

**COMPORTAMIENTO DE LOS ELEMENTOS MAYORES EN LA COMBUSTIÓN DE
RESIDUOS AGRÍCOLAS DE COSECHA DE CAÑA DE AZÚCAR CARBONIZADOS
HIDROTÉRMICAMENTE**

Por: RICHARD FRANCISCO FUERTES-BUCHELI



**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
CALI, COLOMBIA
2024**

**COMPORTAMIENTO DE LOS ELEMENTOS MAYORES EN LA COMBUSTIÓN DE
RESIDUOS AGRÍCOLAS DE COSECHA DE CAÑA DE AZÚCAR CARBONIZADOS
HIDROTÉRMICAMENTE**

Por: **RICHARD FRANCISCO FUERTES-BUCHELI**

Trabajo de grado para optar por el título de Ingeniero Químico.

Director:

JUAN MANUEL BARRAZA BURGOS

Ingeniero Químico, M. Sc., Ph. D.

Codirector:

JUAN SEBASTIÁN GUERRERO PÉREZ

Ingeniero Químico, M. Sc., Ph. D.

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
CALI, COLOMBIA
2024**

Dedicatoria:

La realización de este trabajo de grado va dedicada a mi amada familia, cuyo respaldo ha sido el pilar fundamental en mi travesía académica. A mi madre, fuente inagotable de motivación, que con su apoyo incansable me inspiró a perseguir mis sueños con determinación. A mi padre, cuyo acompañamiento económico también hizo posible este camino lleno de desafíos y aprendizajes en la ingeniería química.

A mis queridas hermanas, ejemplos de dedicación y excelencia académica, quienes han iluminado mi senda con su brillantez y compromiso. A mis amigos, compañeros de risas, historias y anécdotas, cuya amistad ha enriquecido mi experiencia universitaria de manera invaluable.

Y a mis fieles compañeras de cuatro patas, en especial a Danna, por su incondicional compañía. Sus lecciones de lealtad y la importancia de nuestras acciones sobre las palabras han dejado una huella imborrable en mí. En este trabajo de grado, reflejo el amor, el apoyo y la enseñanza que cada uno de ellos aportó en mi vida. ¡Gracias por ser parte fundamental de mi camino hacia el logro de este sueño!

AGRADECIMIENTOS

Expreso mi profundo agradecimiento a la Universidad del Valle por permitirme cursar la carrera de Ingeniería Química, una experiencia formativa fundamental en mi desarrollo profesional. Durante estos años, he tenido el privilegio de aprender de profesores excepcionales que compartieron su vasto conocimiento y dedicación, guiándome a través de desafíos académicos y dejando una huella inspiradora en mi formación.

Colaborar con diversos equipos de trabajo ha sido una parte esencial de mi crecimiento, brindándome una perspectiva práctica y fortaleciendo mis habilidades interpersonales y de trabajo en equipo. Agradezco también a las diferentes dependencias de la universidad por su valiosa contribución, ya sea directa o indirecta, al desarrollo de este proyecto. Su conocimiento, consejos, ideas y, sobre todo, el tiempo que dedicaron para compartir conmigo complementaron mi formación integral de manera invaluable.

Un reconocimiento especial va dirigido al Grupo de Investigación del Laboratorio de Ciencia y Tecnología del Carbón. Agradezco al profesor Juan Manuel Barraza por la idea de trabajo de grado y sus valiosas directrices. Al codirector, Juan Sebastián Guerrero, por compartir su visión sobre la integridad y coherencia como profesionales. Y al asesor de tesis, Alexander Portilla Amaguaña, por su continuo apoyo y acompañamiento durante todo el proceso, especialmente en la etapa experimental. Las actividades en este laboratorio me han brindado una experiencia enriquecedora en el mundo de la investigación, la cual recordaré y aplicaré con total gratitud.

RESUMEN

Esta investigación evaluó el proceso de carbonización hidrotérmica como una alternativa para mejorar las características de los residuos agrícolas de cosecha de caña de azúcar (RAC) y reducir la formación de depósitos y la corrosión durante la combustión.

Los resultados mostraron que las muestras de RAC sometidas a carbonización hidrotérmica entre 200 y 300 °C, con una relación másica agua/RAC de 5 y 10, presentaron una reducción significativa en la cantidad de elementos mayores. En particular, las condiciones de operación seleccionadas para la etapa experimental (300 °C y una relación másica agua/RAC de 5) no solo lograron una alta reducción de estos elementos, sino que también permitieron la eliminación del 100% del cloro presente en el RAC.

