gas de síntesis se ve favorecida por el OC, que interviene en reacciones redox y desempeña una función catalítica en el proceso.

Posteriormente, en SR se produce la separación del agua. En este punto, las partículas de OC reducidas previamente entran en contacto con el vH_2O . Durante este proceso de oxidación, el OC regresa a su estado original liberando H_2 puro.

La gasificación de biomasa se apoya de tecnologías como CLG-SR y BCLRWS además de generar gas de síntesis de alta pureza, disminuye la producción de subproductos no deseados, como alquitrán, y emplea de manera eficiente la biomasa como fuente renovable. La capacidad de integrar esta tecnología en diversas aplicaciones industriales que demandan H_2 de alta calidad aumenta su atractivo, potencial en la industria y la investigación enfocada en la producción de energía sostenible [77].

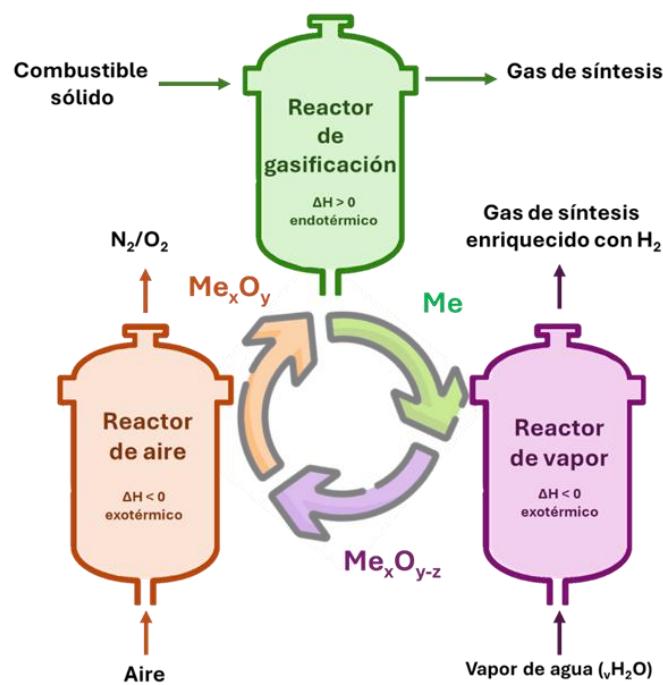


Figura 3. Esquema del sistema CLG-SR, (Adaptado de Lin et al., [28])

2.4.Biocarbón

El BC, un material sólido obtenido de la descomposición térmica de LCB durante la pirólisis, se caracteriza por su alto contenido de C, estructura altamente porosa y área superficial, que varía entre 100 y 460 m^2/g [80]. Aunque el carbono es su principal componente, también contiene otros elementos orgánicos (N, O, H) e inorgánicos (Si, K, Al, Ca, P). Además, posee grupos funcionales diversificados, como carboxilos, fenoles, hidroxilos y carbonilos. En un proceso típico de pirólisis,

es posible obtener alrededor de 700 kg de BC a partir de 2000 kg de biomasa, lo que corresponde a un rendimiento del 30%–40% [65,81].

Frente a otros materiales carbonosos, como los hidrocarburos y el carbón activado, el BC destaca tanto por su método de producción como por sus propiedades, las cuales pueden ser modificadas alterando las condiciones de preparación. Mientras que el hidrocarbón se obtiene mediante carbonización hidrotermal de LCB a bajas temperaturas (130–250 °C) y altas presiones (0.3–4.0 MPa), el BC se produce a temperaturas más altas a temperaturas entre 350 y 700 °C. Aunque comparte con el carbón activado una estructura amorfa y porosa, su abundancia de grupos funcionales (C–O, C=O, COOH, OH) lo hace especialmente adecuado para el desarrollo de materiales carbonosos funcionalizados [81,82].

El proceso de producción de BC es complejo y depende de factores como la biomasa utilizada, la temperatura, el tiempo de residencia, la atmósfera, la presión, así como los mecanismos de conversión de la HE, CE y LN. En particular, la pirólisis de HE y LN produce mayores rendimientos BC en comparación con la celulosa. Durante la pirólisis de la HE, los compuestos que no son químicamente estables después de la deshidratación pueden formar BC a través de reacciones de repolimerización. Por otro lado, la pirólisis de la LN implica la homólisis de los enlaces éter arílicos para generar radicales, que luego se polimerizan de manera aleatoria para producir BC. Con base en la evolución de los compuestos volátiles y la caracterización de los productos obtenidos Cheng et al. [83], proponen como posibles rutas de descomposición térmica de la CE, HE y LN las mostradas en **Figura 4**.

En la actualidad, el principal uso del BC es para la captura de carbono y la remediación de suelos, gracias a su capacidad para almacenar carbono de manera estable y mejorar la fertilidad de suelos de cultivos [81,83]. Sin embargo, investigaciones recientes han demostrado su potencial como materia prima en procesos de gasificación para la producción de gas de síntesis. Esto se logra mediante su uso en reacciones de oxidación parcial y el CLG [78,82,84,85]. Estos enfoques aprovechan la composición química del BC y la integración de especies portadoras de oxígeno, como óxidos de Fe, Ba, Ca y Mg soportados en materiales inertes como Al₂O₃, ZrO₂ y MgAl₂O₄, ha demostrado ser altamente efectivo para aumentar la selectividad en la producción de gas de síntesis [84,86]. En estudios realizados Abdalazeez et al. [61,70], ferritas de Ca, Ba y Mg

mostraron un rendimiento superior al óxido de hierro en la producción de gas de síntesis de 39.2%, 15.7% y 13.8% para BaFe₂O₄, CaFe₂O₄ y MgFe₂O₄, respectivamente.

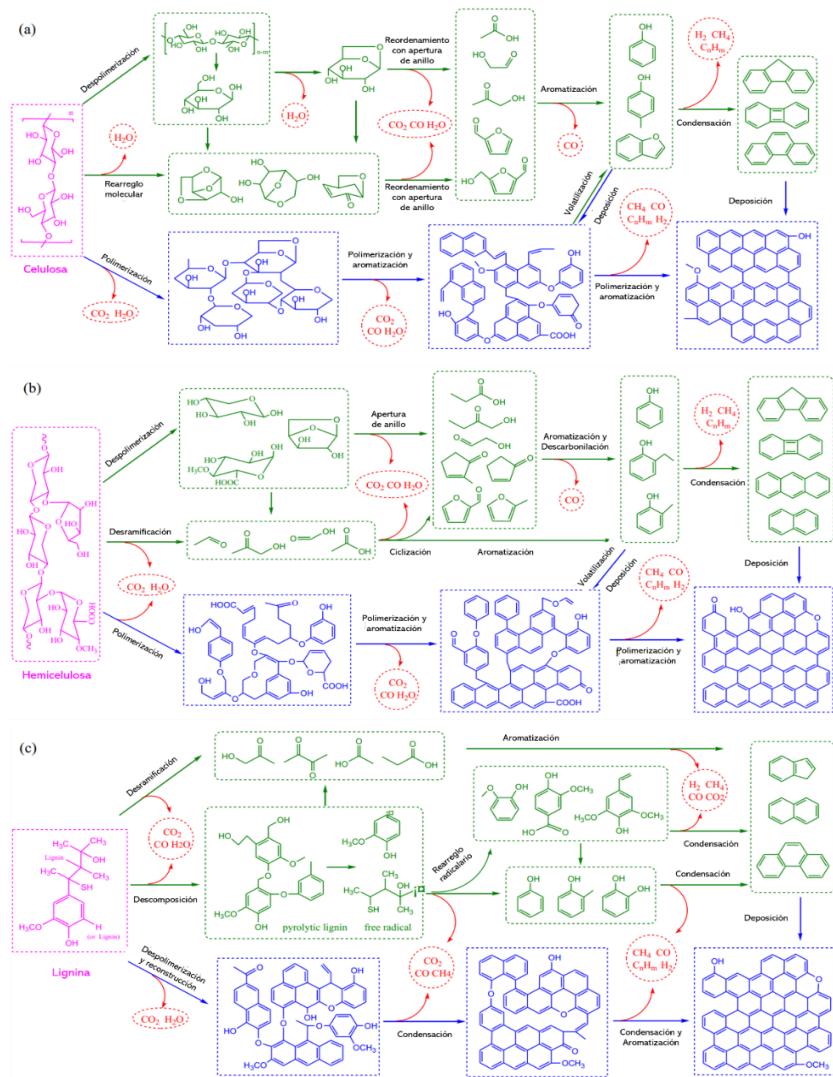


Figura 4. Las rutas de reacción de pirólisis propuestas: (a) celulosa, (b) hemicelulosa y (c) lignina. (Adaptado de Chen et al. [83])

2.5. El portador de oxígeno

Un OC es un material, generalmente compuesto por Me_xO_y , que cuya función es transferir oxígeno de su estructura al combustible, eliminando la necesidad de utilizar oxígeno o vapor de agua durante procesos de gasificación. Durante la reacción, el OC se reduce y permite la conversión de materiales como la LCB o hidrocarburos en productos como gas de síntesis, CO₂ y H₂O. Después de esta etapa, el OC se regenera al entrar en contacto con un agente oxidante como el aire o vapor de agua, lo que permite su uso en ciclos de liberación y absorción controlada de oxígeno. Su

selección y diseño determinan la influyen en la selectividad de los productos y mantienen la estabilidad del ciclo de reacción durante cierto tiempo [78,88,89].

Las propiedades de los portadores de oxígeno están determinadas principalmente por su fase activa. De acuerdo con Lin et al. y Huang et al. [90,91], las características que deben cumplir los OCs utilizados en procesos de gasificación incluyen:

- *Capacidad de carga y transporte de oxígeno:* Los OCs deben poseer una alta OTC de su estructura química hacia el combustible durante el proceso.
- *Reactividad redox:* Es esencial una cinética rápida y selectiva en las reacciones de oxidación-reducción.
- *Propiedades mecánicas:* Los OCs deben tener alta resistencia a la abrasión y bajo índice de desgaste.
- *Estabilidad térmica:* Los OCs deben ser resistentes al sinterizado y la aglomeración, manteniendo su estructura y funcionalidad a altas temperaturas durante múltiples ciclos redox.
- *Selectividad hacia productos deseados:* Los OCs deben favorecer la generación de productos específicos, como el gas de síntesis.
- *Resistencia a la deposición de carbono y contaminantes:* Los OCs debe resistir la deposición de carbono y una interacción limitada con los componentes de cenizas a fin de preservar estabilidad operativa.
- *Compatibilidad económica y ambiental:* Los materiales deben ser de bajo costo y no presentar riesgos significativos para el medio ambiente.

La OTC es una medida que representa la cantidad de O₂, expresada en %p/p, que un OC puede liberar al material combustible por ciclo bajo condiciones de CLG. Un valor alto de OTC conlleva beneficios como la reducción de material necesario en el lecho de reacción y una menor cantidad de circulación de sólidos. El valor teórico de la OTC se determina a partir de la fracción másica del oxígeno de red reducible en el OC, y se expresa matemáticamente en la Ecuación 2 [92] :

$$OTC_A = 100\% \cdot \frac{m_o - m_R}{m_o} \quad (2)$$

donde m_o y m_r representan las masas respectivas del OC oxidado y reducido. Sin embargo, en la práctica, la cantidad de oxígeno accesible está limitada por las propiedades termodinámicas de los Me_xO_y , además de factores como la resistencia al transporte de masa, las interacciones químicas con los soportes que forman óxidos mixtos inertes y las condiciones operativas específicas del sistema.

Las limitaciones termodinámicas de los OCs están principalmente relacionadas con las altas temperaturas requeridas para su operación. Dado que su interacción con los combustibles es relativamente baja o nula en condiciones normales, se requieren temperaturas elevadas para garantizar una reacción eficiente, restringiendo así la elección OCs a aquellos con puntos de fusión altos para prevenir la sinterización y la aglomeración [90,92].

Una herramienta teórica que permite evaluar la capacidad de un metal para oxidarse o reducirse bajo ciertas condiciones es el análisis mediante diagramas de Ellingham (Figura 5a), los cuales presentan la variación de la energía libre de Gibbs (ΔG) en función de la temperatura para reacciones de oxidación de diferentes metales. Este análisis permite predecir la facilidad de oxidación y reducción de un OC en un sistema CLG. Los Me_xO_y se clasifican según su tendencia a oxidarse en el siguiente orden: Mn > Fe > Co > Ni > Cu. Por esta razón, los elementos cuya capacidad de oxidación es menor que la del Cu no son adecuados en OCs pensados para procesos de CLG, ya que no pueden regenerarse eficientemente en presencia de aire [93].

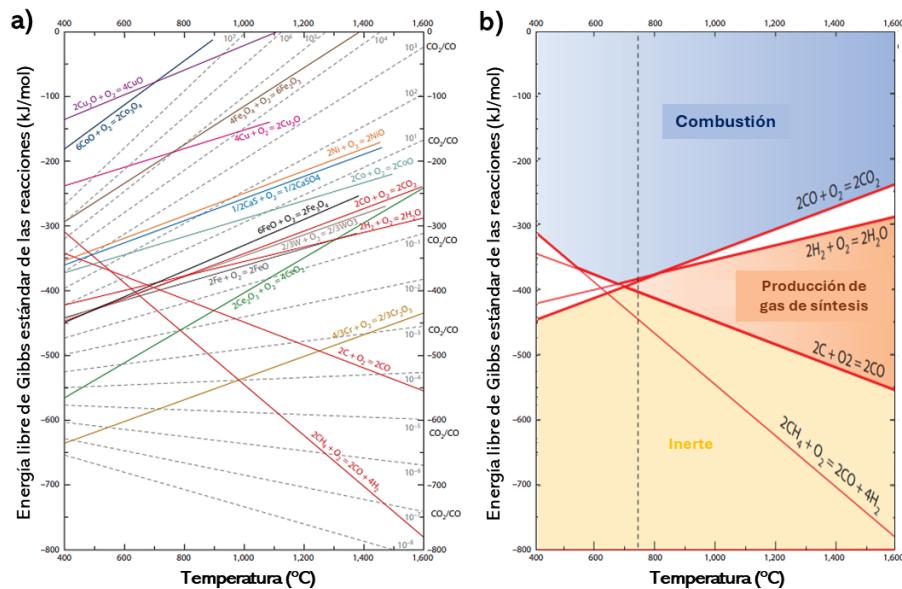
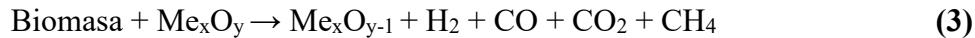


Figura 5. a) Diagrama de Ellingham para la comparación de portadores de oxígeno. b) Zona de óxidos metálicos para el ciclo químico de oxígeno. (Adaptado de [94])ac

Los Me_xO_y han sido extensamente estudiados [27,95] como OC en esquemas CLG usando LCB como combustible, siguiendo el mecanismo de reacción (3-4), donde Me_xO_y representa la forma oxidada y $\text{Me}_x\text{O}_{y-1}$ representa la forma reducida del OC.



Diferentes combinaciones de LCB y OC han tenido resultados favorables. Samprón et al [96], emplearon aserrín de pino y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ como OC en una unidad de CLG de 1.5 kW, utilizando oxígeno como agente gasificante logrando 38 h de operación continua y contenidos de alquitrán de 1 g/Nm³.

Por otro lado, la investigación llevada a cabo por Huang et al [97], utilizó $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ como OC y biomasa de arroz, obteniendo un rendimiento de H_2 de 23.07 mmol/g de biomasa durante el proceso de pirolisis/gasificación promovido por la reducción en un solo paso de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

Aunque se han investigado configuraciones efectivas OC/LCB, recientemente se ha demostrado que la transición hacia el uso de BC en lugar de biomasa en esquemas de CLG ofrece ventajas operativas [78,84,98]. De acuerdo con Hu et al [86], el uso de OCs basados en Fe, como Fe_2O_3 y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$, en combinación con BC puede mejorar el rendimiento del CLG. Por ejemplo, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ no solo promueve la conversión del BC, sino que también mejora la selectividad hacia el H_2 . Además, el uso de BC elimina los problemas de deposición de carbón que suele ocurrir durante la conversión de LCB, presenta menores emisiones de CO_2 y menor riesgo de sinterización [99,100].

Debido a las limitaciones termodinámicas de los Me_xO_y , se ha investigado el uso de óxidos mixtos, los cuales combinan las ventajas individuales de los Me_xO_y para superar dichas restricciones. La combinación de diferentes iones en estos materiales puede modificar la movilidad del oxígeno, aumentar la capacidad de almacenamiento de oxígeno y mejorar la estabilidad térmica [101]. El grupo de Wei et al. [102], demostraron que un OC compuesto por CeO_2 , Fe_2O_3 y CeFeO_3 mejora

la transferencia de oxígeno reticular y la reactividad, incluso frente a la sinterización. Este material mantuvo su reactividad y estabilidad tras 15 ciclos de reacción, gracias a la mejora en su estructura porosa. Además, óxidos mixtos tipo como NiFe_2O_4 y CuFe_2O_4 facilitan la conversión de LCB debido a la formación de fases tipo espinela, las cuales son responsables de una alta reactividad entre las fases sólido-gas, ofreciendo disminución de formación de alquitrán y resistencia a la sinterización [103,104].

2.5.1. Óxidos de tungsteno como portadores de oxígeno

Los óxidos de tungsteno se han convertido en materiales de interés para la producción de gas de síntesis mediante CL, gracias a su abundancia, composición altamente ajustable, excepcional estabilidad térmica, notable cinética de reacción, resistencia a la sinterización, estabilidad química en atmósferas de reducción-oxidación y metodologías de síntesis de bajos costos [105–108].

Las propiedades termodinámicas de los óxidos de tungsteno, como se observa en el diagrama de Ellingham (**Figura 5b**), confirman su alta selectividad hacia la producción de gas de síntesis, lo que los hace ideales para aplicaciones de CL. El WO_3 tiene la capacidad de oxidar CH_4 para producir gas de síntesis evitando tanto la formación de depósitos de carbono como la generación de fases de WC a temperaturas elevadas de 1,000°C. Al emplear ZrO_2 como soporte, se logra una mayor actividad catalítica debido a la mejora en la dispersión del WO_3 alcanzando conversiones de CH_4 superiores al 80% y selectividad hacia el CO que excede el 76% [94].

Estudios realizados por Song et al. [108], demostraron que el $\text{WO}_{2.72}$ es un catalizador versátil y eficiente para la hidrogenación de grupos nitro arílicos, así como de olefinas lineales y cíclicas. Esto se debe a la naturaleza no estequiométrica de los óxidos de tungsteno, que permite a su red cristalina albergar una gran cantidad de vacantes de oxígeno, lo que a su vez permite que los óxidos deficientes en oxígeno ($\text{WO}_{x<3}$) conserven una fase cristalina estable. Las vacancias de oxígeno actúan como donadores superficiales, mejoran la conductividad eléctrica y la densidad de donadores, optimizando así la adsorción de especies, como como H_2 y CO_2 , en la superficie. Aunque tienen una excelente reactividad hacia el gas de síntesis, estos los óxidos de tungsteno están limitados por sus altas temperaturas de reacción, baja reducibilidad y reactividad con el metano .

Los óxidos mixtos de tungstato con estructura MWO_4 ($M = Fe, Co, Mn$ o Ni) destacan debido a su capacidad única para generar gas de síntesis, al reaccionar con CH_4 y reoxidarse eficientemente con vapor de agua. El análisis termodinámico de $FeWO_4$, $CoWO_4$ y $MnWO_4$ como OCs realizado por López et al. [30,109], en POX-MeO reveló que $FeWO_4$ permite la producción de H_2 con un máximo de 6.51 kmol/h a 750°C con alimentación de OC de 1.5 kmol/h. Por su parte, $CoWO_4$ demuestra su eficiencia al permitir la conversión de CH_4 sin formación de C a 752 °C, utilizando una alimentación de 1.4 kmol/h de $CoWO_4$. En estas condiciones, se producen 6.68 kmol/h de H_2 y 3.20 kmol/h de CO, logrando una relación molar H_2/CO de 2. Finalmente, $MnWO_4$ alcanza un máximo de 7.83 kmol/h de H_2 a 950 °C utilizando 1.1 kmol/h de OC. Adicionalmente los resultados de López van der Horst et al. [101], evaluando la viabilidad del $MnWO_4$ como OC en procesos de CL en función de la temperatura y la relación molar de los reactivos, confirmaron que temperaturas superiores a 775 °C y una relación $CH_4:OC$ mayor a la estequiométrica son necesarias para evitar la formación de C.

El $NiWO_4$, con una OTC del 20.88%, se destaca entre las especies de tungstatos estudiadas como un material altamente prometedor para su uso como OC, debido a su alta capacidad de liberación y captura de oxígeno, así como a los resultados obtenidos mediante análisis termodinámicos. López et al. [30], reportaron una producción máxima de H_2 de 5.98 a 6.62 kmol/h, alcanzada entre 700 °C (1.5 kmol/h) y 650 °C (3 kmol/h). Además, en esquema de CL, se reportó que temperaturas elevadas mejoran la conversión del $NiWO_4$ y relaciones $CH_4:NiWO_4$ superiores a las estequiométricas previenen la formación de C, logrando conversiones máximas de CH_4 a 825 °C para $NiWO_4$, frente a los 875 °C necesarios para $MnWO_4$ [106].

Además, pruebas experimentales realizadas por González et al. [107] confirmaron el potencial del $NiWO_4$ como OC en CL y almacenamiento de H. Mediante TGA, se evaluó su comportamiento redox utilizando 5%v H_2/Ar para la reducción y 2.2% v H_2O/Ar para la oxidación, en un rango de temperaturas de 730 a 870 °C. Los estudios demostraron reacciones de primer orden con energías de activación de 22.1, 48.4 para dos etapas de reducción y 53.4 kJ mol⁻¹ para una etapa de oxidación. Mediante análisis de XRD y EDS se confirmó la composición química tanto en la forma reducida ($Ni + W$) como en la oxidada ($NiWO_4$). Estos hallazgos resaltan la versatilidad y estabilidad del $NiWO_4$ como OC para aplicaciones en procesos termoquímicos avanzados.

2.6.Análisis termodinámico

El análisis termodinámico es una herramienta para evaluar la viabilidad de los procesos, ya que permite determinar el equilibrio de fases, la transferencia de energía y las reacciones químicas involucradas. Mediante la minimización de la energía libre de Gibbs, se establecen las condiciones de equilibrio y la distribución de fases, lo cual facilita la predicción de la composición de productos y la optimización de las condiciones operativas, considerando variables como temperatura, presión y alimentación del sistema. A esto se le suma el análisis de sensibilidad, que evalúa cómo los cambios en los parámetros de entrada, como temperatura o alimentación de reactivos, afectan la distribución de productos. Esta combinación de técnicas de análisis no solo permite predecir, el comportamiento del sistema, sino que también evalúa la robustez de un proceso [110].

En este contexto, el software Aspen Plus® se ha destacado como una herramienta para realizar estos análisis debido a su capacidad para modelar sistemas complejos. Aspen Plus® incluye modelos de reactores específicos, como RYield y RGibbs, que son utilizados en la simulación de procesos termoquímicos.

El reactor RYield se emplea cuando no se cuenta con información cinética, permitiendo definir la conversión de reactivos en productos según el cálculo del balance de masa al asignar fracciones de conversión a cada producto de descomposición, generalmente obtenidas a partir de datos experimentales, análisis elementales o información bibliográfica. Una forma común de calcular estas fracciones es mediante la Ecuación 5:

$$\text{Rendimiento}_{\text{componente}} = (1 - \text{Fracción de agua}) \times \text{Fracción del componente en la biomasa} \quad (5)$$

La ecuación 5 permite determinar el rendimiento individual de cada componente presente en la biomasa seca para establecer una distribución inicial de productos, como gases, líquidos y sólidos.

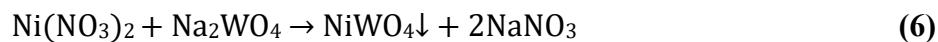
En cambio, el reactor RGibbs minimiza la energía libre de Gibbs, modelando reacciones rápidas y alcanzando el equilibrio químico y de fases ya que el programa ajusta parámetros como la temperatura y la presión para determinar la composición final del sistema [111]. Además, Aspen Plus® maneja diferentes métodos para evaluar la estabilidad de fases y su coexistencia en sistemas heterogéneos.

Diversos equipos de investigación han utilizado Aspen Plus® para modelar procesos de conversión de biomasa. Patel et al., [111] demostraron que la pirólisis de biosólidos es viable tanto energética como económicamente cuando el contenido de humedad es inferior al 50%. AlNouss et al., [112] modelaron la gasificación de biomasa de cáscara de coco y su carbón residual, encontrando que la gasificación del carbón residual produce un 27% más de gas de síntesis y un 25% más de H₂ + CO, generando mayores ingresos que la gasificación directa de la biomasa. Por otro lado, Dai et al., [113] estudiaron la producción de biocarbón a partir de paja de arroz y bagazo de caña de azúcar mediante pirolisis. Sus resultados indicaron que la discrepancia entre los valores simulados y experimentales de rendimiento de biocarbón es pequeña a bajas temperaturas (300–500 °C), pero aumenta a temperaturas más altas (600–800 °C), manteniéndose siempre dentro del rango de 0.55 a 8.93%. Estos estudios destacan cómo Aspen Plus® permite correlacionar los resultados experimentales con las predicciones de modelos, mejorando las condiciones de los procesos experimentales.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

3.1. Síntesis y caracterización del NiWO₄

El NiWO₄ se sintetizó utilizando el método de coprecipitación [114] que involucra la preparación de soluciones equimolares de Na₂WO₄•2H₂O y Ni(NO₃)₂•6H₂O. La reacción química general se describe en (6):



La solución de Na₂WO₄•2H₂O fue añadida gota a gota a la solución de Ni(NO₃)₂•6H₂O a una velocidad de 20 rpm haciendo uso de una bomba peristáltica, bajo agitación continua a temperatura ambiente. El precipitado resultante fue filtrado, lavado, secado, molido y calcinado a 950°C durante 6 horas en un horno tubular.

El NiWO₄ sintetizado fue caracterizado XRD en un difractómetro X'Pert Pro MPD con radiación Cu K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) en un rango de 2θ de 10° a 90° para determinar su estructura cristalina. Para el análisis morfológico y composicional, se empleó SEM-EDS utilizando un microscopio JEOL JSM-7401F.

3.2. Obtención y caracterización de biomasa

Las muestras de biomasa de cáscara de cebolla (B1) y corteza de pino (B2) se obtuvieron de residuos agroindustriales generados en la región de Chihuahua, México. La caracterización física y química de las muestras se realizó conforme a lo establecido por las normas de la ASTM E871, E872, E1690, E1721, E1755, E1756, E1757 y E1758. Dichos estándares permitieron determinar el contenido de humedad, volátiles, sólidos totales, contenido de cenizas, extractos de etanol y los principales componentes estructurales: HE, CE y LN

Las muestras fueron sometidas a un proceso de tamizado utilizando una malla #325, obteniendo fracciones con tamaños de partícula inferiores a 45 μm . La caracterización morfológica ambas biomاسas se llevó a cabo mediante SEM, utilizando un microscopio JEOL JSM-6610LV operado a 5.00 kW. Las imágenes obtenidas permitieron evaluar la estructura superficial y confirmar la distribución morfológica de las partículas derivada del proceso de tamizado.

La composición elemental inorgánica de las muestras fue determinada mediante ICP-OES, mientras que el análisis para la composición orgánica (CHONS) se llevó a cabo utilizando un analizador elemental Thermo Scientific Flash-Smart. Este análisis permitió cuantificar el contenido de C,H, O, N y S, a partir de lo cual se calculó el EHI [115] utilizando la Ecuación 7.

$$EHI = \frac{H - 2O - 3N - 2S}{C} \quad (7)$$

El comportamiento térmico de las muestras se evaluó mediante TGA. Las mediciones se realizaron en una atmósfera inerte de N_2 , utilizando muestras de 15 mg. El rango de temperatura abarcó desde temperatura ambiente hasta 900°C, aplicando tasas de calentamiento de 5°C/min, 10°C/min, 15°C/min y 20°C/min para evaluar el efecto de la rampa de calentamiento sobre la descomposición térmica de la biomasa. Finalmente, para el análisis de los perfiles de descomposición térmica obtenidos mediante TGA, se realizó un ajuste matemático de los datos utilizando un modelo de ajuste de picos Gaussianos. Se empleó el software OriginPro para descomponer las curvas de pérdida de masa en tres picos principales, los cuales representan las etapas de descomposición correspondientes a la degradación de HE, CE y LN [116,117]. Dicho ajuste fue aplicado a los datos obtenidos a una tasa de calentamiento de 10°C/min, permitiendo identificar y cuantificar las

temperaturas características de descomposición térmica de cada componente en las muestras B1 y B2.

3.3. Producción y caracterización de biocarbón

El BC se obtuvo mediante un proceso de pirólisis lenta utilizando a partir de residuos de cáscara de cebolla (BC1) y corteza de pino (BC2). Para ambas biomasas, el proceso consistió en una rampa de calentamiento de 5°C/min hasta alcanzar los 450°C, seguida de una isoterma de 60 minutos bajo una atmósfera inerte de N₂, con un flujo constante de 100 ml/min [45,118].

Se emplearon dos métodos de producción para diferentes lotes de biocarbón (*Tabla 2*):

- **Horno tubular:** El BC obtenido fue tratado químicamente con HCl al 10% y su estabilidad térmica se evaluó mediante TGA, aplicando una rampa de 10°C/min hasta 900°C, seguida de una isoterma de 60 minutos bajo un flujo constante de N₂ (100 ml/min).
- **Producción in situ:** El BC se generó directamente en el TGA, utilizando las mismas condiciones de pirólisis y evaluando su estabilidad térmica en el mismo equipo.

Tabla 2. Tabla de lotes de biocarbón producidos

Lote	Precursor	Configuración	Método	Caracterizaciones
BC1-1P BC2-1P	Cáscara de cebolla Corteza de pino	4 crisoles de porcelana	Horno tubular	SEM-EDS, TGA, CHONS, XRD, ICP-OES y FTIR
BC1-2P BC2-2P	Cáscara de cebolla Corteza de pino	4 crisoles de canoa	Horno tubular	TGA, XRD, FTIR
BC1-3P BC2-3P	Cáscara de cebolla Corteza de pino	In situ	TGA TGA	TGA, XRD, FTIR

3.4. Preparación de mezclas NiWO₄ y biomasa

Para evaluar el efecto del NiWO₄ en la conversión de la biomasa, se prepararon mezclas de NiWO₄ y biomasa (OC/B) en proporciones que variaron de 8/2 a 2/8. Se usaron dos tipos de biomasa:

- OC/B1: Cáscara de cebolla
- OC/B2: Corteza de pino

Como referencia, también se analizaron mezclas de control con ZrO₂, un material inerte, denominadas DC/B1 y DC/B2 [119].

Las mezclas se calentaron desde temperatura ambiente hasta 900°C a una velocidad de 10°C/min bajo un flujo de 100 ml/min de N₂, seguido de una isoterma de 60 minutos. Se comparó la pérdida de peso total (%W_{tot}) de las mezclas OC/B con las de control (DC/B).

3.5.Determinación de condiciones óptimas de reacción NiWO₄ y biomasa

Los datos obtenidos de TGA para todas las mezclas se analizaron en función del grado de conversión (α), calculado con la ecuación 8 [120,121]:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_i}{m_0 - m_f} \quad (8)$$

Donde:

- m_0 : Masa inicial (T₀)
- m_i : Masa en una temperatura T_i
- m_f : Masa final (T_f)

Además, se calculó la derivada del grado de conversión (d α /dT) mediante diferenciación numérica, empleando el método de diferencias finitas (Ecuación 9-11) y para reducir el ruido en los datos, se aplicó el método de suavizado de regresión local ponderada (LOWESS) sobre las derivadas calculadas.

$$\frac{\alpha_{i+1} - \alpha_i}{T_{i+1} - T_i} \quad \text{Para el punto de inicio} \quad (9)$$

$$\frac{1}{2} \frac{\alpha_i - \alpha_{i-1}}{T_i - T_{i-1}} + \frac{1}{2} \frac{\alpha_{i+1} - \alpha_i}{T_{i+1} - T_i} \quad \text{Para los puntos intermedios} \quad (10)$$

$$\frac{\alpha_i - \alpha_{i-1}}{T_i - T_{i-1}} \quad \text{Para el punto final} \quad (11)$$

Las condiciones óptimas de reacción entre NiWO₄ y biomasa se determinaron comparando los grados de conversión de las mezclas OC/B (α_{OC}) y las de control DC/B (α_{DC}). El análisis de los perfiles α_{OC} vs. α_{DC} y d α_{OC} /dT vs. d α_{DC} /dT permitió identificar las proporciones óptimas de OC/B a partir de la diferencia en el grado de conversión ($\Delta\alpha$) en el rango de 36°C a 900°C. Una vez determinada la proporción óptima de OC/B, ésta fue utilizada como parámetro para evaluar la eficiencia de la conversión del BC correspondiente bajo condiciones de oxidación parcial.

3.6.Preparación de mezclas NiWO₄ y biocarbón

Las mezclas de NiWO₄ y biocarbón (OC/BC) se prepararon in situ en el TGA siguiendo un procedimiento de dos etapas. En la primera etapa, el biocarbón se obtuvo a partir de biomasa lo descrito en la sección 3.2. Posteriormente, se determinaron las cantidades necesarias para la preparación de las mezclas, considerando dos tipos de biocarbón:

- Biocarbón de cebolla (OC/BC1): mezclas con proporciones de 7/3 y 3/7
- Biocarbón de pino (OC/BC2): mezclas con proporciones de 6/4 y 4/6

Para evaluar el efecto del material inerte, se prepararon mezclas de control sustituyendo NiWO₄ por ZrO₂. Estas mezclas se denominaron:

- DC/BC1: mezcla de ZrO₂ con biocarbón de cebolla.
- DC/BC2: mezcla de ZrO₂ con biocarbón de pino.

Las mezclas OC/BC y DC/BC se analizaron mediante análisis TGA desde temperatura ambiente hasta 900°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min en atmósfera de N₂ (100 ml/min), seguida de una isoterma de 60 minutos. Las mezclas OC/BC fueron caracterizadas por XRD y FTIR.

3.7. Determinación de condiciones óptimas de reacción NiWO₄ y biocarbón

La información obtenida a partir de los datos TGA de las mezclas OC/BC1, OC/BC2, DC/BC1 y DC/BC2 fue utilizada para calcular da/dT. Los resultados fueron representados gráficamente mediante la relación da/dT en función de la temperatura para las distintas proporciones de las mezclas OC/BC y DC/BC. Estas gráficas facilitaron la identificación de las temperaturas correspondientes a las reacciones más relevantes y la comparación directa entre las muestras con y sin el OC.

3.7.1. *Análisis de termodinámico*

Se realizó un análisis termodinámico en el software Aspen Plus V14, para evaluar la distribución de productos de las mezclas OC/BC1 y OC/BC2 en el equilibrio con el propósito de determinar las condiciones óptimas de reacción (**Figura 6**).

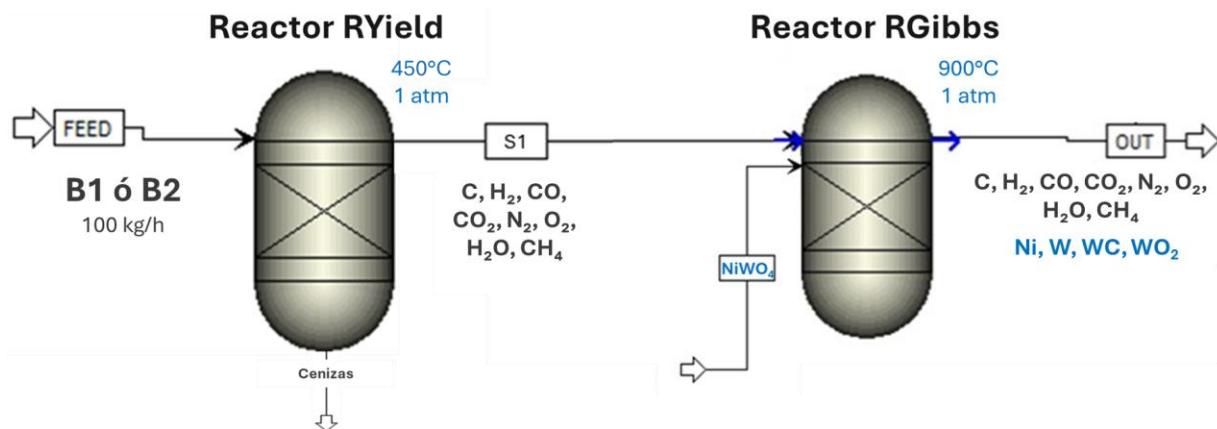


Figura 6. Representación esquemática de configuración de reactores y posibles productos de reacción en el análisis termodinámico en Aspen Plus® V14

La producción de biocarbón (BC1 y BC2) se simuló en un reactor RYield operando a 450°C y 1 atm (Tabla 3), donde la biomasa (B1 y B2) fue modelada como un componente no convencional y descompuesta en productos sólidos y convencionales, tales como C, H₂, CO, CO₂, N₂, O₂, H₂O, CH₄ y cenizas. La distribución de estos productos se determinó a partir de datos experimentales de la descomposición térmica de la biomasa obtenidos mediante TGA [122,123], lo que permitió cuantificar el contenido de C en los productos generados durante la pirólisis. Además, se aplicó el método Peng-Robinson (PENG-ROB) y se utilizó el modelo MIXNC. Las propiedades termoquímicas, como la estimación de entalpías y densidades, se calcularon empleando los métodos HCOALGEN y DCOALIGT.

Tabla 3. Condiciones de alimentación del reactor RYield para la producción de biocarbón

Biomasa	Humedad (%)	Carbón fijo (%)	Materia volátil (%)	Cenizas (%)	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)
B1	7.98	16.91	67.22	7.89	42.65	6.87	0.45	42.13
B2	5.70	23.24	69.80	1.26	60.52	6.62	0.00	31.60

Posteriormente, los componentes del biocarbón producidos en el reactor RYield se introdujeron como alimentación al reactor RGibbs junto con NiWO₄, en distintas proporciones para determinar la distribución de especies en equilibrio (Tabla 4). Se analizaron las siguientes relaciones de alimentación: OC/BC1 7/3, OC/BC1 3/7, OC/BC2 6/4 y OC/BC2 4/6 a 900°C y 1 atm. Para el tratamiento de las fases sólidas y la representación adecuada de las mezclas, se empleó una base de datos SOLIDS en conjunto con el modelo MIXCISLD. Esto permitió predecir con mayor

precisión la composición de los productos en equilibrio y evaluar el desempeño del NiWO₄ como portador de oxígeno en la reacción.

Tabla 4. Condiciones de alimentación del reactor RGibbs

Mezcla	H ₂ (kg/h)	N ₂ (kg/h)	O ₂ (kg/h)	H ₂ O (kg/h)	C (kg/h)	NiWO ₄ (kg/h)
OC/BC1-3P 7/3	6.32	0.42	38.77	7.98	39.25	91.58
OC/ BC1-3P 3/7	6.32	0.42	38.77	7.98	39.25	16.82
OC/BC2-3P 6/4	6.24	0	29.8	5.7	57.07	85.6
OC/ BC2-3P 4/6	6.24	0	29.8	5.7	57.07	38.04

Adicionalmente, se realizó un análisis de sensibilidad manteniendo fijas las entradas de carbono en el reactor y variando la composición de alimentación de NiWO₄ como OC y la temperatura, con incrementos de 5kg/h y 5°C, respectivamente. Este análisis permitió identificar la proporción óptima para evitar la deposición de carbono y maximizar la producción de CO durante el proceso.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización de NiWO₄

La caracterización del NiWO₄ se realizó utilizando técnicas de FTIR, XRD y SEM-EDS.

Los resultados para cada técnica se describen a continuación:

4.1.1. FTIR y XRD

La **Figura 7a** muestra el espectro FTIR del NiWO₄, donde se observa una banda de absorción en el rango de 835–850 cm⁻¹, que se atribuye al modo de estiramiento de los enlaces W-O en la estructura [124]. La **Figura 7b** muestra el difractograma obtenido para el NiWO₄ que indexó con la ficha cristalográfica (00-015-0755) de la base ICDD, correspondiente a una estructura tipo wolframita monoclínica y grupo espacial P2/c. En esta estructura, los átomos de oxígeno forman un empaquetamiento compacto hexagonal distorsionado, mientras que los iones metálicos (Ni²⁺ y W⁶⁺) ocupan, respectivamente, un cuarto de los intersticios octaédricos de oxígeno [125]. La presencia de los picos bien definidos en el difractograma, especialmente aquellos asociados a las fases de NiWO₄, confirma la pureza del material sintetizado.

Los picos característicos para este material se identificaron alrededor de los ángulos 2θ de 18°, 24°, 25°, 31°, 36° y 55°, correspondientes a los planos cristalográficos (100), (011), (110), (1̄11), (002) y (2̄02), respectivamente [126]. No se observó un desplazamiento en las posiciones de los picos correspondientes a la estructura de NiWO₄. Sin embargo, se encontró una notable variación en la intensidad relativa de los picos para los índices (110) y (111) en comparación con lo reportado en la ficha cristalográfica y en comparación con polvos sometidos a tratamientos térmicos desde 100°C hasta 800° [127,128]. Esto atribuido a las variaciones en el tamaño de los cristales, tensiones internas en la red cristalina y a la presencia de textura en el material.

El tamaño de cristalita promedio se calculó utilizando la ecuación de Scherrer y se obtuvo un valor promedio de 54 nm siendo relativamente menor que los reportados por Huang et al [125] para muestras obtenidas por precipitación química a partir de Ni(CH₃COO)₂·4H₂O y Na₂WO₄·2H₂O en solución acuosa.

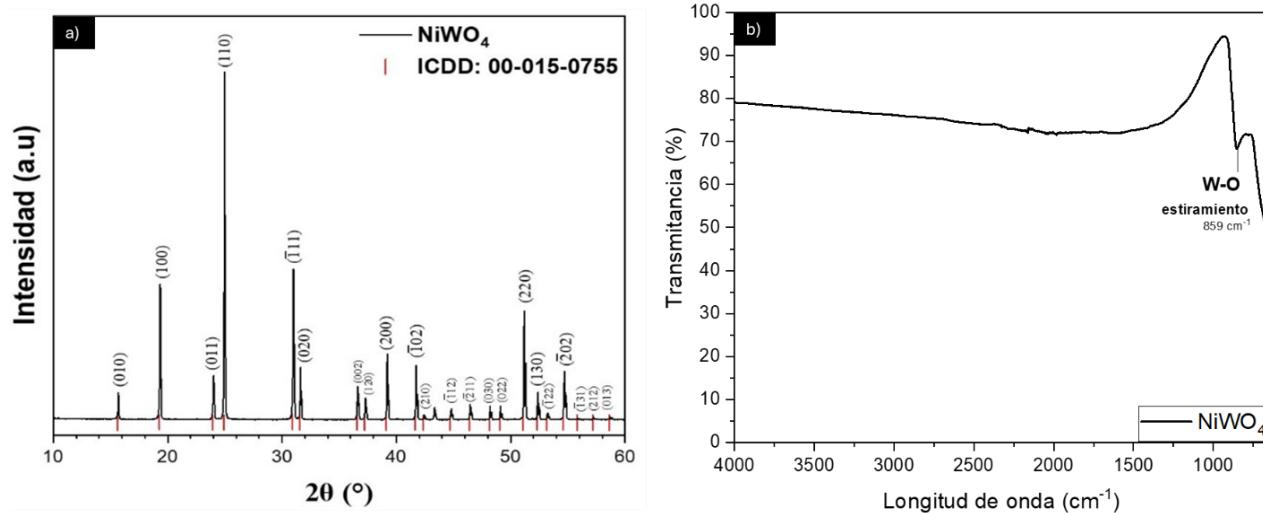


Figura 7. a) Difractograma y b) Análisis FTIR del NiWO₄ sintetizado

4.1.2. SEM-EDS

Las **Figura 8a-b** presentan micrografías de NiWO₄ obtenidas a aumentos de 5000x y 500x, respectivamente, exhibiendo partículas con morfología poliédrica y zonas de aglomeración, atribuible al proceso de autoensamblado durante el crecimiento de los cristales. [128]. Este mecanismo está termodinámicamente favorecido, ya que los cristales de mayor tamaño presentan una menor energía superficial en comparación con los de menor tamaño, lo que conduce a la formación de estructuras más estables y de mayor dimensión [129].

La **Figura 8d)** muestra la distribución de los tamaños de partículas calculadas, variando entre 2 μm y 26 μm , con una distribución sesgada hacia tamaños más pequeños. La curva de ajuste indica una distribución normal con un tamaño de partícula promedio alrededor de 10 μm y una desviación estándar de 1.53 μm . La diferencia entre el tamaño de partícula calculado, en comparación con estudios previos que reportan síntesis de NiWO₄ por coprecipitación con tamaños de partícula a escala nanométrica, se asocia directamente con la temperatura empleada durante la formación del precipitado, aun en el mismo método de síntesis [126,129]. Este comportamiento podría explicarse por la estabilidad de ion complejo $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ en medio acuoso que puede fácilmente interactuar con su contra ion (WO_4^{2-}). Como resultado, se incrementa la cinética de reacción y se reduce tanto la velocidad de crecimiento como el tamaño final de los cristales de NiWO₄[128].

Los resultados del análisis por EDS (**Figura 8c**) confirman el contenido elemental de Ni, W y O en concordancia con la fórmula química del compuesto en una proporción 1:1:4, además de

mostrar trazas de Na homogéneamente dispersadas provenientes del reactivo utilizado durante la síntesis.