La evaluación de los efectos de la carbonización hidrotérmica en la reducción de elementos mayores y su comportamiento durante la combustión del RAC hidrocarbonizado reveló que su uso como combustible favorece la partición diferenciada de los elementos mayores entre las cenizas y los gases de combustión.

Las cenizas, compuestas por un 87.4% de silicio, contenían hierro (6.0%) y calcio (4.8%) en concentraciones significativas. El potasio y el azufre mostraron concentraciones menores, del 1.1% y 0.6% respectivamente, mientras que el manganeso se encontró en cantidades traza. Por otro lado, los gases de combustión contenían hierro (56.4%), silicio (18.8%), calcio (14.4%) y potasio (8.6%) en concentraciones significativas, con azufre (1.5%) y manganeso (0.2%) en bajas concentraciones. En resumen, la investigación mostró que la carbonización hidrotérmica redujo el contenido de elementos mayores presentes en el RAC, y que el uso del hidrocarbonizado obtenido contribuirá a reducir la formación de depósitos y la corrosión durante la combustión, debido a la disminución o eliminación de los elementos que provocan estos efectos.

Palabras claves: RAC, Combustión, Elementos mayores, Carbonización hidrotérmica.

CONTENIDO

	Pág.
1. INTRODUCCIÓN	9
2. MARCO DE REFERENCIA	11
2.1 MARCO CONCEPTUAL.....	11
2.1.1 La biomasa	11
2.1.2 Residuos agrícolas de caña de azúcar.....	12
2.1.3 Composición y factores de desarrollo de la caña	13
2.1.4 El RAC como combustible alternativo.....	14
2.1.5 Problemas relacionados con el RAC	14
2.1.6 Impacto de las cenizas en la combustión.....	15
2.1.7 Comportamiento de las cenizas durante la combustión	16
2.1.8 Torrefacción.....	17
2.2 MARCO DE ANTECEDENTES	18
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	21
3.1 PREPARACIÓN DEL RAC.....	21
3.2 CARBONIZACIÓN HIDROTÉRMICA DEL RAC (HTC)	22
3.3 COMBUSTIÓN DEL HIDROCARBONIZADO	23
3.4 RECOLECCIÓN Y ANÁLISIS DE INFORMACIÓN	25
3.5 BALANCES MÁSCOS Y ELEMENTALES EN LA CARBONIZACIÓN HIDROTÉRMICA.....	25
3.6 BALANCES MÁSCOS Y ELEMENTALES EN LA COMBUSTIÓN	27
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	29
4.1 OBTENCIÓN DE MUESTRAS	29
4.2 ANÁLISIS DE RAC ORIGINAL E HIDROCARBONIZADOS	30
4.3 RENDIMIENTO MÁSCO Y DENSIDAD ENERGÉTICA DE LOS HIDROCARBONIZADOS	31
4.4 ANÁLISIS FRX DE RAC ORIGINAL E HIDROCARBONIZADOS	32
4.5 REDUCCIÓN DE ELEMENTOS EN LA CARBONIZACIÓN HIDROTÉRMICA.....	34
4.6 BALANCES ELEMENTALES EN LA COMBUSTIÓN DEL HIDROCARBONIZADO H-300-5.....	36
5. CONCLUSIONES	41
6. RECOMENDACIONES	42
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Nutrientes esenciales para la caña de azúcar	13
Tabla 2. Marco de antecedentes.....	19
Tabla 3. Rendimientos máxicos experimentales de los hidrocarbonizados	25
Tabla 4. Análisis próximo y HHV, base seca, bs	30
Tabla 5. Rendimientos máxicos y densidad energética de los hidrocarbonizados.....	31
Tabla 6. Composición elemental en RAC original e hidrocarbonizados.....	32
Tabla 7. Balances máxicos elementales en la carbonización hidrotérmica.....	33
Tabla 8. Composición elemental de cenizas de la combustión.....	37
Tabla 9. Masa de elementos durante la combustión del H-300-5.....	37

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Ciclo de la biomasa.....	11
Figura 2. Componentes de la pared celular	12
Figura 3. Componentes del RAC	12
Figura 4. Formación de cenizas	16
Figura 5. Depósitos en sobrecalentadores	17
Figura 6. Molienda del RAC	21
Figura 7. Tamizaje del RAC molido	22
Figura 8. Reactor Parr para la carbonización hidrotérmica.....	23
Figura 9. Mufla para la combustión de muestras	24
Figura 10. Diagrama de flujo del proceso HTC	26
Figura 11. Diagrama de flujo de la combustión del hidrocarbonizado	27
Figura 12. RAC original molido y tamizado.....	29
Figura 13. Hidrocarbonizado H-300-5 obtenido en la HTC	29
Figura 14. Cenizas obtenidas en la combustión de H-300-5.....	29
Figura 15. Reducción de elementos durante el proceso de carbonización hidrotérmica.....	35
Figura 16. Composición másica de elementos en ceniza y gases de combustión	38