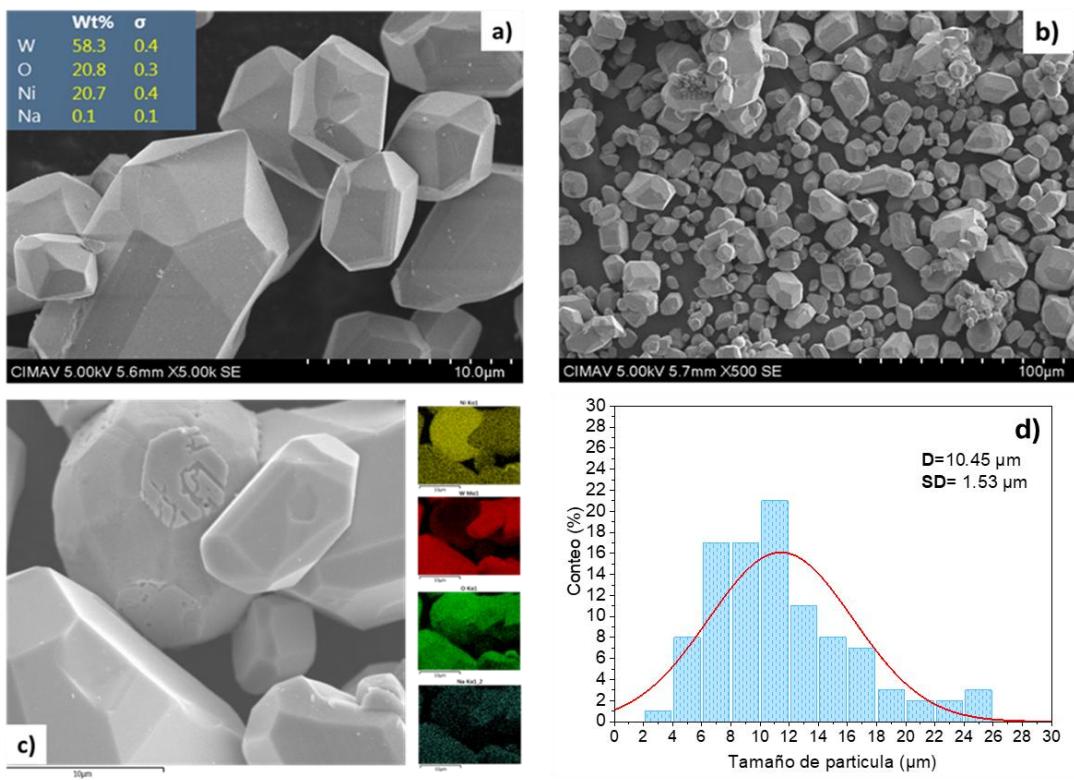


Figura 8. Micrografías de a) 5000X y b) 500X aumentos. c) Resultados de análisis elemental EDS d) Histograma de distribución del tamaño de partícula

4.2 Análisis composicional y proximal para biomasa

Los resultados de los análisis composicional y proximal para B1 y B2 se muestran en la **Tabla 5** y son consistentes con estudios previamente reportados sobre biomassas similares [130–134].

El análisis composicional muestra que B2 tiene un mayor contenido de celulosa (44.80%) y hemicelulosa (21.80%) en comparación con B1, que contiene 40.59% y 18.45%, respectivamente. Estas características hacen que B2 sea más adecuada para procesos como la producción de biocombustibles, que se benefician de un alto contenido de CE y HE. En contraste, B1 tiene un mayor contenido de LN (36.74% en comparación con 23.85% en B2, lo que favorece la formación de BC y sus aplicaciones en la remediación de suelos o la captura de carbono [74].

El análisis proximal muestra que B2 presenta un mayor contenido de material volátil (68.80%) que B1 (31.24%), lo que favorece la producción de volátiles y bioaceite durante procesos como la pirólisis o la gasificación, mientras que B1 tiene mayor probabilidad de generar BC [135].

Tabla 5. Caracterización de biomasas: Cáscara de cebolla (B1) y corteza de pino (B2)

	<i>Análisis composicional (% en peso, base seca sin extraíbles)</i>	
	B1	B2
Celulosa*	40.59	44.80
Hemicelulosa	18.45	21.80
Lignina	36.74	23.85
Extractos con etanol	4.22	9.55
<i>Analisis proximal (% en peso, base seca)</i>		
Humedad	52.16	5.10
Volátiles	31.24	72.10
Carbón fijo*	9.80	21.70
Cenizas	6.80	1.10

*Calculado por diferencia

4.3 Análisis elemental y composición de cenizas de biomasa y biocarbón

El análisis elemental y de cenizas realizado para las biomasas B1 y B2, junto con los BC generados a partir de estas biomasas (BC1-1P y BC2-1P, respectivamente) se presentan en la **Tabla 6**.

Tabla 6. Análisis elemental (% en peso, base seca)
Cáscara de cebolla (B1) y corteza de pino (B2)
Biocarbón de cebolla (BC1-1) y Biocarbón de pino (BC2-1)

Parámetro	B1	BC1-1P	B2	BC2-1P
C	36.75	67.69	52.91	70.21
H	5.92	3.63	5.79	2.46
N	0.39	0.58	N.D	0.22
S	N.D	N.D	N.D	N.D
O	36.30	11.49	27.63	11.08
H/C	1.91	0.64	1.30	0.42
O/C	0.74	0.13	0.39	0.12

El análisis elemental indica que B2 tiene un mayor contenido de carbono (52.91%) que B1 (40.44%), sugiriendo un mayor rendimiento energético por unidad de masa. La relación oxígeno-carbono (O/C) en B2 (0.39 vs 0.55 en B1) implica que B2 produce un bioaceite con mayor contenido energético y menor presencia de compuestos volátiles [135].

Estas características se reflejan en los BC generados, donde tanto BC1-1P como BC2-1P en donde la relación O/C también se utiliza para evaluar la estabilidad del BC. Según Spokas et al [136], la estabilidad del BC puede clasificarse de la siguiente manera:

- $O/C < 0.2 \rightarrow$ Alta estabilidad (vida media > 1000 años).
- O/C entre 0.2 y 0.6 \rightarrow Estabilidad intermedia (vida media entre 100 y 1000 años).
- $O/C > 0.6 \rightarrow$ Baja estabilidad (vida media < 100 años).

En este contexto, BC1-1P tiene una relación O/C de 0.13, mientras que BC2-1P presenta un valor de 0.12; ambos valores son considerablemente bajos, lo que indica una alta estabilidad del carbono con una vida media mayor a 1000 años, sugiriendo que tanto el BC generado a partir de cáscara de cebolla como el de corteza de pino tienen un excelente potencial para aplicaciones a largo plazo. Además, la relación H/C evalúa la cantidad de anillos aromáticos fusionados presentes en su estructura, donde un valor de $H/C \leq 0.7$ indica un BC con alta estabilidad debido a la predominancia de estructuras aromática [136–138]; tanto BC1-1P como BC2-1P presentan valores de H/C por debajo de este límite, lo que confirma la abundancia de anillos aromáticos en su composición y, por ende, una alta estabilidad del carbono.

El análisis de cenizas (**Figura 9**) muestra que B1 contiene Ca, Na y Mg en comparación con B2. Estos elementos actúan como catalizadores en la degradación térmica de la biomasa influyendo en el rendimiento y la composición de los productos de la pirolisis. Sin embargo, estos elementos también pueden depositarse en los reactores lo que incrementa los costos operativos y de mantenimiento debido a la formación de escorias [43].

Los BC generados (BC1-1P y BC2-1P) reflejan la misma tendencia que sus respectivas biomasas de partida. El BC1-1P conserva un mayor contenido de minerales mientras que BC2-1P muestra una reducción en la cantidad de cenizas, lo que mejora su estabilidad y desempeño en aplicaciones termoquímicas [45,139].

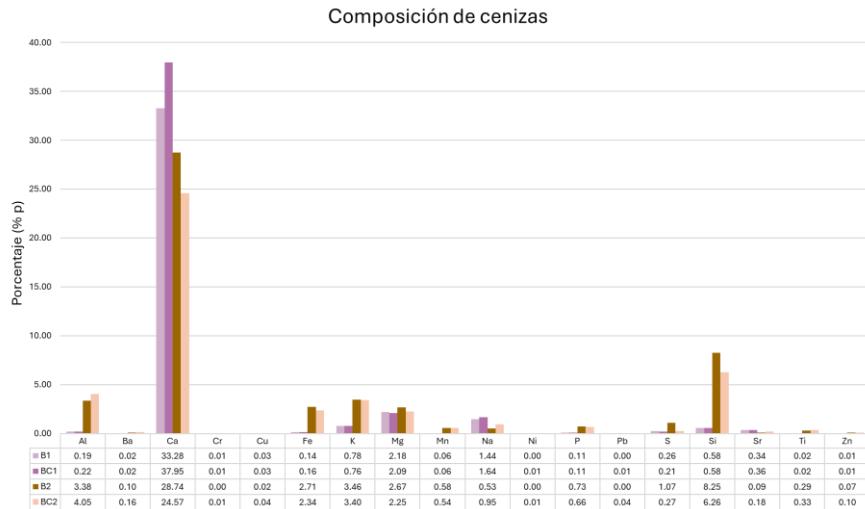


Figura 9. Composición de cenizas de cáscara de cebolla (B1) y corteza de pino (B2) y sus biocarbón (BC1-IP y BC2-IP), con los componentes inorgánicos principales expresados como porcentajes del total de cenizas.

4.4 Análisis morfológico (SEM) y térmico de las biomasas B1 y B2

Las micrografías SEM de las biomasas B1 y B2 se presentan en la (**Figura 10a-b**). Para B1, la micrografía muestra una estructura porosa con partículas de forma irregular y paredes celulares delgadas, características típicas de la biomasa derivada de cáscara de cebolla. Esta morfología sugiere una menor densidad y una mayor área superficial lo que podría contribuir a una degradación térmica más rápida y un mayor rendimiento de volátiles durante la pirólisis [132]. Por el contrario, la biomasa B2 presenta una estructura compacta y densa, con fibras alargadas asociadas a materiales leñosos como el pino [140]. La presencia de células especializadas, como traqueidas y parénquima, proporciona mayor estabilidad estructural, lo que está vinculado a una descomposición más lenta y una mayor resistencia térmica [141].

En las **Figura 10c-d** se muestran las curvas de degradación térmica para las biomasas B1 y B2. En todas las velocidades de calentamiento, la pérdida de peso inicial ocurrió por debajo de 150°C, debido principalmente a la evaporación de la humedad. Se observó una pérdida de masa significativa entre 200°C y 400°C, lo que indica la degradación térmica de hemicelulosa (HE) y celulosa (CE). La fase final de descomposición, que ocurre por encima de 400°C, se atribuye a la degradación de la lignina (LN). Las velocidades de calentamiento más bajas (5°C/min) dieron lugar pérdidas de masa más definidas, particularmente durante la degradación de HE y CE. Sin embargo, a medida que la velocidad de calentamiento aumentó a 20°C/min, la pérdida de masa se desplazó ligeramente hacia temperaturas más altas. Este desplazamiento en las temperaturas de

descomposición con velocidades de calentamiento crecientes es consistente con el fenómeno de retraso térmico, donde mayores velocidades de calentamiento impiden que la muestra alcance el equilibrio térmico, requiriendo así temperaturas más altas para su descomposición [142].

Las **Figura 10e-f** muestran la deconvolución de la gráfica de la derivada de peso en función de la temperatura (DTG) para B1 y B2 a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Las mediciones se realizaron utilizando el software Origin Pro y un analizador de ajuste de múltiples picos con una distribución Gaussiana. Esta deconvolución permite separar picos superpuestos en una curva DTG, facilitando la identificación de los diferentes componentes de la biomasa y sus temperaturas de descomposición [116,121,142,143]. Para ambas biomassas, la presencia de HE, CE y LN se confirma con picos característicos a temperaturas de 242.3°C, 325.8°C y 420.2°C para B1, y 283.5°C, 357.6°C y 487.3°C para B2 [130,132].

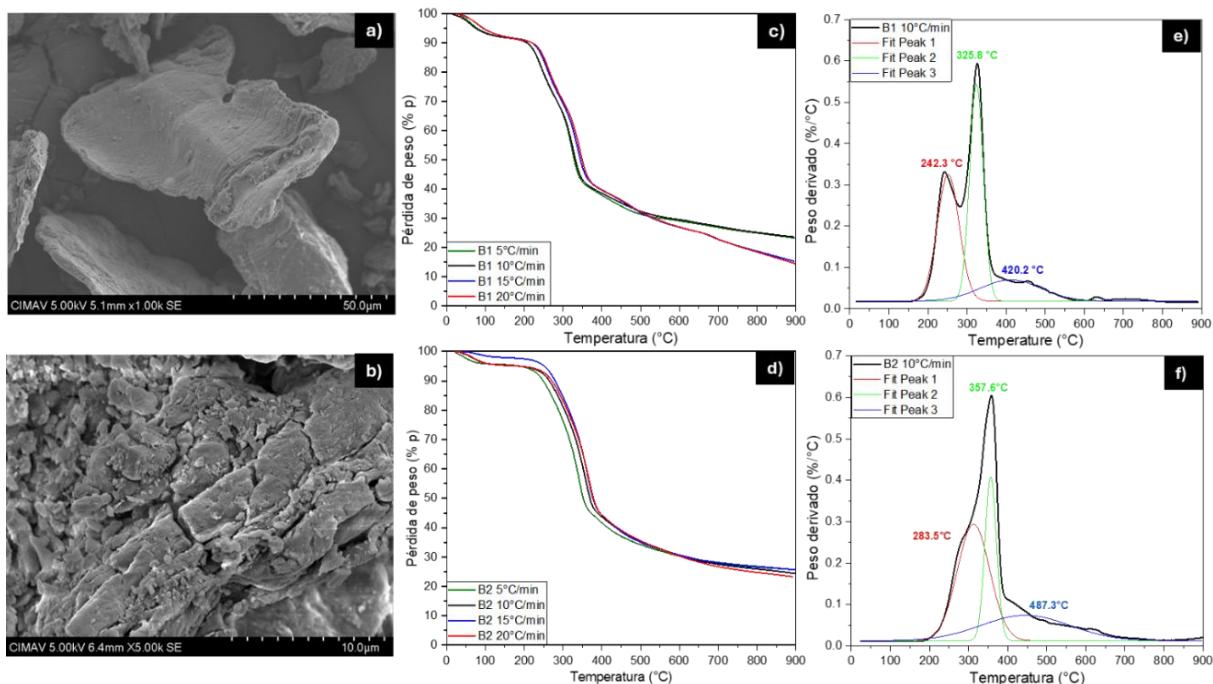


Figura 10. Micrografías de las biomassas a) B1 y b) B2 a 1,000X y 5,000X de aumento, respectivamente. Pruebas de descomposición térmica de la biomasa B1 a diferentes rampas de calentamiento (5, 10, 15 y 20 °C/min) para c) B1 y d) B2 Perfiles de deconvolución para la curva DTG a 10°C/min de la biomasa e) B1 y f) B2

4.5 Análisis morfológico (SEM) de los biocarbón

Las micrografías SEM y espectros EDS de BC1-1P y BC2-1P se presentan en la **Figura 11a-d**. BC1-1P presenta una estructura laminar y agrietada con un contenido de carbono del 69.3%, mayor

concentración de oxígeno (20.4%) y elementos inorgánicos, principalmente Ca, K y Mg. En contraste, BC2-1P presenta una estructura altamente porosa y reticulada, con mayor contenido de carbono (C: 88.0%) y menor contenido de oxígeno (9.6%), acompañado de menores concentraciones de minerales.

Estos resultados están en concordancia con las características de las biomasas de partida y su transformación durante la pirolisis. La biomasa B1, con un mayor contenido de oxígeno y un índice atómico O/C de 0.74, junto con un índice H/C de 1.91, presenta una estructura menos aromática y con mayor proporción de compuestos oxigenados. Esto se traduce en un BC1-1P con un contenido de carbono del 69.3%, acompañado de una mayor concentración de oxígeno (20.4%) y de elementos inorgánicos como Ca, K y Mg, lo cual refleja una carbonización menos eficiente y una retención parcial de volátiles, generando una estructura laminar y agrietada.

En contraste, la biomasa B2, con un menor índice atómico O/C (0.39) y H/C (1.3), produce un BC2-1P con un contenido de carbono más alto (88.0%) y un contenido de oxígeno más bajo (9.6%). Esto se correlaciona con un índice O/C reducido a 0.12 y H/C a 0.42, indicando un mayor grado de aromatización y estabilidad térmica del material. La estructura altamente porosa y reticulada observada en BC2 refleja una mayor eliminación de volátiles y un mayor desarrollo de la fase carbonosa durante el proceso de pirolisis [136].

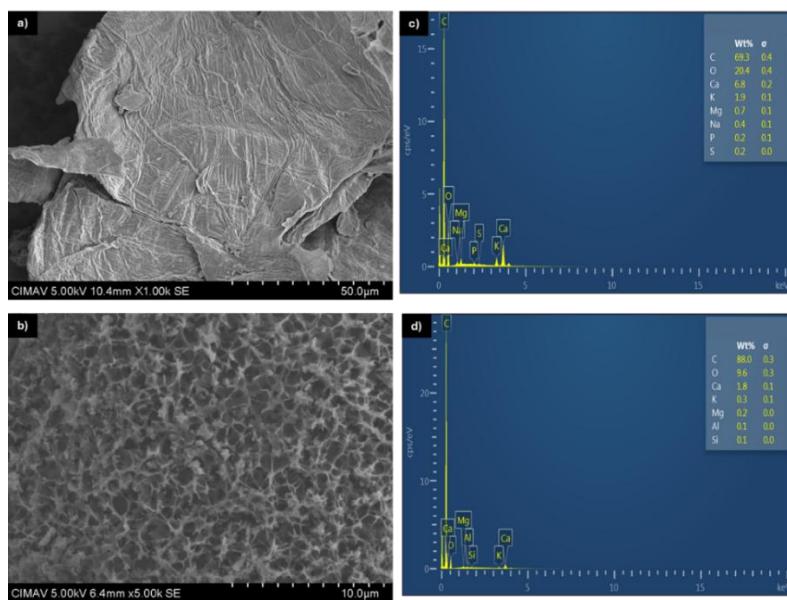


Figura 11. Micrografías de los biocarbón a) BC1-IP y b) BC2-1P a 1,000X y 5,000X de aumento, respectivamente. Espectros EDS de los biocarbón c) BC1-IP y d) BC2-1P.

4.6 Análisis térmico de los biocarbón

4.6.1. Producción de biocarbón: Horno tubular

El análisis TGA de BC1-1P y BC2-1P (**Figura 10a-c**) evaluó el impacto del tratamiento con HCl al 10% en la eliminación de compuestos inorgánicos, con el objetivo de aumentar la proporción de carbono fijo y mejorar la estabilidad térmica del biocarbón [144]. Sin embargo, la diferencia en la pérdida total de peso (24.5% para BC1-1P y 26.7% para BC2-1P) indican que este tratamiento no logró una homogeneización del material producido, posiblemente debido a la distribución no uniforme de los compuestos inorgánicos o variaciones en el proceso de producción [145]. El análisis XRD (**Figura 10b-d**) reveló estructuras amorfas características de los BC-1P, junto con picos asociados a C grafitico en $2\theta = 26.5^\circ$ y 43° correspondientes a los planos (002) y (100) para ambos BC. En BC2-1P, se identificaron picos de baja intensidad asociados a carbonatos ($\sim 29.5^\circ$ y $\sim 43.3^\circ$ 2θ) lo que concuerda con su mayor pérdida de masa en TGA [43,146].

Para mejorar la reproducibilidad y reducir las diferencias en los perfiles de pérdida de peso, se modificó la producción del BC utilizando crisoles de canoa, con el fin de mejorar la distribución de la muestra, la transferencia de calor y masa, y aumentar la exposición al gas inerte, lo que pudo haber influido en los resultados del lote BC-1P [147].

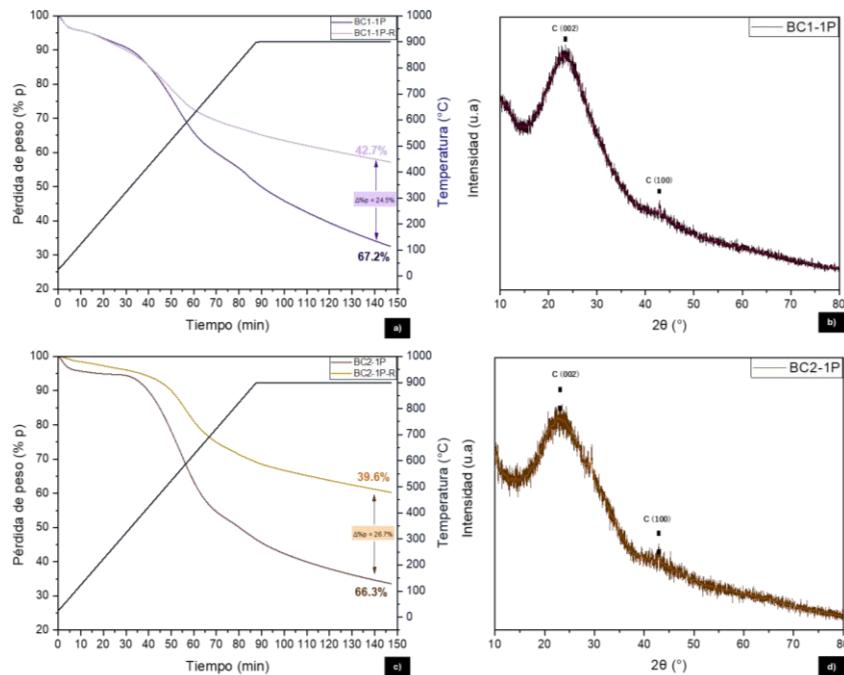


Figura 12. Curvas de análisis termogravimétrico (TGA) Espectros FTIR de biocarbones producidos en horno tubular: **a)** Comparación de las muestras BC1-1P y BC1-2P, y **b)** comparación de BC2-1P y BC2-2P

Este cambio en las condiciones de producción se refleja en los espectros FTIR de las muestras BC1-1P, BC1-2P, BC2-1P y BC2-2P (**Figura 13**), los cuales evidencian diferencias en su grado de carbonización y composición estructural, influenciadas por las condiciones de pirolisis. En BC1-1P y BC2-1P, la mayor intensidad en la banda 3200-3500 cm⁻¹ sugiere una mayor retención de grupos O-H libres y fenólicos, lo que indica una menor eliminación de compuestos oxigenados. En contraste, BC1-2P y BC2-2P presentan un incremento en la banda de ~1600 cm⁻¹, asociada a vibraciones C=C en anillos aromáticos, así como una mayor condensación aromática en la región de 700-900 cm⁻¹. La disminución de señales en 1000-1300 cm⁻¹ en BC1-2P y BC2-2P sugiere una mayor eliminación de oxígeno en forma de volátiles. Estas diferencias indican que BC1-2P y BC2-2P presentan una mayor condensación aromática lo que puede indicar una mayor estabilidad térmica [148,149].

Al evaluar la descomposición térmica del lote BC2-2P (**Figura 14**) en diferentes repeticiones, se observaron nuevamente variaciones significativas a pesar de haber sido obtenidas del mismo lote y analizadas bajo las mismas condiciones. La pérdida de peso varió desde 69.7% en BC2-2P hasta 33.5% en BC2-2P-4R, lo que indica una composición heterogénea en el biocarbón. Además, el análisis de XRD realizado tras la descomposición térmica confirma la predominancia de estructuras amorfas en todas las muestras, mientras que las diferencias en la intensidad de los picos sugieren variaciones en el grado de ordenación estructural del carbono dentro del mismo lote [147].

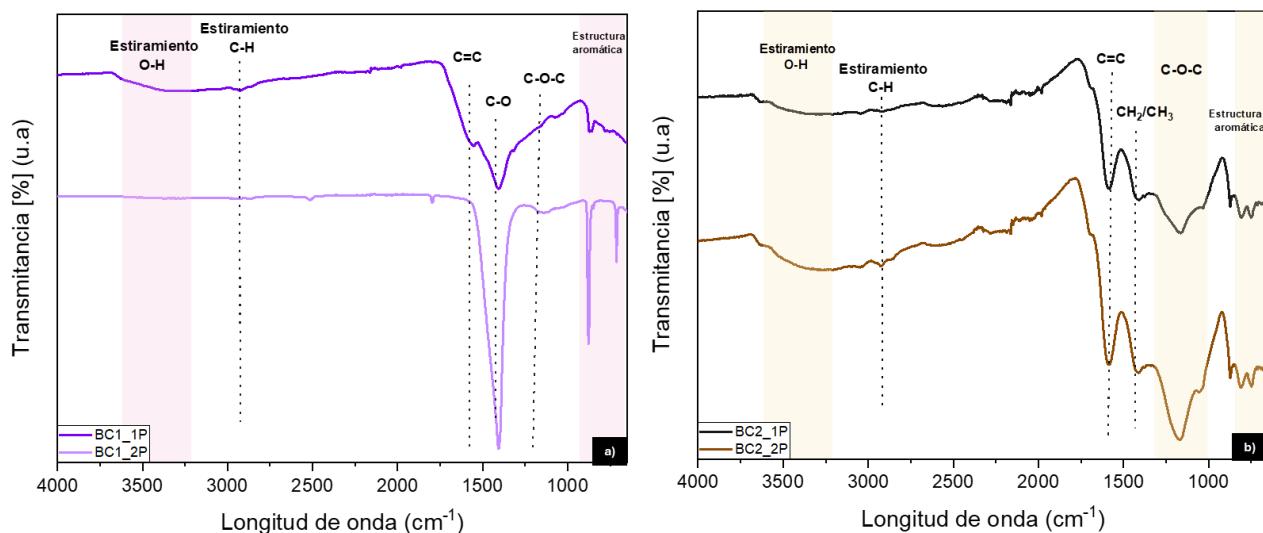


Figura 13 Espectros FTIR de biocarbones producidos en horno tubular: a) Comparación de las muestras BC1-1P y BC1-2P, y b) comparación de BC2-1P y BC2-2P.

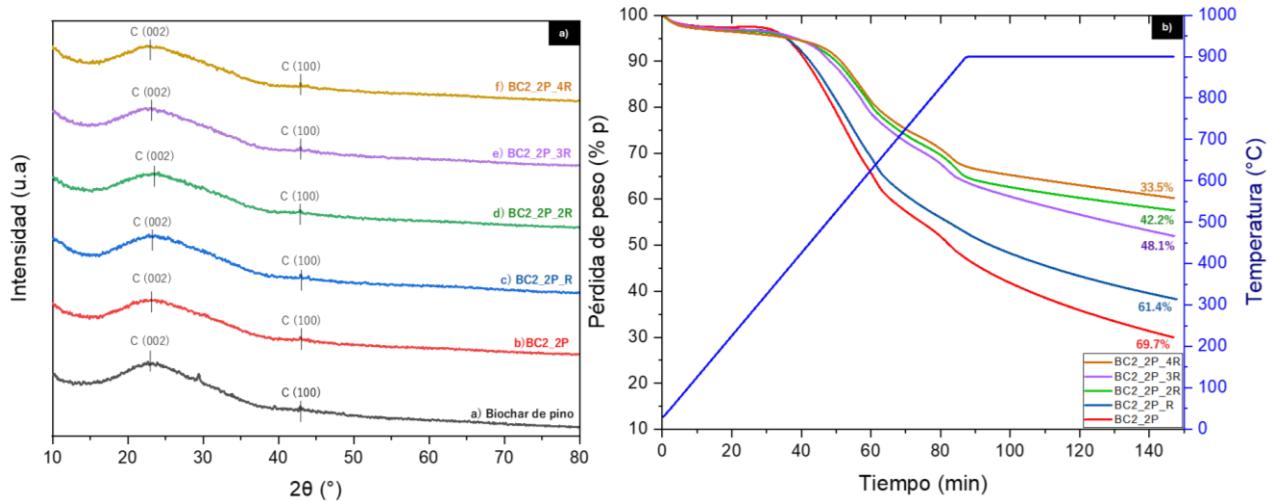


Figura 14 a) Difractograma del biocarbón BC2-2P y b) Análisis TGA de BC2-2P y pruebas de descomposición térmica del mismo lote bajo las mismas condiciones

Los resultados evidencian que la configuración del horno tubular no es adecuada para producir biocarbón con propiedades térmicas homogéneas y reproducibles. Esto se debe a la naturaleza heterogénea de la LCB cuya variabilidad en densidad, porosidad y composición química genera una descomposición térmica desigual durante la pirólisis [149–151].

Durante la pirólisis en un horno tubular, los compuestos volátiles liberados en las etapas de prepirólisis, pirólisis principal ($200\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$) y formación de productos carbonosos pueden condensarse sobre la superficie del biocarbón o quedar atrapados en su matriz porosa. Durante la prepirólisis, una evaporación incompleta de humedad y volátiles ligeros favorece la formación de grupos funcionales oxigenados como hidroperóxidos, carboxilos y carbonilos. En las etapas posteriores, la descomposición de HE, CE y LN puede generar compuestos que se condensan dentro del material debido a flujos insuficientes o no uniformes de gas inerte y gradientes de temperatura en el reactor [152,153]. Estos factores influyen en la descomposición térmica posterior, evidenciada por las diferencias en las pérdidas de peso registradas durante el análisis TGA.

Los resultados destacan la necesidad de optimizar las condiciones de síntesis, garantizando una transferencia de calor uniforme, un flujo constante de gas inerte y un control preciso de las propiedades iniciales de la biomasa precursora para obtener biocarbones con propiedades térmicas más homogéneas y reproducibles.

4.6.2. Producción de biocarbón: TGA

Con el fin de minimizar los problemas asociados con la acumulación de compuestos volátiles y garantizar un mayor control sobre las condiciones del proceso, se decidió llevar a cabo la producción de BC-3P *in situ* en el TGA [152,154,155]. Para evaluar la estabilidad térmica y la homogeneidad del biocarbón producido, se realizaron tres repeticiones del experimento, en el que se efectuó de manera conjunta la producción de biocarbón y el análisis de su descomposición térmica. Los resultados obtenidos se presentan en la **Figura 15**.

Las $d\alpha/dT$ de las muestras BC1-3P y BC2-3P permiten identificar claramente los procesos de descomposición de HE, CE y LN. En el intervalo de 200-450 °C, se observan picos característicos correspondientes a la descomposición de la HE, mientras que la CE se descompone entre 300-350 °C. Por su parte, la LN presenta una degradación más gradual entre 200-500 °C, contribuyendo a una pérdida de peso continua durante la isoterma a 450 °C por 60 minutos.

Tras la primera isoterma, en BC1-3P se observaron ligeras variaciones en la $d\alpha/dT$, atribuibles a procesos secundarios como la descomposición de compuestos carbonosos más resistentes o atrapados en la matriz porosa del biocarbón. Sin embargo, estas variaciones fueron mínimas, lo que sugiere una mayor homogeneidad estructural y estabilidad térmica en esta muestra. En contraste, BC2-3P presentó mayores fluctuaciones en la $d\alpha/dT$, lo que podría indicar una menor homogeneidad en su estructura [156,157].

A pesar de estas diferencias en pérdidas de peso, el análisis térmico tras la primera isoterma reveló diferencias en la estabilidad y homogeneidad de los biocarbones, demostrando la efectividad del método *in situ* para obtener resultados consistentes con mínimas variaciones en la pérdida de peso. Esto se confirmó al producir diferentes lotes de BC en el TGA (**Figura 16**), usados en las mezclas OC/BC, que mostraron diferencias mínimas: 1-2% en BC1-3P y BC2-3P con rendimientos de 24.2% y 32.7%, respectivamente.

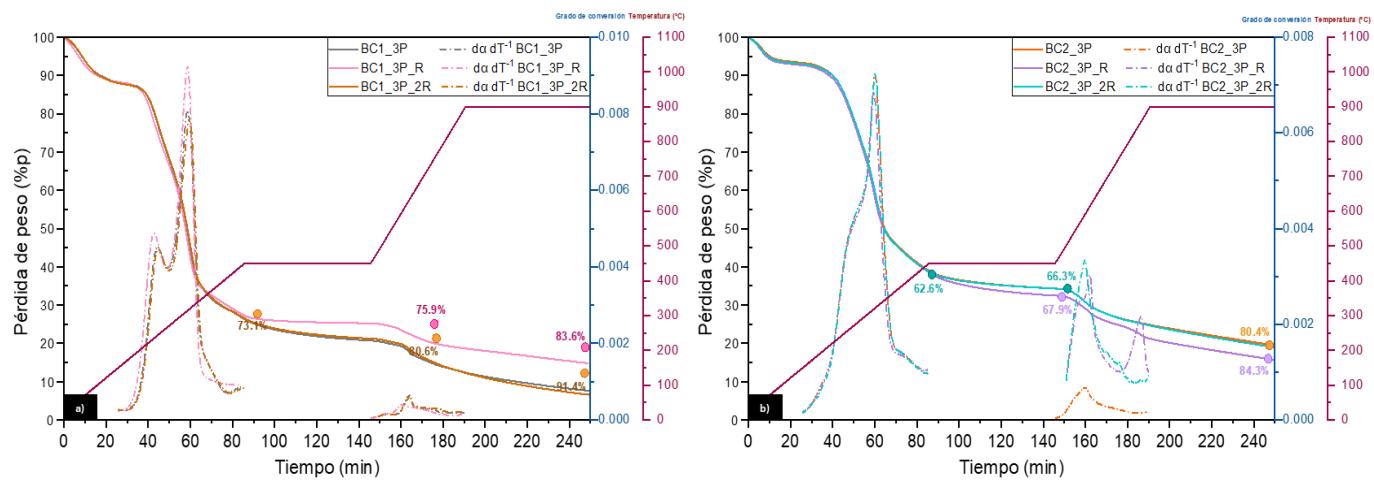


Figura 15. Producción de biocarbón in-situ y evaluación de estabilidad térmica para a) BC1-3P y b) BC2-3P.

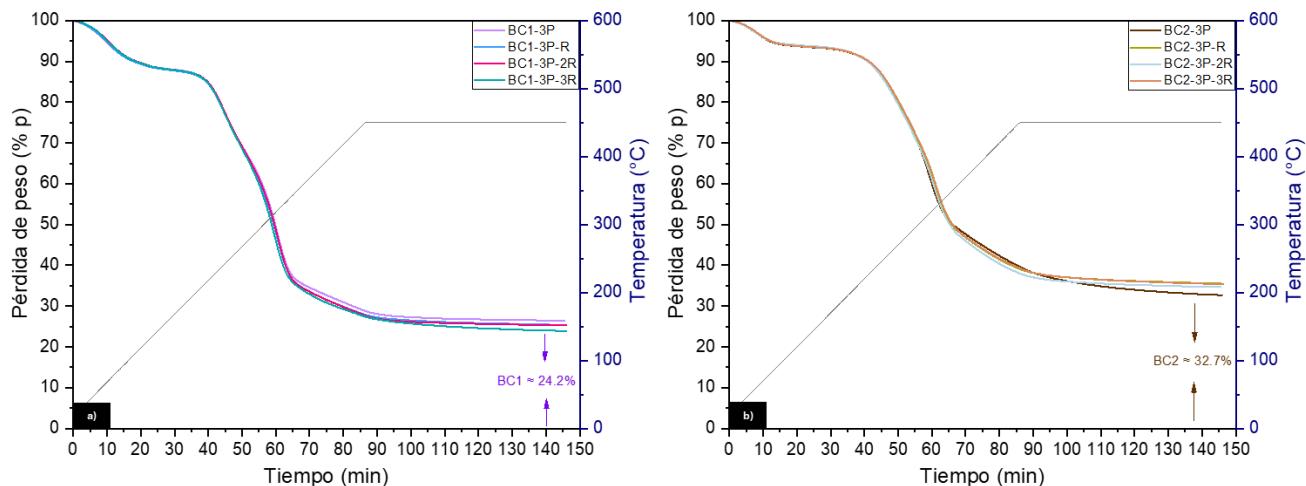


Figura 16. . Producción de biocarbón in-situ para a) BC1-3P y b) BC2-3P usados en mezclas OC/BC-3P

4.7 Caracterización de biocarbón producidos en TGA

El análisis XRD (**Figura 17b-d**) de las muestras BC1-3P y BC2-3P revela una estructura predominantemente amorfa, con la presencia de fases grafíticas identificadas con picos característicos en 23.8° (plano 002) y 43.6° (plano 100). Asimismo, se identifica la presencia de CaCO_3 , cuyos picos en $2\theta = 29.4^\circ$, 36.0° , 39.4° , 43.2° , 47.5° y 48.5° coinciden con la ficha cristalográfica ICDD 00-005-0586. En la muestra BC2-3P, también se detecta SiO_2 , asociado a la ficha cristalográfica ICDD 00-086-1565, con un pico prominente en $2\theta = 28^\circ$ [158–160].

El análisis por FTIR (**Figura 17a-c**) de las muestras BC1-3P y BC2-3P revela la presencia de diversos grupos funcionales. En BC1-3P se identifican señales de -OH (3332 cm^{-1}), C-H alifáticos

(2736 cm⁻¹), C=C aromáticos (1578 cm⁻¹), C-H aromáticos (754 cm⁻¹), C=O de cetonos (1910-2360 cm⁻¹), C-O en carboxilatos y éteres (1409 y 1156 cm⁻¹), y carbonatos (875 cm⁻¹). Por su parte, BC2-3P muestra una funcionalización similar con grupos -OH, C-H, C=O, C=C y C-H aromáticos, C-O, y carbonatos destacando una alta densidad de funcionalización en las bandas correspondientes a 3275, 2850, 1732, 1580, 750, 1235, 1154 y 875 cm⁻¹. Además, en BC2-3P se identifica una banda en 1416 cm⁻¹ relacionada con deformaciones de CH en grupos metilo y metileno, así como vibraciones de flexión del grupo carboxilo, resaltando diferencias adicionales en la funcionalización derivadas de su biomasa de partida. [157,161–165].

La menor presencia de grupos polares (-OH, C-O) y la mayor intensidad de las bandas aromáticas (C=C) en BC2-3P sugieren una mayor eliminación de oxígeno y una estructura aromática más estable, mientras que BC1-3P conserva más grupos oxigenados y alifáticos, indicando un menor grado de carbonización. Estas diferencias en la composición química resultan de las transformaciones químicas y físicas que ocurren durante la pirólisis. La mayor aromaticidad de BC2-3P no solo indica una mayor estabilidad térmica, sino que también una mayor estabilidad química [136,149].

Tras la prueba de estabilidad térmica en las muestras (BC1_{red}-3P y BC2_{red}-3P), se observa la desaparición de grupos hidroxilo y carbonilos (**Figura 17a-c**). En particular, BC2_{red}-3P, debido a su mayor grado de aromatización y menor contenido de grupos funcionales de oxígeno presenta la aparición de un único pico en 1738 cm⁻¹ dominado por un carbonilo predominante. Por otro lado, la mayor intensidad de las bandas en BC1_{red}-3P sugiere la reducción de estas estructuras, con la formación de estructuras aromáticas estables y la reorganización de algunos grupos oxigenados, resultado de una pirólisis más efectiva. Además, se identifica en esta muestra la presencia de grupos hidroxilo libres posiblemente ubicados en la superficie del biocarbón [162].

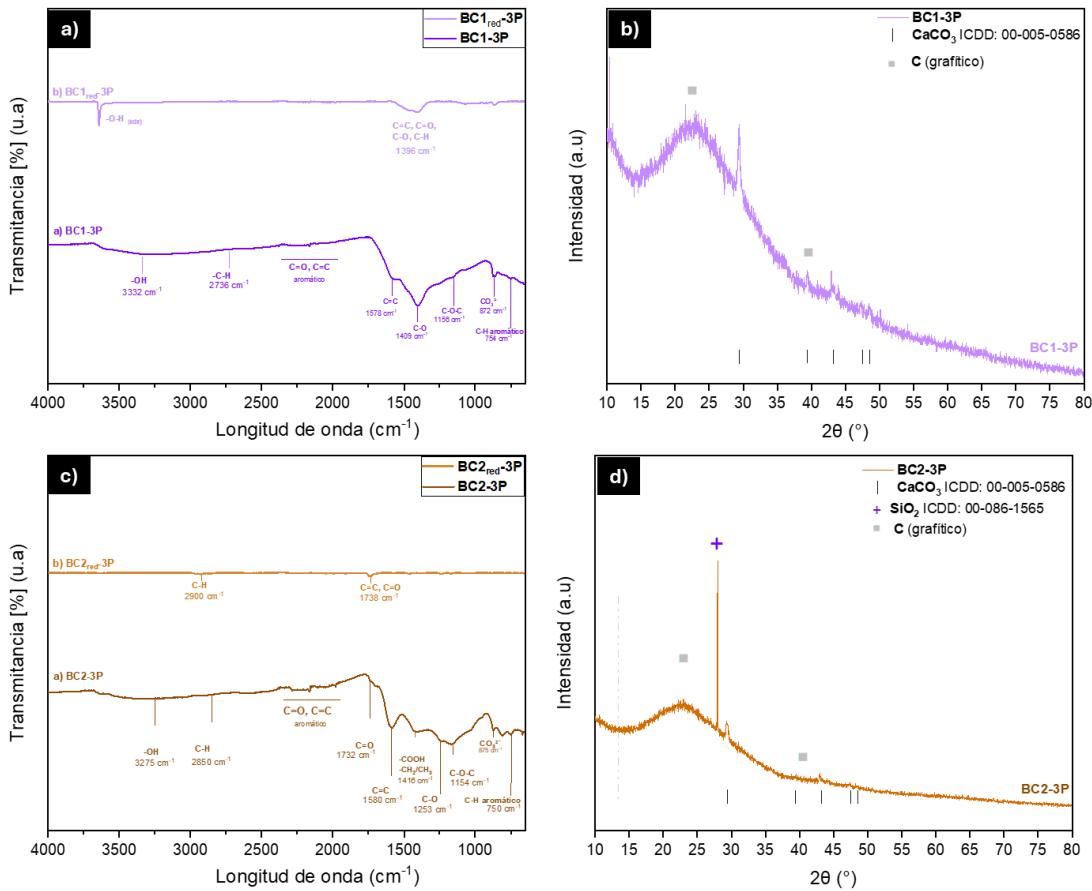


Figura 17. Espectros FTIR de biocarbones producidos en TGA y pruebas de descomposición térmica para a) BC1-3P y c) BC2-3P. Difractogramas de rayos X de biocarbones producidos b) BC1-3P y d) BC2-3P.

4.8 Mezclas biomasa-NiWO₄

Para analizar el impacto del NiWO₄ en la descomposición térmica de las biomasas B1 y B2, varias mezclas se compararon con ZrO₂ como material inerte. Los resultados de los análisis TGA para las mezclas OC/B1 y OC/B2 exhiben cómo la variación de la proporción de OC en las mezclas influye en el comportamiento de pérdida de peso durante la descomposición térmica.

Los resultados de los análisis TGA de las mezclas OC/B1 y OC/B2 muestran cómo la proporción de OC afecta la pérdida de peso durante la descomposición térmica [28,166]. En la **Figura 18** se observa que las mezclas con menor contenido de OC presentan una mayor pérdida de masa, lo cual está asociado con la mayor reactividad de la biomasa. Por otro lado, las mezclas con mayor proporción de OC exhiben menor pérdida de masa, indicando una alta estabilidad térmica del OC a altas temperaturas. Además, las mezclas OC/B1 y OC/B2 comienzan a descomponerse a temperaturas más bajas en comparación con las biomasas puras, mostrando múltiples etapas de

pérdida de peso. Las mezclas OC/B1 y OC/B2 tienen una mayor pérdida de peso total en comparación con las mezclas DC/B1 y DC/B2, lo que refleja una mayor reactividad del NiWO₄ para la conversión de la biomasa.

La **Figura 19** muestra las curvas de conversión ($\Delta\alpha$) para las proporciones que mostraron una mayor diferencia en pérdida de peso para B1 (7/3, 6/4 y 3/7) y B2 (8/2, 6/4 y 3/7) en diferentes rangos de temperatura. A temperaturas bajas (<400°C), todas las proporciones muestran un comportamiento inicial similar, indicando la deshidratación de la muestra y la conversión de HE y CE. Entre 400°C y 600°C, la proporción 7/3 presenta el mayor grado de conversión para B1 y 6/4 para B2 , reflejando el termino de descomposición de LN y el inicio de formación del BC.

Con el propósito de evaluar de manera efectiva el NiWO₄ como portador de oxígeno, es necesario analizar su actividad alrededor de las temperaturas de reducción de este material (~800°C). Por ello, es necesario enfocar el estudio en la etapa de descomposición térmica de la biomasa que corresponde a la fracción del BC.

Los análisis TGA presentados en la **Figura 18**, demostraron que las proporciones 7/3 para B1 y 6/4 para B2 presentan las mayores conversiones a altas temperaturas, lo que indica una mayor degradación del BC en comparación con otras proporciones estudiadas. En estas condiciones, el material con NiWO₄ mostró un comportamiento favorable para la conversión del BC y la gasificación del carbón.

Por lo tanto, al seleccionar las mezclas 7/3 para B1 y 6/4 para B2, se asegura un análisis detallado del efecto del NiWO₄ sobre el BC en condiciones óptimas de temperatura, maximizando así el potencial de producción de gas de síntesis.

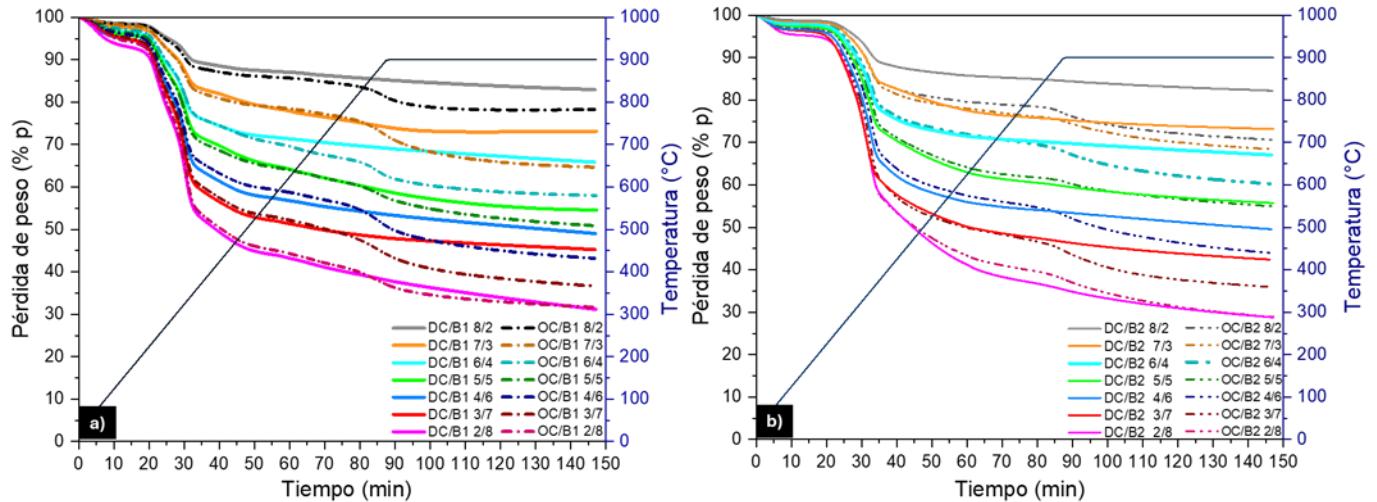


Figura 18. Análisis TGA de las mezclas en diferentes proporciones de a) DC-B1 vs OC/B1 y b) DC-B2 vs OC/B2 utilizando una rampa de calentamiento de 10°C/min bajo N₂.

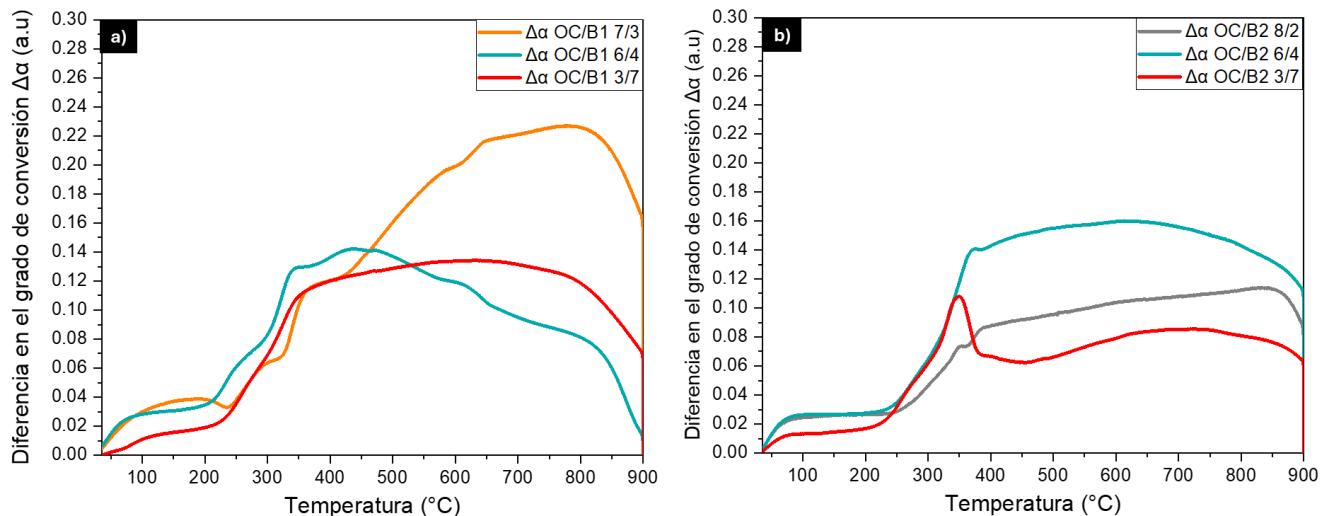


Figura 19. Curvas de conversión para las mezclas a) OC/B1 7/3, 6/4 y 3/7 y b) OC/B2 8/2, 6/4 y 3/7

4.9 Mezclas biocarbón-NiWO₄

Se prepararon cuatro mezclas para evaluar el efecto del OC en la conversión del biocarbón: OC/BC1-3P 7/3 y 3/7; OC/BC2-3P 6/4 y 4/6. Todas las muestras fueron comparadas con sus respectivas proporciones utilizando un material inerte como referencia.

Al comparar el efecto del OC en los BC frente a sus respectivas biomassas de partida, se observa que el efecto del OC es más evidente a temperaturas más bajas en las mezclas con biocarbón (Figura 20a-b,d-e).

- En mezclas OC/BC, la interacción ocurre alrededor de 600 °C.
- En mezclas OC/B, este proceso se produce alrededor de 800 °C.

Esta diferencia se atribuye a la mayor proporción de compuestos volátiles en la biomasa, los cuales se liberan a temperaturas más bajas y pueden interferir en la transferencia de oxígeno del OC. La liberación temprana de volátiles genera una atmósfera rica en hidrocarburos y CO, lo que favorece una reacción gas-sólido menos eficiente, ya que estos compuestos tienen menor capacidad reductora y pueden adsorberse en el OC, bloqueando sitios activos. Esto retrasa el efecto del OC y su reducción hasta temperaturas más altas [84,167–169].

En contraste, en las mezclas con biocarbón, el mayor contenido de carbono fijo promueve una reacción sólido-sólido más directa, permitiendo la reducción del OC a temperaturas más bajas [84,87].

Los resultados indican que el efecto del OC se vuelve notable a temperaturas superiores a 600 °C:

- En las mezclas DC/BC1-3P y OC/BC1-3P, la diferencia de peso fue del 17.3% para la proporción 7/3 y del 13.2% para la proporción 3/7.
- En las mezclas DC/BC2-3P y OC/BC2-3P, la pérdida de peso fue del 20.2% en la mezcla 6/4 y del 17.1% en la mezcla 4/6.

Aunque la diferencia en la pérdida de peso comienza a notarse alrededor de 600 °C, lo que indica el inicio de la reacción entre el biocarbón y el oxígeno liberado por el OC, el análisis de $d\alpha/dT$ muestra que el cruce de las curvas alrededor de 700 °C marca el punto donde esta reacción se vuelve dominante, diferenciando claramente las muestras con y sin OC.

El análisis de $d\alpha/dT$ entre BC1-3P y BC2-3P (**Figura 20c-f**) indica que el tipo de biocarbón afecta la temperatura de conversión. En particular, BC2-3P exhibe una mayor estabilidad térmica en comparación con BC1-3P, lo que retrasa la conversión del material en 50 °C.

Las mezclas con mayor cantidad de OC (OC/BC1-3P 7/3 y OC/BC1-3P 6/4) mantienen una mayor conversión después de los 700°C, favoreciendo la conversión del biocarbón a temperaturas más altas. En contraste, la mezcla con menos OC (OC/BC1-3P 3/7) muestra una disminución en el grado de conversión debido a la menor disponibilidad de oxígeno.

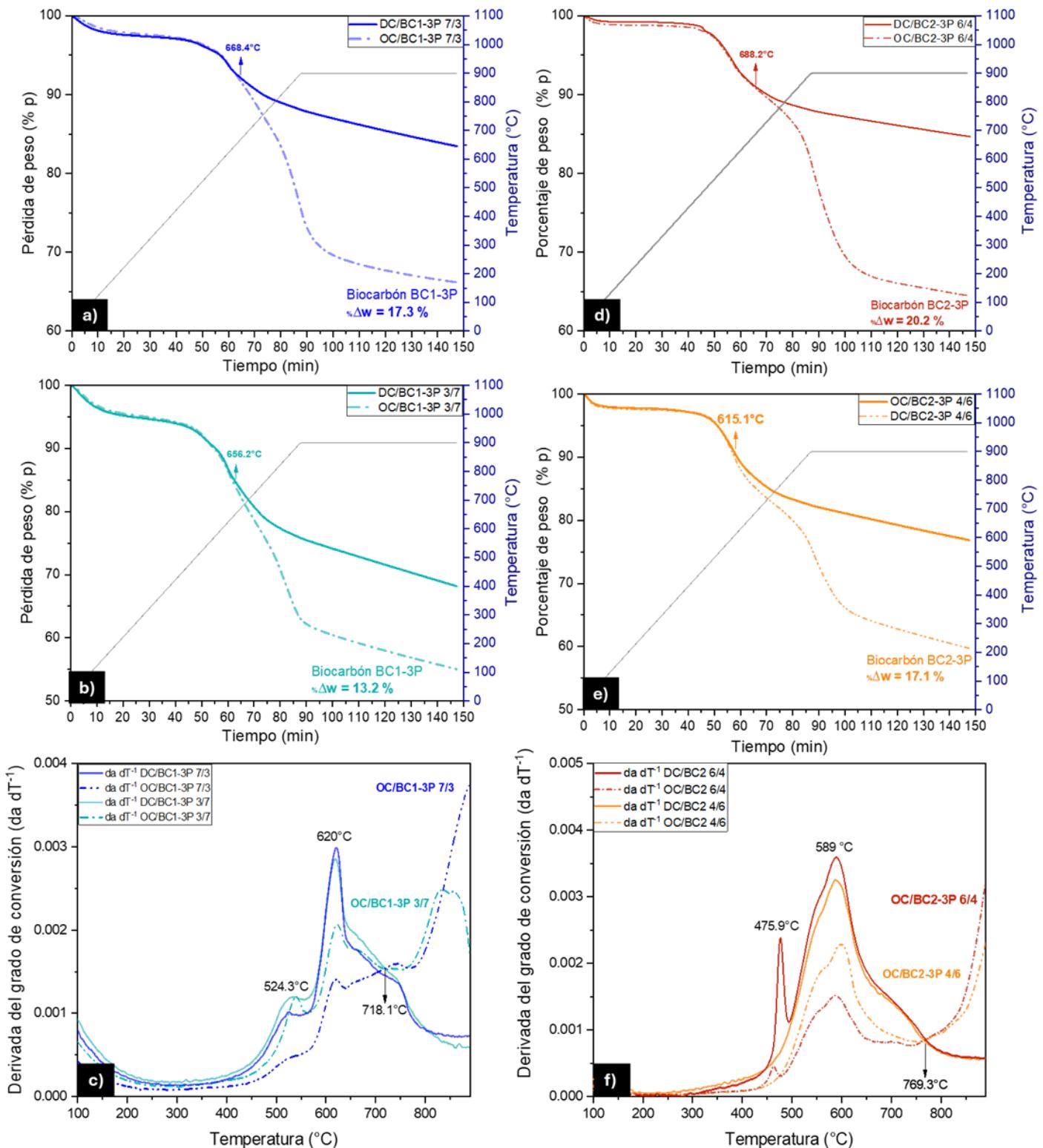


Figura 20. Análisis TGA de las mezclas en proporciones de DC/BC1-3P vs OC/BC1-3P **a)** 7/3 y **b)** 3/7. Mezcla en proporciones de DC/BC2-3P vs OC/BC2-3P. **c)** 6/4 y **d)** 4/6. Derivada del grado de conversión para **c)** DC/BC1-3P vs OC/BC1-3P y **d)** DC/BC2-3P vs OC/BC2-3P

4.10 Caracterización de mezclas NiWO₄-biocarbón: FTIR y XRD

Las *Figura 21* muestra los patrones XRD de los biocarbonos BC1-3P y BC2-3P, junto con el NiWO₄ sintetizado, cuya estructura cristalina está indexada según la ficha ICDD: 00-015-0755. También se incluyen los difractogramas de las mezclas OC/BC1-3P (7/3 y 3/7) y OC/BC2-3P (6/4 y 4/6), que fueron analizadas para evaluar la interacción entre OC y biocarbonos. En la Error! Reference source not found. se presentan las posibles reacciones entre las mezclas estudiadas, reflejando los cambios en las fases metálicas de Ni y W, así como la formación de compuestos intermedios como WO₂ y WC.

En todas las mezclas analizadas, los difractogramas muestran picos de alta intensidad asociados a la formación de fases metálicas de Ni y W, con predominancia de los picos correspondientes a W. La identificación de estas fases se realizó mediante las cartas cristalográficas para Ni (ICDD: 00-004-0850) y W (ICDD: 00-004-0806). Las mezclas OC/BC1-3P 7/3 y OC/BC2-3P 6/4 muestran una mayor conversión de NiWO₄ a sus fases metálicas, aunque la presencia de picos residuales sugiere una conversión incompleta del OC debido a su presencia en exceso en la mezcla.

En comparación con el biocarbón precursor, los patrones XRD de las mezclas muestran una disminución en la amorficidad de las fases grafíticas y la conversión parcial del carbono grafítico a WC (ICDD: 00-025-1047) (*R17-R18*). Simultáneamente, la reducción incompleta de NiWO₄, utilizando el carbono fijo del biocarbón como agente reductor, se evidencia por la formación de WO₂ (ICDD: 00-048-1827) como intermediario hacia la reducción total [107]. La presencia de CaWO₄ (ICDD: 00-041-1431) en las muestras tratadas sugiere que su formación es promovida por la combinación de altas temperaturas y la interacción sólido-sólido entre WO₂ y CaCO₃ presente en el biocarbón (*R16*).

Las diferencias en la intensidad de los picos de WO₂ y WC entre las mezclas OC/BC1-3P y OC/BC2-3P presentan una correlación directa con los resultados obtenidos mediante espectroscopía FTIR. En BC1-3P, la presencia de bandas intensas en las regiones asociadas a grupos oxigenados (-OH, C-O, C=O) y alifáticos (C-H) indica un menor grado de carbonización, mientras que en BC2-3P predominan estructuras aromáticas (C=C) y hay una menor proporción de grupos funcionales polares (*R14*). Esta diferencia sugiere que BC2-3P ha experimentado un

proceso de carbonización más extenso, lo que reduce la cantidad de especies oxigenadas que podrían interferir en la reducción completa de NiWO₄.

En las mezclas OC/BC1-3P, las señales FTIR en las regiones características de C=C, C=O y C-O confirman que algunos grupos funcionales del biocarbón permanecen sin degradar completamente tras la reducción y el desplazamiento de la banda de W-O (~791 cm⁻¹) sugiere una reducción por pasos del NiWO₄, en concordancia con la detección de WO₂ por XRD [124,127]. Por otro lado, en OC/BC2-3P, la ausencia de bandas en el espectro FTIR indica que la reducción ha sido más completa, lo que concuerda con la menor intensidad de los picos de WO₂ y WC en XRD. Esta diferencia sugiere que la mayor reactividad del biocarbón en OC/BC2-3P ha favorecido la gasificación del carbono fijo, promoviendo la eliminación de grupos funcionales identificables por FTIR y facilitando una reducción más completa de NiWO₄.

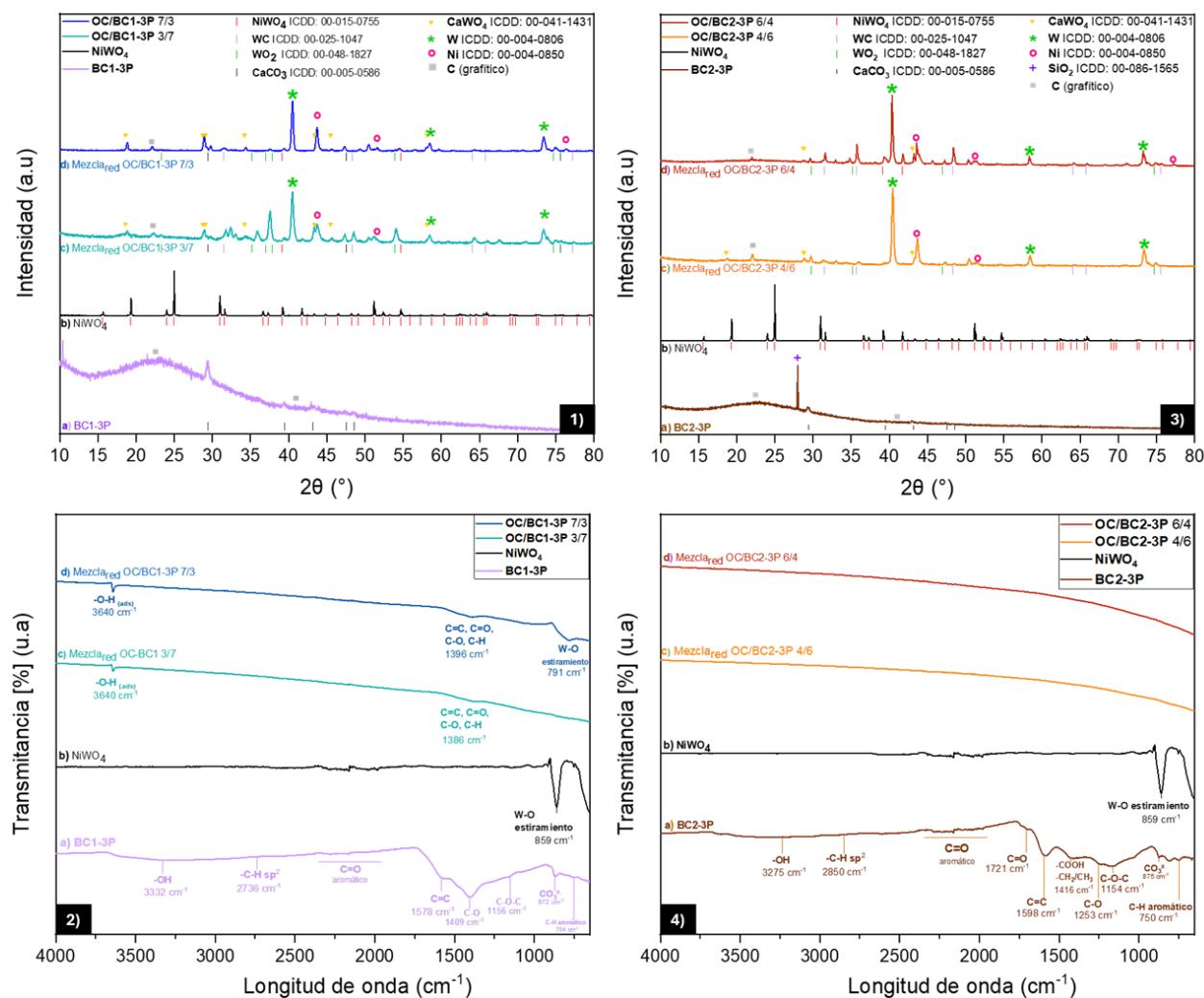


Figura 22. Patrones XRD y FTIR de NiWO_4 sintetizado, BC y mezclas OC/BC de 1-2) BC1-3P y 3-4) BC2-3P

4.11 Análisis termodinámico

El análisis termodinámico de las mezclas OC/BC1-3P y OC/BC2-3P en Aspen permitió evaluar efecto entre OC y BC en la evolución de los productos sólidos y gaseosos. Los productos obtenidos en la salida del reactor RGibbs se presentan en la **Tabla 7** en la expresados en flujos de masa (kg/h).

Tabla 7. Distribución de productos del análisis termodinámico realizado en reactor RGibbs

Mezcla	Ni (kg/h)	C (kg/h)	WC (kg/h)	CO (kg/h)	CO ₂ (kg/h)	H ₂ (kg/h)	H ₂ O (kg/h)	CH ₄ (kg/h)
<i>OC/BC1-3P 7/3</i>	17.53	0.00	58.51	70.66	19.57	5.90	11.69	0.03
<i>OC/BC1-3P 3/7</i>	3.22	2.40	10.75	82.32	1.86	6.96	1.12	0.51
<i>OC/BC2-3P 6/4</i>	16.39	15.12	54.69	87.88	2.10	6.64	1.14	0.46
<i>OC/BC2-3P 4/6</i>	7.28	24.16	24.31	71.41	1.53	6.64	1.02	0.51

La distribución de productos sólidos presentadas en las **Figura 23** evidencia que el NiWO₄ se reduce completamente hacia Ni metálico y WC a temperaturas superiores de 500°C. Las mezclas con una mayor proporción de OC (OC/BC1-3P 7/3 y OC/BC1-3P 6/4) favorecen la formación de WC, sin presencia de C en el primer caso y con una acumulación mínima en el segundo. En contraste, las mezclas con una menor proporción de OC (OC/BC1-3P 3/7 y OC/BC2-3P 4/6) presentan una mayor cantidad de C sin reaccionar y una menor producción de WC.

En todas las muestras evaluadas, el CO es el principal componente gaseoso, alcanzando su máximo en la etapa final de la reacción. Esto indica que el proceso favorece la gasificación parcial del C mediante la reducción del NiWO₄.

Asimismo, se observa que la selectividad hacia la producción de CO en lugar de CO₂ se manifiesta alrededor de los 650°C en todas las mezclas, con un incremento significativo en la generación de CO, atribuible al efecto del OC [170]. Además, las mezclas con una menor proporción de OC producen una mayor cantidad de CO, lo que sugiere una oxidación parcial más eficiente debido a la interacción entre el OC y el BC.

Al comparar la selectividad del transportador de oxígeno hacia la producción de CO, calculada mediante la Ecuación 22, se observa que las mezclas con una mayor proporción de OC presentan una selectividad más alta, lo que indica una conversión más eficiente del carbono hacia CO en lugar de CO₂ (**Tabla 8**).

$$S_{CO} = \frac{F_{out,CO}}{F_{out,CO} + F_{out,CO_2}} \times 100\% \quad (22)$$

En donde F_{out} , CO y F_{out} , CO_2 , son los flujos molares de CO y CO_2 en la salidas del reactor RGibbs.

Tabla 8. Razón CO/ CO_2 , relación CO/C y selectividad en distintas proporciones de OC/BC

Mezcla	CO/ CO_2	CO/C	Selectividad
OC/BC1-3P 7/3	5.67	0.00	85.01
OC/BC1-3P 3/7	69.32	14.67	98.58
OC/BC2-3P 6/4	65.63	2.49	98.50
OC/BC2-3P 4/6	73.81	1.27	98.65

Las mezclas muestran una selectividad superior al 85%, lo que indica que el sistema favorece predominantemente la generación de CO en todas las proporciones evaluadas. En particular, las muestras con una menor proporción de OC (OC/BC1-3P 3/7 y OC/BC2-3P 4/6) presentan las selectividades más altas (98.58% y 98.65%, respectivamente), lo que sugiere que en estas proporciones la oxidación parcial del C es más favorable porque una menor cantidad de OC limita la oxidación completa del CO en CO_2 . Además, se observa una relación CO/ CO_2 elevada en estas mezclas, lo que respalda la tendencia observada hacia la generación de CO [171–174].

Sin embargo, aunque estas proporciones promueven la producción de CO, también se observa una mayor acumulación de C sólido debido a la conversión incompleta del C. Esto se evidencia en las relaciones CO/C más altas (14.67 y 1.27 para OC/BC1 3/7 y OC/BC2 4/6, respectivamente), lo que indica que, a pesar de la alta producción de CO, parte del C no se convierte completamente y se deposita como sólido.

Dado estos resultados, resulta necesario evaluar otras proporciones de OC/BC que permitan maximizar la producción de CO mientras inhibe la producción de C sólido.

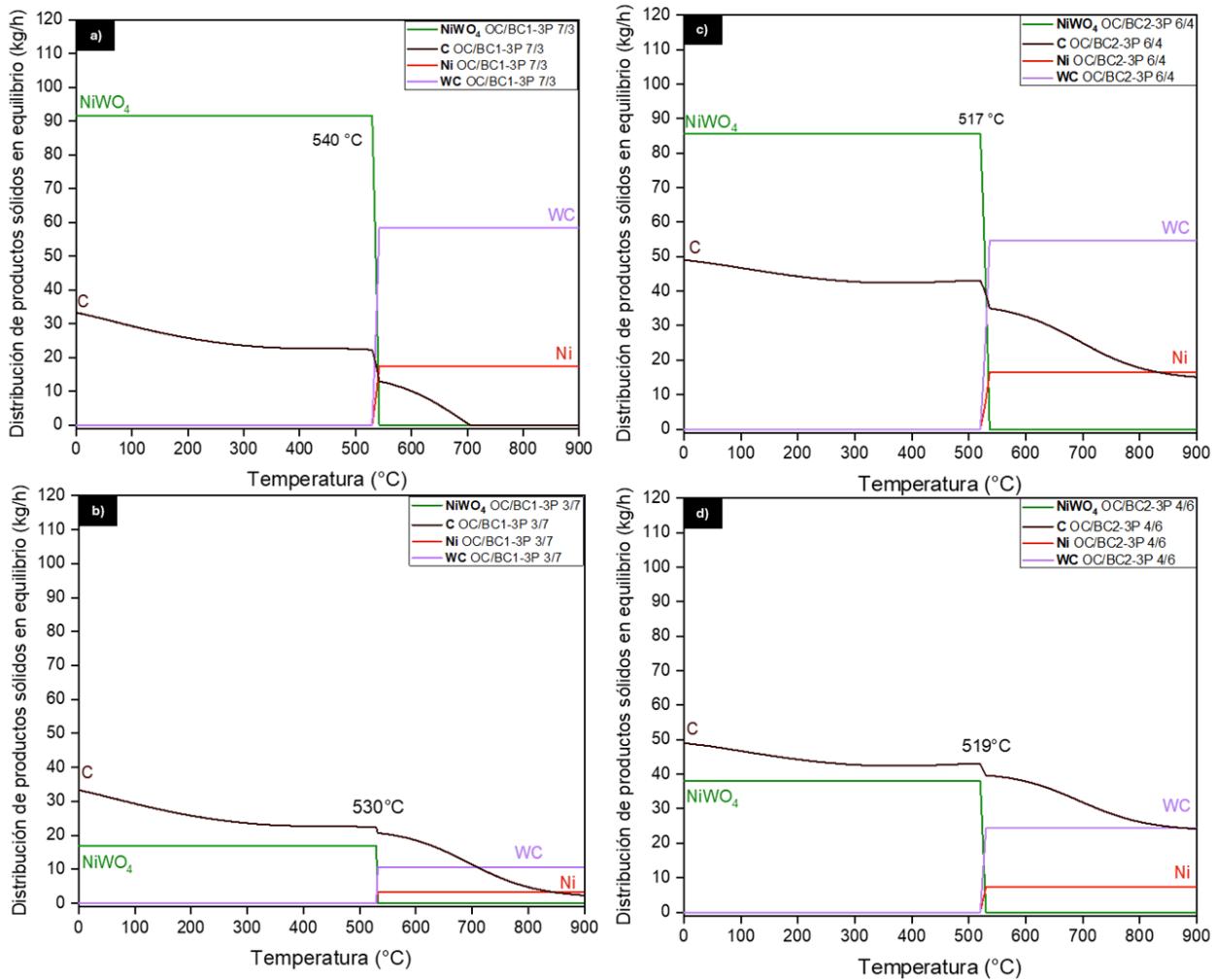


Figura 23. Distribución de productos sólidos en equilibrio termodinámico para mezclas OC/BC1-3P a) 7/3 y b) 7/3; OC/BC2-3P c) 6/4 y d) 4/6.

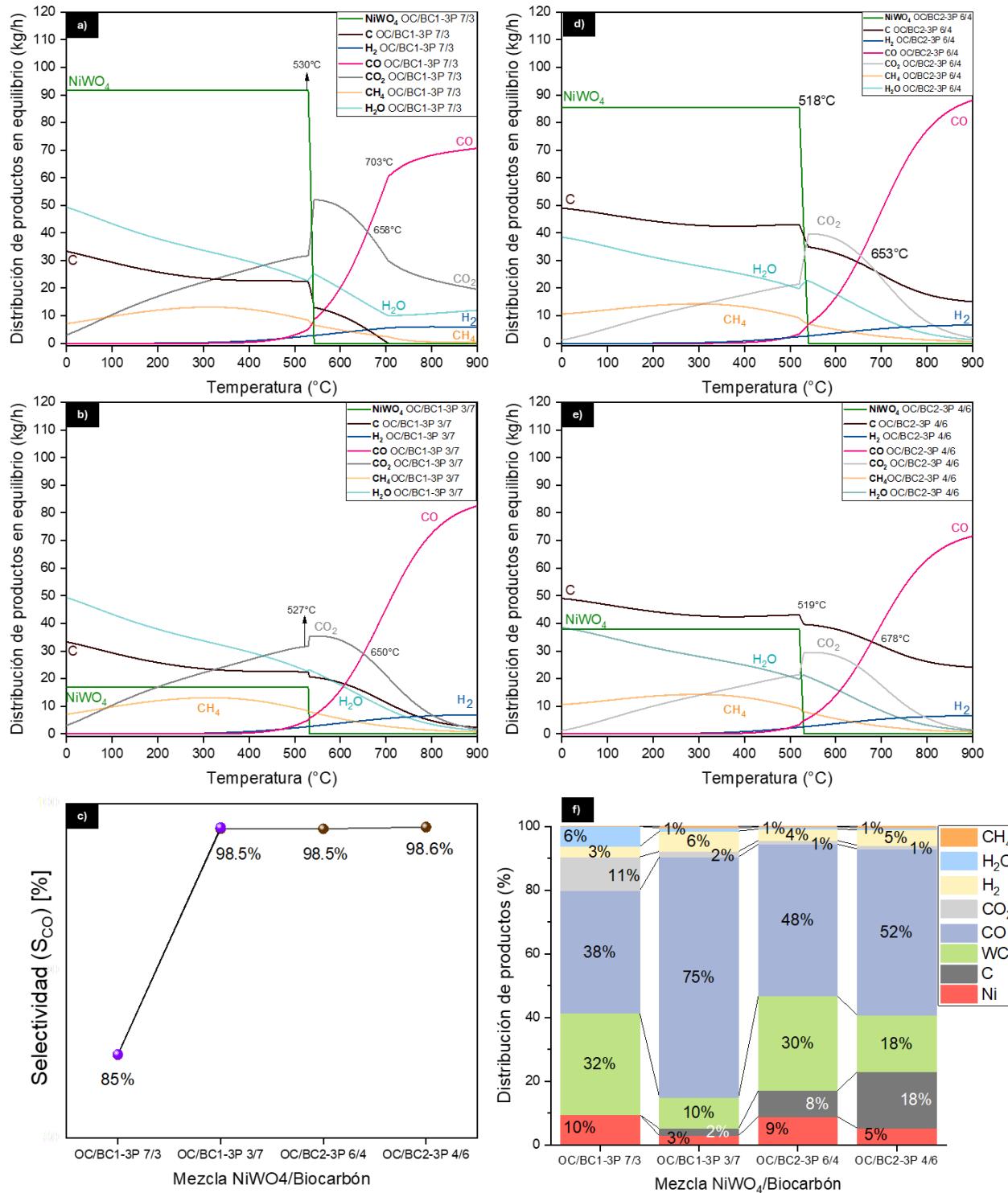


Figura 24. Distribución de productos gaseosos en equilibrio termodinámico para mezclas OC/BC1-3P **a)** 7/3 y **b)** 7/3; OC/BC2-3P **d)** 6/4 y **e)** 4/6. **c)** Razón CO/CO₂ y CO/C mezclas OC/BC. **f)** Distribución porcentual total de productos en el equilibrio para mezclas OC/BC1-3P y OC/BC2-3P

4.11.1. Análisis de sensibilidad

El análisis de sensibilidad realizado para la conversión de biocarbón (BC1 y BC2) en presencia de NiWO₄ permitió identificar las condiciones óptimas para la producción de CO y consumo de C (**Tabla 9**). Se estudiaron diferentes rangos de temperatura y proporciones de NiWO₄ en relación con las alimentaciones de BC1 y BC2, con el objetivo de analizar las tendencias en la conversión de los compuestos.

Tabla 9. Condiciones óptimas de gasificación y producción de CO para las mezclas de biocarbón BC1 y BC2 en presencia de NiWO₄

Parámetro	BC1	BC2
Producción de CO (kg/h)	86.71	115.39
Temperatura para evitar carbón remanente C (°C)	895	865
Alimentación de OC (kg/h)	30	165
Proporción óptima OC/BC	4/6	7/3

Para BC1, la producción máxima de CO alcanzó 86.71 kg/h con una alimentación de 30 kg/h de NiWO₄, correspondiente a una proporción OC/BC1 de 4/6. En contraste, BC2 alcanzando una producción de CO de 115.39 kg/h, pero requiriendo una mayor cantidad de NiWO₄ (165 kg/h), con una proporción OC/BC2 de 7/3. Estos resultados indican que BC2 presenta una mayor reactividad hacia la producción de CO, aunque a costa de un mayor consumo de NiWO₄.

En cuanto a la temperatura, BC1 requirió al menos 895°C para evitar residuos de C sólido, mientras que BC2 logró este mismo efecto a una temperatura inferior, aproximadamente 865°C. Esto sugiere que BC2 favorece la producción de CO y asegura la conversión completa del C a temperaturas más bajas, lo que podría mejorar la estabilidad operativa del reactor y optimizar la eficiencia del proceso, al reducir el consumo energético.

La selección del BC dependerá de los objetivos específicos del proceso. BC1 destaca por su eficiencia en el consumo de OC, lo que lo hace más adecuado en aplicaciones donde se busca minimizar el uso del OC sin comprometer la conversión del BC. En contraste, BC2 permite una mayor producción de CO, lo que resulta ventajoso cuando se requiere maximizar la producción de gas de síntesis, especialmente aquellos en los que se busca una mayor relación CO/H₂.

Si la prioridad es reducir costos y optimizar el uso de NiWO₄, BC1 representa la mejor opción. En cambio, si el objetivo es maximizar la producción de CO, BC2 es la alternativa más adecuada, aunque debe considerarse el mayor consumo de NiWO₄.

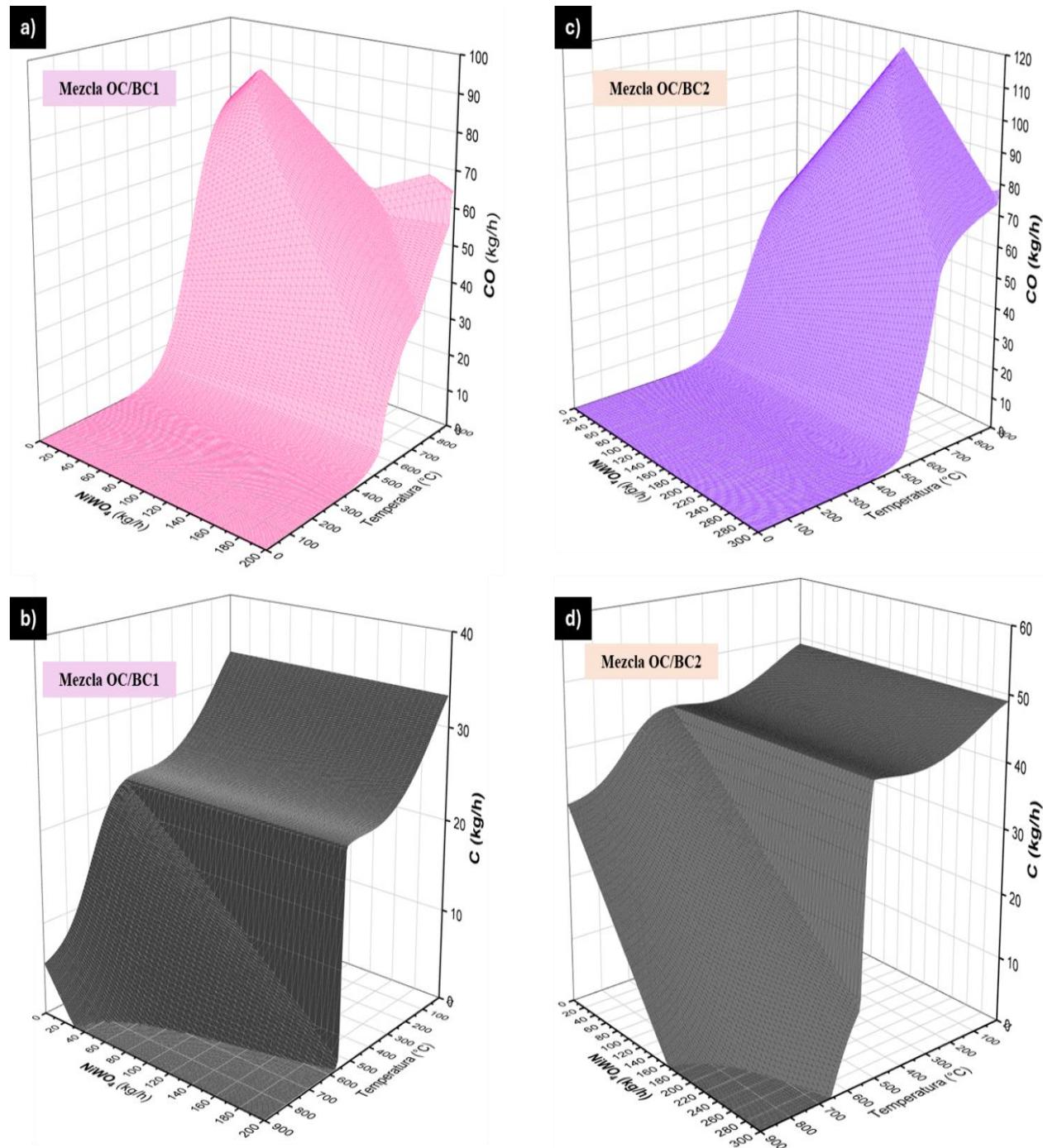


Figura 25. Análisis de sensibilidad para la producción de CO y formación de C a diferentes temperaturas y alimentaciones de NiWO₄: a), c) CO y b), d) C en BC1 y BC2, respectivamente.

4.12 Mecanismo de reducción del NiWO₄ con biocarbón

Con base en los resultados obtenidos mediante la caracterización de las mezclas OC/BC por XRD, FTIR y el análisis termodinámico, se confirmó la presencia de las especies WC, WO₂, C, Ni y CaCO₃ a partir de la interacción NiWO₄ + C. Derivado de estos hallazgos, se propone el mecanismo de reacción de la **Figura 26** para la reducción del NiWO₄ en presencia de biocarbón. Aunque los pasos no necesariamente son consecutivos, se han etiquetado de (a) a (g) para representar las interacciones entre los productos generados.

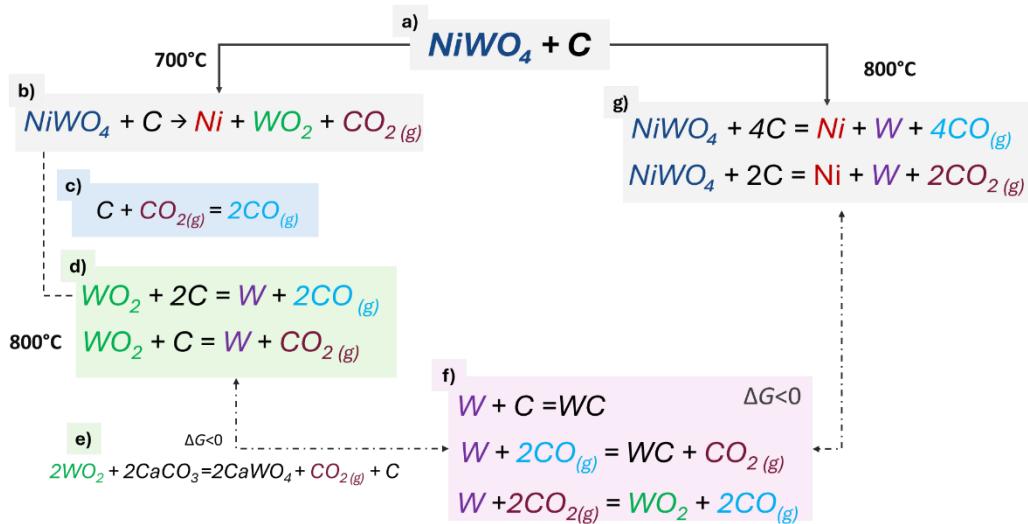


Figura 26. Representación esquemática del mecanismo para la reacción entre NiWO₄ y biocarbón

- **Inicio de la reacción entre NiWO₄ y biocarbón (a-b)**

La reducción comienza alrededor de los 700°C, cuando el NiWO₄ reacciona con el biocarbón, sufriendo una reducción parcial y generando Ni, WO₂ y CO₂.

- **Reacción de gasificación del carbono (c)**

A esta temperatura, también puede ocurrir la reacción de Boudouard, en la cual el C reacciona con CO₂ para producir 2CO.

- **Reducción de WO₂ (d)**

A 800°C, el WO₂ puede reducirse al reaccionar con C, dando lugar a la formación de W y CO₂ o, alternativamente, reaccionando con 2C para producir W y 2CO.

- **Formación de CaCO₃ (e)**

En esta etapa, el WO_2 puede reaccionar con carbonato de calcio CaCO_3 con liberación de CO_2 y formación de C.

- ***Reacciones con W (f)***

El W generado puede reaccionar de diferentes maneras:

- Con C, formando WC.
- Con 2CO, produciendo WC y CO_2 .
- Con 2 CO_2 , regenerando WO_2 y 2CO.

- ***Reducción completa de NiWO_4 (g)***

A 800°C, el NiWO_4 puede reducirse completamente en presencia de carbono, generando Ni, W y 4CO, o alternativamente, Ni, W y 2 CO_2 .

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

- Los análisis XRD de las mezclas NiWO₄/Biocarbón confirman reducción de NiWO₄ a sus fases metálicas de Ni y W, con picos más intensos para W.
- La reducción de W y Ni comprueba la transferencia de oxígeno del OC al biocarbón, dominando la reacción a ~700°C.
- La identificación de WO₂ y WC en las mezclas sugiere un mecanismo de reducción por pasos del NiWO₄ actuando el biocarbón como agente reductor.
- La correlación entre XRD y FTIR confirma que la reducción de NiWO₄ está influenciada por la composición del biocarbón:
 - En OC/BC1-3P, la reducción de NiWO₄ es parcial, evidenciada por WO₂ y grupos oxigenados en FTIR.
 - En OC/BC2-3P, la ausencia de bandas FTIR sugiere una reducción más completa, facilitada por la mayor reactividad del biocarbón.
- La reducción del NiWO₄ facilita la gasificación parcial del C, promoviendo la formación de CO como principal producto gaseoso.
- A temperaturas cercanas a 650°C, el proceso muestra una alta selectividad hacia CO en lugar de CO₂, lo que indica que el NiWO₄ contribuye a la conversión controlada del carbono.

CAPÍTULO 6. REFERENCIAS

- [1] S. Ghasemian, A. Faridzad, P. Abbaszadeh, A. Taklif, A. Ghasemi, R. Hafezi, An overview of global energy scenarios by 2040: identifying the driving forces using cross-impact analysis method, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* (2020). <https://doi.org/10.1007/s13762-020-02738-5>.
- [2] Executive Summary – World Energy Outlook 2024 – Analysis, IEA (n.d.). <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2024/executive-summary> (accessed January 13, 2025).
- [3] E. Monteiro, S. Ferreira, Some Perspectives for the Gasification Process in the Energy Transition World Scenario, *Energies* 16 (2023) 5543. <https://doi.org/10.3390/en16145543>.
- [4] Key aspects of the Paris Agreement | UNFCCC, (n.d.). <https://unfccc.int/most-requested/key-aspects-of-the-paris-agreement> (accessed January 14, 2025).
- [5] Emissions Gap Report 2023 | UNEP - UN Environment Programme, (n.d.). <https://www.unep.org/resources/emissions-gap-report-2023> (accessed January 14, 2025).
- [6] World Energy Issues Monitor | 2024, World Energy Council (n.d.). <https://www.worldenergy.org/publications/entry/world-energy-issues-monitor-2024> (accessed January 14, 2025).
- [7] A.G. Chofreh, F.A. Goni, J.J. Klemeš, S.M. Seyed Moosavi, M. Davoudi, M. Zeinalnezhad, Covid-19 shock: Development of strategic management framework for global energy, Renewable and Sustainable Energy Reviews 139 (2021) 110643. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110643>.
- [8] D.F. Birol, World Energy Outlook 2022, (n.d.).
- [9] I. Torres, J. Niewöhner, Whose energy sovereignty? Competing imaginaries of Mexico's energy future, *Energy Research & Social Science* 96 (2023) 102919. <https://doi.org/10.1016/j.erss.2022.102919>.
- [10] Mexico - Countries & Regions, IEA (n.d.). <https://www.iea.org/countries/mexico> (accessed January 14, 2025).
- [11] K. Partida, Energy demand outlook in Mexico, Grupo Industronic (2025). <https://grupoindustronic.com/en/energy-demand-outlook-in-mexico/> (accessed January 14, 2025).
- [12] Ley para el Aprovechamiento de Energías Renovables y el Financiamiento de la Transición Energética, (n.d.). <http://www.ordenjuridico.gob.mx/Documentos/Federal/html/wo83197.html> (accessed January 4, 2025).
- [13] Ley de Promoción y Desarrollo de los Bioenergéticos. | FAOLEX, (n.d.). <https://www.fao.org/faolex/results/details/en/c/LEX-FAOC076945/> (accessed January 4, 2025).
- [14] M. Rao, S. Botsa, T. Rao, S. Goddu, C. Vijayasanthi, A comprehensive review on agricultural waste production and onsite management with circular economy opportunities, *Discover Sustainability* 5 (2024). <https://doi.org/10.1007/s43621-024-00492-z>.
- [15] R. Bracho, J. Alvarez, A. Aznar, C. Brancucci, G. Brinkman, A. Cooperman, F. Flores-Espino, W. Frazier, C. Gearhart, O.J.G. Fernández, D. Hurlbut, A. Kolker, B. Kroposki, E. Lantz, G. Maclaurin, B. Roberts, P.R. Lankao, G. Saur, G. Stark, H. Sky, Mexico Clean Energy Report, (n.d.).

- [16] U. Nations, What is renewable energy?, United Nations (n.d.). <https://www.un.org/en/climatechange/what-is-renewable-energy> (accessed January 14, 2025).
- [17] Renewable energy explained - U.S. Energy Information Administration (EIA), (n.d.). <https://www.eia.gov/energyexplained/renewable-sources/> (accessed January 14, 2025).
- [18] C.-H. Zhou, X. Xia, C.-X. Lin, D.-S. Tong, J. Beltramini, Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 5588–5617. <https://doi.org/10.1039/C1CS15124J>.
- [19] D.F. Lozano-García, J.E. Santibañez-Aguilar, F.J. Lozano, A. Flores-Tlacuahuac, GIS-based modeling of residual biomass availability for energy and production in Mexico, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 120 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109610>.
- [20] I. ul Haq, K. Qaisar, A. Nawaz, F. Akram, H. Mukhtar, X. Zohu, Y. Xu, M.W. Mumtaz, U. Rashid, W.A.W.A.K. Ghani, T.S.Y. Choong, Advances in Valorization of Lignocellulosic Biomass towards Energy Generation, *Catalysts* 11 (2021) 309. <https://doi.org/10.3390/catal11030309>.
- [21] Bioenergy Basics, Energy.Gov (n.d.). <https://www.energy.gov/eere/bioenergy/bioenergy-basics> (accessed January 14, 2025).
- [22] A. Müller, J. Weigelt, A. Götz, O. Schmidt, L. Alva, I. Matuschke, U. Ehling, T. Beringer, The Role of Biomass in the Sustainable Development Goals: A Reality Check and Governance Implications, (n.d.).
- [23] M.M. Ashfaq, G. Bilgic Tüzemen, A. Noor, Exploiting agricultural biomass via thermochemical processes for sustainable hydrogen and bioenergy: A critical review, *International Journal of Hydrogen Energy* 84 (2024) 1068–1084. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.08.295>.
- [24] S. Vaz, Treatment of Agroindustrial Biomass Residues: A Sustainable Approach, Springer International Publishing, Cham, 2020. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-58850-2>.
- [25] S. Chai, G. Zhang, G. Li, Y. Zhang, Industrial hydrogen production technology and development status in China: a review, *Clean Techn Environ Policy* 23 (2021) 1931–1946. <https://doi.org/10.1007/s10098-021-02089-w>.
- [26] Ö. Tezer, N. Karabağ, A. Öngen, C.Ö. Çolpan, A. Ayol, Biomass gasification for sustainable energy production: A review, *International Journal of Hydrogen Energy* 47 (2022) 15419–15433. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.02.158>.
- [27] N.M. Nguyen, F. AlObaid, P. Dieringer, B. Epple, Biomass-Based Chemical Looping Gasification: Overview and Recent Developments, *Applied Sciences* 11 (2021) 7069. <https://doi.org/10.3390/app11157069>.
- [28] Y. Lin, H. Wang, Z. Huang, M. Liu, G. Wei, Z. Zhao, H. Li, Y. Fang, Chemical looping gasification coupled with steam reforming of biomass using NiFe₂O₄: Kinetic analysis of DAEM-TI, thermodynamic simulation of OC redox, and a loop test, *Chemical Engineering Journal* 395 (2020) 125046. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125046>.
- [29] P.E. González-Vargas, J.M. Salinas-Gutiérrez, M.J. Meléndez-Zaragoza, J.C. Pantoja-Espinoza, A. López-Ortiz, V. Collins-Martínez, Reduction and oxidation kinetics of NiWO₄ as an oxygen carrier for hydrogen storage by a chemical looping process, *RSC Advances* 11 (2021) 29453–29465. <https://doi.org/10.1039/d1ra05077j>.
- [30] A. López-Ortiz, M.J. Meléndez-Zaragoza, J.M. Salinas Gutiérrez, P.E. González-Vargas, V. Collins-Martínez, Thermodynamic evaluation during the reduction of MWO₄ (M = Fe, Mn,

- Ni) with methane for the production of hydrogen-syngas, International Journal of Hydrogen Energy 44 (2019) 12315–12323. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.014>.
- [31] A. Kumar, A.S. Chauhan, Shaifali, P. Das, Lignocellulosic biomass and carbohydrates as feed-stock for scalable production of 5-hydroxymethylfurfural, Cellulose 28 (2021) 3967–3980. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-03764-3>.
- [32] F. Wang, D. Ouyang, Z. Zhou, S.J. Page, D. Liu, X. Zhao, Lignocellulosic biomass as sustainable feedstock and materials for power generation and energy storage, Journal of Energy Chemistry 57 (2021) 247–280. <https://doi.org/10.1016/j.jecchem.2020.08.060>.
- [33] S. Nanda, J. Maley, J. Kozinski, A. Dalai, Physico-Chemical Evolution in Lignocellulosic Feedstocks During Hydrothermal Pretreatment and Delignification, Journal of Biobased Materials and Bioenergy 9 (2015). <https://doi.org/10.1166/jbmb.2015.1529>.
- [34] Y. Habibi, L.A. Lucia, O.J. Rojas, Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications, Chem. Rev. 110 (2010) 3479–3500. <https://doi.org/10.1021/cr900339w>.
- [35] S.H. Cho, P. Purushotham, C. Fang, C. Maranas, S.M. Díaz-Moreno, V. Bulone, J. Zimmer, M. Kumar, B.T. Nixon, Synthesis and Self-Assembly of Cellulose Microfibrils from Reconstituted Cellulose Synthase, Plant Physiology 175 (2017) 146–156. <https://doi.org/10.1104/pp.17.00619>.
- [36] R. Rowell, R. Pettersen, J. Han, J. Rowell, M. Tshabalala, 3 Cell Wall Chemistry, Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites, Second Edition (2012). <https://doi.org/10.1201/b12487-5>.
- [37] S. Wang, G. Dai, H. Yang, Z. Luo, Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review, Progress in Energy and Combustion Science 62 (2017) 33–86. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.05.004>.
- [38] J.A. Okolie, S. Nanda, A.K. Dalai, J.A. Kozinski, Chemistry and Specialty Industrial Applications of Lignocellulosic Biomass, Waste Biomass Valor 12 (2021) 2145–2169. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01123-0>.
- [39] F.A.M. Reinoso, J. Rencoret, A. Gutiérrez, A.M.F. Milagres, J.C. del Río, A. Ferraz, Fate of p-hydroxycinnamates and structural characteristics of residual hemicelluloses and lignin during alkaline-sulfite chemithermomechanical pretreatment of sugarcane bagasse, Biotechnology for Biofuels 11 (2018) 153. <https://doi.org/10.1186/s13068-018-1155-3>.
- [40] N. Sivamohan Reddy, Pathways of lignocellulosic biomass conversion to renewable fuels, Biomass Conversion and Biorefinery (2013).
- [41] B. Esteves, U. Sen, H. Pereira, Influence of Chemical Composition on Heating Value of Biomass: A Review and Bibliometric Analysis, Energies 16 (2023) 4226. <https://doi.org/10.3390/en16104226>.
- [42] E. Verkasalo, M. Roitto, V. Möttönen, J. Tanner, A. Kumar, P. Kilpeläinen, L. Sikanen, H. Ilvesniemi, Extractives of Tree Biomass of Scots Pine (*Pinus sylvestris* L.) for Biorefining in Four Climatic Regions in Finland—Lipophilic Compounds, Stilbenes, and Lignans, Forests 13 (2022) 779. <https://doi.org/10.3390/f13050779>.
- [43] A. Trubetskaya, Reactivity Effects of Inorganic Content in Biomass Gasification: A Review, Energies 15 (2022) 3137. <https://doi.org/10.3390/en15093137>.
- [44] L.J.R. Nunes, J.C.O. Matias, J.P.S. Catalão, Biomass combustion systems: A review on the physical and chemical properties of the ashes, Renewable and Sustainable Energy Reviews 53 (2016) 235–242. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.08.053>.

- [45] W. Shi, W. Lian, S. Tian, X. Gong, Q. Yu, Z. Guo, X. Zhang, B. Ma, R. Bian, J. Zheng, K. Cheng, G. Pan, A review of agronomic and environmental properties of inorganic compounds in biochars, *Current Research in Environmental Sustainability* 5 (2023) 100226. <https://doi.org/10.1016/j.crsust.2023.100226>.
- [46] F. Ren, F. Wu, X. Wu, T. Bao, Y. Jie, L. Gao, Fungal systems for lignocellulose deconstruction: From enzymatic mechanisms to hydrolysis optimization, *GCB Bioenergy* 16 (2024). <https://doi.org/10.1111/gcbb.13130>.
- [47] J. Popp, S. Kovács, J. Oláh, Z. Divéki, E. Balázs, Bioeconomy: Biomass and biomass-based energy supply and demand, *New Biotechnology* 60 (2021) 76–84. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2020.10.004>.
- [48] T. Kalak, Potential Use of Industrial Biomass Waste as a Sustainable Energy Source in the Future, *Energies* 16 (2023) 1783. <https://doi.org/10.3390/en16041783>.
- [49] J.A. Honorato-Salazar, J. Sadhukhan, Annual biomass variation of agriculture crops and forestry residues, and seasonality of crop residues for energy production in Mexico, *Food and Bioproducts Processing* 119 (2020) 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2019.10.005>.
- [50] E. Martinez-Hernandez, M.A. Amezcua-Allieri, J. Aburto, Assessing the Cost of Biomass and Bioenergy Production in Agroindustrial Processes, *Energies* 14 (2021) 4181. <https://doi.org/10.3390/en14144181>.
- [51] I. Valdez-Vazquez, J.A. Acevedo-Benítez, C. Hernández-Santiago, Distribution and potential of bioenergy resources from agricultural activities in Mexico, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010) 2147–2153. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.03.034>.
- [52] M. Rios, M. Kaltschmitt, Bioenergy potential in Mexico—status and perspectives on a high spatial distribution, *Biomass Conv. Bioref.* 3 (2013) 239–254. <https://doi.org/10.1007/s13399-013-0085-3>.
- [53] C. Hernández, C. Escamilla-Alvarado, A. Sánchez, E. Alarcón, F. Ziarelli, R. Musule, I. Valdez-Vazquez, Wheat straw, corn stover, sugarcane, and Agave biomasses: chemical properties, availability, and cellulosic-bioethanol production potential in Mexico, (n.d.). <https://doi.org/10.1002/bbb.2017>.
- [54] S.N. de S. Agroalimentaria Inocuidad y Calidad, Agriculture certifies safety in production and packaging of onion in Chihuahua, gob.mx (n.d.). <http://www.gob.mx/senasica/documentos/agriculture-certifies-safety-in-production-and-packaging-of-onion-in-chihuahua> (accessed January 4, 2025).
- [55] G.S. Alemán-Nava, V.H. Casiano-Flores, D.L. Cárdenas-Chávez, R. Díaz-Chavez, N. Scarlat, J. Mahlknecht, J.-F. Dallemand, R. Parra, Renewable energy research progress in Mexico: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 32 (2014) 140–153. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.004>.
- [56] Chihuahua: Economy, employment, equity, quality of life, education, health and public safety | Data México, (n.d.). <https://www.economia.gob.mx/datamexico/en/profile/geo/chihuahua-ch> (accessed January 4, 2025).
- [57] S. de Energía, Prospectivas del Sector Energético, gob.mx (n.d.). <http://www.gob.mx/sener/documentos/prospectivas-del-sector-energetico> (accessed January 4, 2025).
- [58] Programa Mexicano del Carbono, (n.d.). <https://pmcarbono.org/pmc/bioenergia.php> (accessed January 4, 2025).

- [59] A.I. Osman, N. Mehta, A.M. Elgarahy, A. Al-Hinai, A.H. Al-Muhtaseb, D.W. Rooney, Conversion of biomass to biofuels and life cycle assessment: a review, *Environ Chem Lett* 19 (2021) 4075–4118. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01273-0>.
- [60] G. Kataya, D. Cornu, M. Bechelany, A. Hijazi, M. Issa, Biomass Waste Conversion Technologies and Its Application for Sustainable Environmental Development—A Review, *Agronomy* 13 (2023) 2833. <https://doi.org/10.3390/agronomy13112833>.
- [61] H.C. Ong, K.L. Yu, W.-H. Chen, M.K. Pillejera, X. Bi, K.-Q. Tran, A. Pétrissans, M. Pétrissans, Variation of lignocellulosic biomass structure from torrefaction: A critical review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 152 (2021) 111698. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111698>.
- [62] M.K. Awasthi, T. Sar, S.C. Gowd, K. Rajendran, V. Kumar, S. Sarsaiya, Y. Li, R. Sindhu, P. Binod, Z. Zhang, A. Pandey, M.J. Taherzadeh, A comprehensive review on thermochemical, and biochemical conversion methods of lignocellulosic biomass into valuable end product, *Fuel* 342 (2023) 127790. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127790>.
- [63] P. Asrani, V. Patial, R.K. Asrani, 14 - Production of Fermented Beverages: Shedding Light on Indian Culture and Traditions, in: A.M. Grumezescu, A.M. Holban (Eds.), *Production and Management of Beverages*, Woodhead Publishing, 2019: pp. 409–437. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815260-7.00014-6>.
- [64] A.K. Chandel, V.K. Garlapati, A.K. Singh, F.A.F. Antunes, S.S. da Silva, The path forward for lignocellulose biorefineries: Bottlenecks, solutions, and perspective on commercialization, *Bioresource Technology* 264 (2018) 370–381. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.06.004>.
- [65] H. Kazemi Shariat Panahi, M. Dehhaghi, Y.S. Ok, A.-S. Nizami, B. Khoshnevisan, S.I. Mussatto, M. Aghbashlo, M. Tabatabaei, S.S. Lam, A comprehensive review of engineered biochar: Production, characteristics, and environmental applications, *Journal of Cleaner Production* 270 (2020) 122462. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122462>.
- [66] K. Jeyasubramanian, B. Thangagiri, A. Sakthivel, J. Dhaveethu Raja, S. Seenivasan, P. Vallinayagam, D. Madhavan, S. Malathi Devi, B. Rathika, A complete review on biochar: Production, property, multifaceted applications, interaction mechanism and computational approach, *Fuel* 292 (2021) 120243. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120243>.
- [67] M.M. Ghangrekar, S. Kumar, A. Ahmad, S. Das, Chapter 17 - Concomitant bioenergy production and wastewater treatment employing microbial electrochemical technologies, in: B. Gurunathan, R. Sahadevan, Z.A. Zakaria (Eds.), *Biofuels and Bioenergy*, Elsevier, 2022: pp. 359–385. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85269-2.00015-0>.
- [68] B. Hao, D. Xu, G. Jiang, T.A. Sabri, Z. Jing, Y. Guo, Chemical reactions in the hydrothermal liquefaction of biomass and in the catalytic hydrogenation upgrading of biocrude, *Green Chem.* 23 (2021) 1562–1583. <https://doi.org/10.1039/D0GC02893B>.
- [69] H. Shahbeik, H. Kazemi Shariat Panahi, M. Dehhaghi, G.J. Guillemin, A. Fallahi, H. Hosseinzadeh-Bandbafha, H. Amiri, M. Rehan, D. Raikwar, H. Latine, B. Pandalone, B. Khoshnevisan, C. Sonne, L. Vaccaro, A.-S. Nizami, V.K. Gupta, S.S. Lam, J. Pan, R. Luque, B. Sels, W. Peng, M. Tabatabaei, M. Aghbashlo, Biomass to biofuels using hydrothermal liquefaction: A comprehensive review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 189 (2024) 113976. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113976>.

- [70] Hydrothermal liquefaction – A sustainable technique for present biofuel generation: Opportunities, challenges and future prospects, *Fuel* 385 (2025) 134141. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.134141>.
- [71] J. Mozas Santhose Kumar, R. Prakash, P. Panneerselvam, Hydrothermal liquefaction – A sustainable technique for present biofuel generation: Opportunities, challenges and future prospects, *Fuel* 385 (2025) 134141. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.134141>.
- [72] J.J. Alvarado-Flores, J.V. Alcaraz-Vera, M.L. Ávalos-Rodríguez, E. Guzmán-Mejía, J.G. Rutiaga-Quiñones, L.F. Pintor-Ibarra, S.J. Guevara-Martínez, Thermochemical Production of Hydrogen from Biomass: Pyrolysis and Gasification, *Energies* 17 (2024) 537. <https://doi.org/10.3390/en17020537>.
- [73] A.K. Vuppaldadiyam, S.S. Varsha Vuppaldadiyam, V.S. Sikarwar, E. Ahmad, K.K. Pant, M. S, A. Pandey, S. Bhattacharya, A. Sarmah, S.-Y. Leu, A critical review on biomass pyrolysis: Reaction mechanisms, process modeling and potential challenges, *Journal of the Energy Institute* 108 (2023) 101236. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2023.101236>.
- [74] V. Pasangulapati, K.D. Ramachandriya, A. Kumar, M.R. Wilkins, C.L. Jones, R.L. Huhnke, Effects of cellulose, hemicellulose and lignin on thermochemical conversion characteristics of the selected biomass, *Bioresource Technology* 114 (2012) 663–669. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.03.036>.
- [75] L. García, M.L. Salvador, J. Arauzo, R. Bilbao, Catalytic pyrolysis of biomass: influence of the catalyst pretreatment on gas yields, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 58–59 (2001) 491–501. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(00\)00114-5](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(00)00114-5).
- [76] G. Chen, J. Yao, J. Liu, B. Yan, R. Shan, Biomass to hydrogen-rich syngas via catalytic steam reforming of bio-oil, *Renewable Energy* 91 (2016) 315–322.
- [77] J. Dai, K.J. Whitty, Chemical looping gasification and sorption enhanced gasification of biomass: A perspective, *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* 174 (2022) 108902. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2022.108902>.
- [78] A. Abdalazeez, T. Li, Y. Cao, W. Wang, S. Abuelgasim, C. Liu, Syngas production from chemical looping gasification of rice husk-derived biochar over iron-based oxygen carriers modified by different alkaline earth metals, *International Journal of Hydrogen Energy* 47 (2022) 40881–40894. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.09.185>.
- [79] F. He, Z. Huang, G. Wei, K. Zhao, G. Wang, X. Kong, Y. Feng, H. Tan, S. Hou, Y. Lv, G. Jiang, Y. Guo, Biomass chemical-looping gasification coupled with water/CO₂-splitting using NiFe₂O₄ as an oxygen carrier, *Energy Conversion and Management* 201 (2019) 112157. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112157>.
- [80] J. Chen, P. Wang, L. Ding, T. Yu, S. Leng, J. Chen, L. Fan, J. Li, L. Wei, J. Li, Q. Lu, L. Leng, W. Zhou, The comparison study of multiple biochar stability assessment methods, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 156 (2021) 105070. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105070>.
- [81] W.-J. Liu, H. Jiang, H.-Q. Yu, Development of Biochar-Based Functional Materials: Toward a Sustainable Platform Carbon Material, *Chem. Rev.* 115 (2015) 12251–12285. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00195>.
- [82] A.K. Bhakta, R. Fiorenza, K. Jlassi, Z. Mekhalif, A.M.A. Ali, M.M. Chehimi, The emerging role of biochar in the carbon materials family for hydrogen production, *Chemical Engineering Research and Design* 188 (2022) 209–228. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.09.028>.

- [83] D. Chen, K. Cen, X. Zhuang, Z. Gan, J. Zhou, Y. Zhang, H. Zhang, Insight into biomass pyrolysis mechanism based on cellulose, hemicellulose, and lignin: Evolution of volatiles and kinetics, elucidation of reaction pathways, and characterization of gas, biochar and bio-oil, *Combustion and Flame* 242 (2022) 112142. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2022.112142>.
- [84] A. Abdalazeez, T. Li, X. Liu, Y. Cao, W. Wang, S. Abuelgasim, C. Liu, S. Meng, Investigation of BaFe₂O₄ oxygen carrier modified by supports in chemical looping gasification of biochar, *International Journal of Hydrogen Energy* 49 (2024) 238–251. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.07.301>.
- [85] L.M. Aguilera, M. Puig-Arnavat, S. Ovtar, J. Gurauskis, J. Ahrenfeldt, U.B. Henriksen, P.V. Hendriksen, R. Kiebach, A.B. Haugen, Partial oxidation of biomass gasification tar with oxygen transport membranes, *Journal of Membrane Science* 681 (2023) 121769. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.121769>.
- [86] Z. Hu, Z. Miao, H. Chen, J. Wu, W. Wu, Y. Ren, E. Jiang, Chemical looping gasification of biochar to produce hydrogen-rich syngas using Fe/Ca-based oxygen carrier prepared by coprecipitation, *Journal of the Energy Institute* 94 (2021) 157–166. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2020.12.006>.
- [87] A. Abdalazeez, T. Li, Y. Cao, W. Wang, S. Abuelgasim, C. Liu, Syngas production from chemical looping gasification of rice husk-derived biochar over iron-based oxygen carriers modified by different alkaline earth metals, *International Journal of Hydrogen Energy* 47 (2022) 40881–40894. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.09.185>.
- [88] S. Daneshmand-Jahromi, M.H. Sedghkerdar, N. Mahinpey, A review of chemical looping combustion technology: Fundamentals, and development of natural, industrial waste, and synthetic oxygen carriers, *Fuel* 341 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127626>.
- [89] Q. Hu, Y. Shen, J.W. Chew, T. Ge, C.-H. Wang, Chemical looping gasification of biomass with Fe₂O₃/CaO as the oxygen carrier for hydrogen-enriched syngas production, *Chemical Engineering Journal* 379 (2020) 122346. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122346>.
- [90] Y. Lin, H. Wang, Y. Wang, R. Huo, Z. Huang, M. Liu, G. Wei, Z. Zhao, H. Li, Y. Fang, Review of Biomass Chemical Looping Gasification in China, *Energy Fuels* 34 (2020) 7847–7862. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01022>.
- [91] Z. Huang, N. Gao, Y. Lin, G. Wei, K. Zhao, A. Zheng, Z. Zhao, H. Yuan, H. Li, Exploring the migration and transformation of lattice oxygen during chemical looping with NiFe₂O₄ oxygen carrier, *Chemical Engineering Journal* 429 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132064>.
- [92] Y. De Vos, M. Jacobs, P. Van Der Voort, I. Van Driessche, F. Snijkers, A. Verberckmoes, Development of Stable Oxygen Carrier Materials for Chemical Looping Processes—A Review, *Catalysts* 10 (2020) 926. <https://doi.org/10.3390/catal10080926>.
- [93] J. Brorsson, V. Rehnberg, A.A. Arvidsson, H. Leion, T. Mattisson, A. Hellman, Discovery of Oxygen Carriers by Mining a First-Principle Database, *J. Phys. Chem. C* 127 (2023) 9437–9451. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c08545>.
- [94] S. Luo, L. Zeng, L.-S. Fan, Chemical Looping Technology: Oxygen Carrier Characteristics, *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering* 6 (2015) 53–75. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-060713-040334>.

- [95] L. Yu, W. Zhou, Z. Luo, H. Wang, W. Liu, K. Yin, Developing Oxygen Carriers for Chemical Looping Biomass Processing: Challenges and Opportunities, *Advanced Sustainable Systems* 4 (2020). <https://doi.org/10.1002/adsu.202000099>.
- [96] I. Samprón, L.F. De Diego, F. García-Labiano, M.T. Izquierdo, A. Abad, J. Adánez, Biomass Chemical Looping Gasification of pine wood using a synthetic Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier in a continuous unit, *Bioresource Technology* 316 (2020) 123908. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123908>.
- [97] Z. Huang, F. He, Y. Feng, R. Liu, K. Zhao, A. Zheng, S. Chang, Z. Zhao, H. Li, Characteristics of biomass gasification using chemical looping with iron ore as an oxygen carrier, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 14568–14575. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.09.022>.
- [98] Q. Hu, Q. Mao, X. Ren, H. Yang, H. Chen, Inert chemical looping conversion of biochar with iron ore as oxygen carrier: Products conversion kinetics and structural evolution, *Bioresource Technology* 275 (2019) 53–60. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.12.038>.
- [99] J. Yan, R. Sun, L. Shen, H. Bai, S. Jiang, Y. Xiao, T. Song, Hydrogen-rich syngas production with tar elimination via biomass chemical looping gasification (BCLG) using BaFe₂O₄/Al₂O₃ as oxygen carrier, *Chemical Engineering Journal* 387 (2020) 124107. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124107>.
- [100] K.N. Shoudho, T.H. Khan, U.R. Ara, M.R. Khan, Z.B.Z. Shawon, M.E. Hoque, Biochar in global carbon cycle: Towards sustainable development goals, *Current Research in Green and Sustainable Chemistry* 8 (2024) 100409. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2024.100409>.
- [101] J. López van der Horst, F. Pompeo, Thermodynamic analysis of MnWO₄ as an oxygen carrier in a chemical looping scheme for hydrogen production, *Next Sustainability* 3 (2024) 100033. <https://doi.org/10.1016/j.nxsust.2024.100033>.
- [102] G. Wei, H. Zhou, Z. Huang, A. Zheng, K. Zhao, Y. Lin, G. Chang, Z. Zhao, H. Li, Y. Fang, Reaction performance of Ce-enhanced hematite oxygen carrier in chemical looping reforming of biomass pyrolyzed gas coupled with CO₂ splitting, *Energy* 215 (2021) 119044. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.119044>.
- [103] S. Liu, F. He, Z. Huang, A. Zheng, Y. Feng, Y. Shen, H. Li, H. Wu, P. Glarborg, Screening of NiFe₂O₄ Nanoparticles as Oxygen Carrier in Chemical Looping Hydrogen Production, *Energy and Fuels* 30 (2016) 4251–4262. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00284>.
- [104] D. Song, Y. Lin, S. Fang, Y. Li, K. Zhao, X. Chen, Z. Huang, Z. Zhao, H. Huang, F. Li, Unraveling the atomic interdiffusion mechanism of NiFe₂O₄ oxygen carriers during chemical looping CO₂ conversion, *Carbon Energy* 6 (2024). <https://doi.org/10.1002/cey2.493>.
- [105] A. Sim, N.W. Cant, D.L. Trimm, Ceria–zirconia stabilised tungsten oxides for the production of hydrogen by the methane–water redox cycle, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 8953–8961. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.062>.
- [106] J. López van der Horst, M.F. Volpe Giangiordano, F. Suarez, F.M. Perez, M.N. Gatti, G.F. Santori, F. Pompeo, Influence of Oxygen Carrier on the Autothermicity of a Chemical-Looping Reforming Process for Hydrogen Production, *Reactions* 6 (2025) 5. <https://doi.org/10.3390/reactions6010005>.
- [107] P. Gonzalez-Vargas, J. Salinas-Gutiérrez, M. Melendez, V. Collins-Martínez, A. Lopez, Kinetic Study of Methane Partial Oxidation by Chemical Looping Process using NiWO₄ as an Oxygen Carrier for Syngas Production, in: 2020.

- [108] J. Song, Z.-F. Huang, L. Pan, J.-J. Zou, X. Zhang, L. Wang, Oxygen-Deficient Tungsten Oxide as Versatile and Efficient Hydrogenation Catalyst, *ACS Catal.* 5 (2015) 6594–6599. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01522>.
- [109] A. López-Ortiz, P.E. González-Vargas, M.J. Meléndez-Zaragoza, V. Collins-Martínez, Thermodynamic analysis and process simulation of syngas production from methane using CoWO₄ as oxygen carrier, *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (2017) 30223–30236. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.119>.
- [110] M. Hussain, L.D. Tufa, Y. Suzana, H. Zabiri, S.A.A. Taqvi, Aspen Plus® Simulation Studies of Steam Gasification in Fluidized Bed Reactor for Hydrogen Production Using Palm Kernel Shell, in: 2017: pp. 628–641. https://doi.org/10.1007/978-981-10-6463-0_54.
- [111] S. Patel, S. Kundu, J. Paz-Ferreiro, A. Surapaneni, L. Fouche, P. Halder, A. Setiawan, K. Shah, Transformation of biosolids to biochar: A case study, *Environmental Progress & Sustainable Energy* 38 (2018). <https://doi.org/10.1002/ep.13113>.
- [112] A. AlNouss, P. Parthasarathy, M. Shahbaz, T. Al-Ansari, H. Mackey, G. McKay, Techno-economic and sensitivity analysis of coconut coir pith-biomass gasification using ASPEN PLUS, *Applied Energy* 261 (2020) 114350. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.114350>.
- [113] M. Dai, T. Guo, X. Hu, J. Ma, Q. Guo, Simulation of a 1MWth biomass chemical looping gasification process based on kinetic and pyrolysis models, *International Journal of Hydrogen Energy* 80 (2024) 298–307. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.07.154>.
- [114] Z. Song, J. Ma, H. Sun, W. Wang, Y. Sun, L. Sun, Z. Liu, C. Gao, Synthesis of NiWO₄ nano-particles in low-temperature molten salt medium, *Ceramics International* 35 (2009) 2675–2678. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.03.010>.
- [115] A.K. Vuppaldadiyam, S.S.V. Vuppaldadiyam, A. Awasthi, A. Sahoo, S. Rehman, K.K. Pant, S. Murugavel, Q. Huang, E. Anthony, P. Fennel, S. Bhattacharya, S.-Y. Leu, Biomass pyrolysis: A review on recent advancements and green hydrogen production, *Bioresource Technology* 364 (2022) 128087. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128087>.
- [116] H. Kim, S. Yu, M. Kim, C. Ryu, Progressive deconvolution of biomass thermogram to derive lignocellulosic composition and pyrolysis kinetics for parallel reaction model, *Energy* 254 (2022) 124446. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.124446>.
- [117] A. Perejón, P.E. Sánchez-Jiménez, J.M. Criado, L.A. Pérez-Maqueda, Kinetic analysis of complex solid-state reactions. A new deconvolution procedure, *Journal of Physical Chemistry B* 115 (2011) 1780–1791. <https://doi.org/10.1021/jp10895z>.
- [118] B. Patra, Slow pyrolysis of agro-food waste to produce biochar and activated carbon for adsorption of pollutants from model wastewater, 2021. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.35232.10244>.
- [119] F. He, Z. Huang, G. Wei, K. Zhao, G. Wang, X. Kong, Y. Feng, H. Tan, S. Hou, Y. Lv, G. Jiang, Y. Guo, Biomass chemical-looping gasification coupled with water/CO₂-splitting using NiFe₂O₄ as an oxygen carrier, *Energy Conversion and Management* 201 (2019) 112157. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112157>.
- [120] O.O. Olatunji, S.A. Akinlabi, M.P. Mashinini, S.O. Fatoba, O.O. Ajayi, Thermo-gravimetric characterization of biomass properties: A review, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 423 (2018) 012175. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/423/1/012175>.
- [121] J. Cai, D. Xu, Z. Dong, X. Yu, Y. Yang, S.W. Banks, A.V. Bridgwater, Processing thermogravimetric analysis data for isoconversional kinetic analysis of lignocellulosic

- biomass pyrolysis: Case study of corn stalk, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82 (2018) 2705–2715. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.113>.
- [122] J. Parikh, S.A. Channiwala, G.K. Ghosal, A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels, *Fuel* 84 (2005) 487–494. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.10.010>.
- [123] L.C. Malucelli, G.F. Silvestre, J. Carneiro, E.C. Vasconcelos, M. Guiotoku, C.M.B.F. Maia, M.A.S. Carvalho Filho, Biochar higher heating value estimative using thermogravimetric analysis, *J Therm Anal Calorim* 139 (2020) 2215–2220. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08597-8>.
- [124] A.L.M. de Oliveira, J.M. Ferreira, M.R.S. Silva, S.C. de Souza, F.T.G. Vieira, E. Longo, A.G. Souza, I.M.G. Santos, Influence of the thermal treatment in the crystallization of NiWO₄ and ZnWO₄, *J Therm Anal Calorim* 97 (2009) 167–172. <https://doi.org/10.1007/s10973-009-0244-8>.
- [125] Y. Huang, Y. Gao, C. Liu, Z. Cao, Y. Wang, Z. Li, Y. Yan, M. Zhang, G. Cao, Amorphous NiWO₄ Nanospheres with High-Conductivity and -Capacitive Performance for Supercapacitors, *Journal of Physical Chemistry C* 123 (2019) 30067–30076. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08448>.
- [126] S. Mani, V. Vediappan, S.-M. Chen, R. Madhu, V. Pitchaimani, J.-Y. Chang, S.-B. Liu, Hydrothermal synthesis of NiWO₄ crystals for high performance non-enzymatic glucose biosensors, *Sci Rep* 6 (2016) 24128. <https://doi.org/10.1038/srep24128>.
- [127] A.G.C. Sales, B.R.S. Ibiapina, G.S. Sales, J.F. Cruz-Filho, A.E.B. Lima, G.L. da Paz, R.R.P. Garcia, A. Correa, B.C. Viana, G.O.M. Gusmão, C.C. Santos, G.E. Luz, Heat treatment influence on structural and optical properties of NiWO₄ crystals, *Journal of Solid State Chemistry* 318 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123773>.
- [128] F.J.O. Rosal, A.F. Gouveia, J.C. Sczancoski, P.S. Lemos, E. Longo, B. Zhang, L.S. Cavalcante, Electronic structure, growth mechanism, and sonophotocatalytic properties of sphere-like self-assembled NiWO₄ nanocrystals, *Inorganic Chemistry Communications* 98 (2018) 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.10.001>.
- [129] Y.L. Oliveira, M.J.S. Costa, A.C.S. Jucá, L.K.R. Silva, E. Longo, N.S. Arul, L.S. Cavalcante, Structural characterization, morphology, optical and colorimetric properties of NiWO₄ crystals synthesized by the co-precipitation and polymeric precursor methods, *Journal of Molecular Structure* 1221 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128774>.
- [130] G.-Y. Yao, X.-P. Chen, Z.-Y. Long, X.-B. Du, J.-Z. Liang, X.-J. Wei, L.-L. Wang, The non-enzymatic browning of pine bark during thermal treatment: Color and chemical changes, color kinetics and insights into mechanisms, *Industrial Crops and Products* 204 (2023) 117289. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117289>.
- [131] M.K. Moghaddam, F.G. Gheshlagh, M. Moezzi, Extraction and characterization of cellulose microfibers from cornhusk for application as reinforcing agent in biocomposite, *International Journal of Biological Macromolecules* 264 (2024) 130669. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.130669>.
- [132] K. Açıkalın, G. Gözke, Thermogravimetric pyrolysis of onion skins: Determination of kinetic and thermodynamic parameters for devolatilization stages using the combinations of isoconversional and master plot methods, *Bioresource Technology* 342 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125936>.

- [133] M. Guadalupe Sánchez, S. Requejoa, E. de León, N.A. Pérez, H. Maldonadoh, Extraction and Characterization of Cellulose and Lignin from Sawdust, n.d.
- [134] D. Reddy, Extraction and Characterization of Cellulose Microfibers from Agricultural Wastes of Onion and Garlic, *Journal of Natural Fibers* (2014).
- [135] N. Canabarro, J.F. Soares, C.G. Anchieta, C.S. Kelling, M.A. Mazutti, Thermochemical processes for biofuels production from biomass, *Sustain Chem Process* 1 (2013) 22. <https://doi.org/10.1186/2043-7129-1-22>.
- [136] K.A. Spokas, Review of the stability of biochar in soils: predictability of O:C molar ratios, *Carbon Management* 1 (2010) 289–303. <https://doi.org/10.4155/cmt.10.32>.
- [137] L. Leng, X. Xu, L. Wei, L. Fan, H. Huang, J. Li, Q. Lu, J. Li, W. Zhou, Biochar stability assessment by incubation and modelling: Methods, drawbacks and recommendations, *Science of The Total Environment* 664 (2019) 11–23. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.298>.
- [138] A. Tomczyk, Z. Sokołowska, P. Boguta, Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects, *Rev Environ Sci Biotechnol* 19 (2020) 191–215. <https://doi.org/10.1007/s11157-020-09523-3>.
- [139] A. Enders, K. Hanley, T. Whitman, S. Joseph, J. Lehmann, Characterization of biochars to evaluate recalcitrance and agronomic performance, *Bioresource Technology* 114 (2012) 644–653. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.03.022>.
- [140] E. Cetin, R. Gupta, B. Moghtaderi, Effect of pyrolysis pressure and heating rate on radiata pine char structure and apparent gasification reactivity, *Fuel* 84 (2005) 1328–1334. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.07.016>.
- [141] L.G. Esteban, P. de Palacios, I. Heinz, P. Gasson, A. García-Iruela, F. García-Fernández, Softwood Anatomy: A Review, *Forests* 14 (2023). <https://doi.org/10.3390/f14020323>.
- [142] K.M. Czajka, The impact of the thermal lag on the interpretation of cellulose pyrolysis, *Energy* 236 (2021) 121497. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.121497>.
- [143] T. Emiola-Sadiq, L. Zhang, A.K. Dalai, Thermal and Kinetic Studies on Biomass Degradation via Thermogravimetric Analysis: A Combination of Model-Fitting and Model-Free Approach, *ACS Omega* 6 (2021) 22233–22247. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02937>.
- [144] C. Liu, W. Wang, R. Wu, Y. Liu, X. Lin, H. Kan, Y. Zheng, Preparation of Acid- and Alkali-Modified Biochar for Removal of Methylene Blue Pigment, *ACS Omega* 5 (2020) 30906–30922. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03688>.
- [145] E. Restiawaty, Y. Bindar, K. Syukri, O. Syahroni, S. Steven, R.A. Pramudita, Y.W. Budhi, Production of acid-treated-biochar and its application to remediate low concentrations of Al(III) and Ni(II) ions in the water contaminated with red mud, *Biomass Conv. Bioref.* 14 (2024) 13045–13054. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03338-8>.
- [146] S.S. Sahoo, V.K. Vijay, R. Chandra, H. Kumar, Production and characterization of biochar produced from slow pyrolysis of pigeon pea stalk and bamboo, *Cleaner Engineering and Technology* 3 (2021) 100101. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100101>.
- [147] K.B. Ansari, B. Kamal, S. Beg, Md.A. Wakeel Khan, M.S. Khan, M.K. Al Mesfer, Mohd. Danish, Recent developments in investigating reaction chemistry and transport effects in biomass fast pyrolysis: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 150 (2021) 111454. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111454>.

- [148] B. Li, D. Liu, D. Lin, X. Xie, S. Wang, H. Xu, J. Wang, Y. Huang, S. Zhang, X. Hu, Changes in Biochar Functional Groups and Its Reactivity after Volatile–Char Interactions during Biomass Pyrolysis, *Energy Fuels* 34 (2020) 14291–14299. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03243>.
- [149] Z. Xu, M. He, X. Xu, X. Cao, D.C.W. Tsang, Impacts of different activation processes on the carbon stability of biochar for oxidation resistance, *Bioresource Technology* 338 (2021) 125555. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125555>.
- [150] O. Mašek, W. Buss, A. Roy-Poirier, W. Lowe, C. Peters, P. Brownsort, D. Mignard, C. Pritchard, S. Sohi, Consistency of biochar properties over time and production scales: A characterisation of standard materials, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 132 (2018) 200–210. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.02.020>.
- [151] R. Janu, V. Mrlik, D. Ribitsch, J. Hofman, P. Sedláček, L. Bielská, G. Soja, Biochar surface functional groups as affected by biomass feedstock, biochar composition and pyrolysis temperature, *Carbon Resources Conversion* 4 (2021) 36–46. <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2021.01.003>.
- [152] R.R. Nair, P.A. Kißling, A. Schaate, A. Marchanka, M. Shamsuyeva, P. Behrens, D. Weichgrebe, The influence of sample mass (scaling effect) on the synthesis and structure of non-graphitizing carbon (biochar) during the analytical pyrolysis of biomass, *RSC Adv* 13 (2023) 13526–13539. <https://doi.org/10.1039/d3ra01911j>.
- [153] Q. Shen, H. Wu, Rapid pyrolysis of biochar prepared from slow and fast pyrolysis: The effects of particle residence time on char properties, *Proceedings of the Combustion Institute* 39 (2023) 3371–3378. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2022.07.119>.
- [154] C. Calin, E.-E. Sîrbu, M. Tănase, R. Győrgy, D.R. Popovici, I. Banu, A Thermogravimetric Analysis of Biomass Conversion to Biochar: Experimental and Kinetic Modeling, *Applied Sciences* 14 (2024) 9856. <https://doi.org/10.3390/app14219856>.
- [155] M.Z. Saedon, Z. Jamelldin, Investigation on the Mass Loss of Bamboo Biochar by Thermogravimetric Analysis, *Recent Trends in Civil Engineering and Built Environment* 5 (2024) 240–250.
- [156] A. Fernandez Brizuela, D. Zalazar García, E. Torres, R. Torres-Sciancalepore, P. Parthasarathy, G. McKay, G. Fouga, G. Mazza, R. Rodriguez, Assessment of the use of biochar from the slow pyrolysis of walnut and almond shells as an energy carrier, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 46 (2024) 15379–15394. <https://doi.org/10.1080/15567036.2024.2421462>.
- [157] S. Ram, V. Vasudev, X. Ku, Characterization and kinetic analysis of lignocellulosic and algal biochar combustion, *International Journal of Fluid Engineering* 1 (2024) 024302. <https://doi.org/10.1063/5.0194358>.
- [158] I.S. Choi, E.J. Cho, J.-H. Moon, H.-J. Bae, Onion skin waste as a valorization resource for the by-products quercetin and biosugar, *Food Chemistry* 188 (2015) 537–542. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.05.028>.
- [159] S. Giannakopoulos, J. Vakros, Z. Frontistis, I.D. Manariotis, D. Venieri, S.G. Poulopoulos, D. Mantzavinos, Biochar from Lemon Stalks: A Highly Active and Selective Carbocatalyst for the Oxidation of Sulfamethoxazole with Persulfate, *Catalysts* 13 (2023) 233. <https://doi.org/10.3390/catal13020233>.
- [160] R. Domingues, P. Trugilho, C. Silva, N. de-Melo, L. Melo, Z. Magriotis, M. Sánchez-Monedero, Properties of biochar derived from wood and high-nutrient biomasses with the

- aim of agronomic and environmental benefits, PLOS ONE 12 (2017). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0176884>.
- [161] Ph.D., S. Afroze, · Muhammad, B. M.S.A., S. Rahman, N. Aslfattahi, J. Taweeekun, A. Azad, M. Abu Bakar, Biochar characterization of invasive *Pennisetum purpureum* grass: effect of pyrolysis temperature, Biochar 2 (2020) 3. <https://doi.org/10.1007/s42773-020-00048-0>.
- [162] A. Rodríguez-Vila, H. Selwyn-Smith, L. Enunwa, I. Smail, E.F. Covelo, T. Sizmur, Predicting Cu and Zn sorption capacity of biochar from feedstock C/N ratio and pyrolysis temperature, Environ Sci Pollut Res 25 (2018) 7730–7739. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-1047-2>.
- [163] A.G. Adeniyi, E.C. Emenike, A.O. Ezzat, K.O. Iwuozor, O.H. Abd-Elkader, H.A. Al-Lohedan, T. Ojeyemi, H.B. Saka, S.S. Emmanuel, Investigating the properties and agronomic benefits of onion peel and chicken feather-derived biochars, Heliyon 10 (2024) e35485. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e35485>.
- [164] D. Barros, É. Fernandes, M. Jesus, L. Barros, J.I. Alonso-Esteban, P. Pires, M. Vaz Velho, The Chemical Characterisation of the Maritime Pine Bark Cultivated in Northern Portugal, Plants 12 (2023) 3940. <https://doi.org/10.3390/plants12233940>.
- [165] A. Uroić Štefanko, D. Leszczynska, Impact of Biomass Source and Pyrolysis Parameters on Physicochemical Properties of Biochar Manufactured for Innovative Applications, Front. Energy Res. 8 (2020). <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.00138>.
- [166] B. Castells, I. Amez Arenillas, N. Manic, D. Stojiljkovic, L. Pejic, J. García-Torrent, Kinetic study of different biomass pyrolysis and oxygen-enriched combustion, Thermal Science 26 (2022) 4131–4145. <https://doi.org/10.2298/TSCI2205131C>.
- [167] V. Purnomo, D. Mei, A.H. Soleimanisalim, T. Mattisson, H. Leion, Effect of the Mass Conversion Degree of an Oxygen Carrier on Char Conversion and Its Implication for Chemical Looping Gasification, Energy Fuels 36 (2022) 9768–9779. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c00944>.
- [168] J. Xu, T. Song, CO₂-gasification kinetics of biomass char with a red mud oxygen carrier for chemical looping combustion, Fuel 313 (2022) 123011. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.123011>.
- [169] J. Zeng, J. Yuan, L. Jiang, S. Chen, S. Zhang, Z. Li, Kinetics of solid reactions with gas intermediates in chemical looping combustion, Chemical Engineering Journal 420 (2021) 127695. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127695>.
- [170] A. Nuruddin, A.G. Saputro, A.L. Maulana, F. Rusydi, F.T. Akbar, H.T. Yudistira, H.K. Diponoro, Selectivity of CO₂ reduction reaction to CO on the graphitic edge active sites of Fe-single-atom and dual-atom catalysts: A combined DFT and microkinetic modeling, Carbon Resources Conversion 7 (2024) 100185. <https://doi.org/10.1016/j.crecon.2023.05.004>.
- [171] F. Miccio, L. Polchri, A.N. Murri, E. Landi, V. Medri, Chemical looping gasification of biomass char in fluidized bed and CO₂-enriched atmosphere, Biomass Conv. Bioref. (2024). <https://doi.org/10.1007/s13399-024-06059-2>.
- [172] N. Xue, Z. Wang, J. Wu, T. He, J. Zhang, J. Li, J. Wu, Effect of equivalence ratio on the CO selectivity of Fe/Ca-based oxygen carriers in biomass char chemical looping gasification, Fuel 252 (2019) 220–227. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.103>.

- [173] K.Y. Kwong, L. Mleczko, W. Moujar Bakhti, J.S. Dennis, E.J. Marek, Predictions of burnout times of biomass char using experimentally determined CO to CO₂ ratio, Chemical Engineering Journal 450 (2022) 138404. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138404>.
- [174] A. Anca-Couce, P. Sommersacher, A. Shiehnejadhesar, R. Mehrabian, C. Hochenauer, R. Scharler, CO/CO₂ ratio in biomass char oxidation, Energy Procedia 120 (2017) 238–245. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.07.170>.