1. INTRODUCCIÓN

Durante la combustión de biomasa los elementos mayores metálicos y no metálicos presentes en la biomasa sufren transformaciones físicas y químicas que generan partículas que se liberan y forman aerosoles, cenizas volantes o cenizas de fondo. Estas cenizas reducen la transferencia térmica y provocan corrosión en los hornos y calderas, lo que genera pérdidas durante el proceso de generación de vapor.

Para abordar estos inconvenientes, se han planteado alternativas de pretratamientos para mejorar las características de los residuos agrícolas de cosecha de caña de azúcar (RAC) y aumentar su aprovechamiento en el proceso de conversión térmica. Una de estas alternativas es la transformación termoquímica de biomasa mediante carbonización hidrotérmica HTC (por sus siglas en inglés), que consiste en calentar el RAC con una fracción de agua en un rango de temperatura entre 200 y 300 °C durante un tiempo determinado. Esta técnica produce la degradación de parte de la pared celular y maximiza el rendimiento másico y energético de los hidrocarbonizados obtenidos.

Estudios recientes han explorado el potencial de la HTC para eliminar elementos metálicos y no metálicos de la biomasa. Michel et al. (2023) descubrieron que el HTC a diferentes temperaturas puede eliminar eficazmente elementos como P, Mg, Ca, K, Na y Mn de los desechos agroalimentarios. Shen (2020) analizó más a fondo el potencial del HTC para convertir desechos sólidos orgánicos, incluida la biomasa, en productos valiosos, con potencial de eliminación inorgánica. Țurcanu et al. (2022) & Zhuang et al. (2022) destacaron el potencial del HTC en la producción de hidrocarbonizados para el tratamiento de aguas residuales y la utilización de biorresiduos industriales, respectivamente, centrándose en la eliminación de elementos mayores metálicos y no metálicos. Estos estudios sugieren colectivamente que el HTC tiene un potencial significativo en la eliminación de esos elementos de diversas corrientes de desechos.

Por otro lado, estudios recientes han mostrado el comportamiento de elementos mayores y menores en la combustión de residuos de cosecha verde de caña de azúcar carbonizados hidrotérmicamente. Michel et al. (2023) encontraron que la distribución de elementos mayores metálicos y no metálicos en los hidrocarbonizados se puede optimizar a diferentes temperaturas, reincorporándose algunos elementos a temperaturas más altas. Martínez-Mendoza et al. (2023) exploraron más a fondo el comportamiento de combustión de los residuos agrícolas de cosecha, señalando que los residuos industriales son más reactivos que los agrícolas debido a su mayor contenido de oxígeno. Cedeño-Cedeño (2016) & Monedero et al. (2019) destacaron el potencial de la carbonización hidrotérmica para mejorar la calidad de los residuos de biomasa, lo que resulta en un menor contenido de ceniza y un mayor poder calorífico. Estos hallazgos sugieren colectivamente que el comportamiento de los elementos mayores y menores en la combustión de residuos de la cosecha verde de caña de azúcar hidrocarbonizados puede estar influenciado por el proceso de carbonización hidrotérmica y el tipo de residuo.

El objetivo de esta investigación fue evaluar el comportamiento de los elementos mayores durante la combustión de los residuos agrícolas de cosecha de caña de azúcar carbonizados hidrotérmicamente.

2. MARCO DE REFERENCIA

2.1 MARCO CONCEPTUAL

2.1.1 La biomasa

De Armas & González (1986) definen a la biomasa como toda materia orgánica formada en el proceso de desarrollo de las plantas, microorganismos y animales. La biomasa vegetal se encuentra catalogada como fuente de energía renovable, pues los productos resultantes de su quema como la energía, agua y gases de combustión provienen del proceso fotosintético de las plantas (Duque, 2021). Por otra parte, la canasta energética mundial se encuentra presentando un especial interés en este tipo de fuentes de energía renovables, anticipándose al posible agotamiento de las fuentes de energía fósil (Cobo, 2012).

Durante el proceso de la fotosíntesis la biomasa almacena la energía solar, esta puede ser aprovechada como combustible de las calderas, generando energía para procesos internos y sus excedentes se pueden vender en la red (Aranda, 2017). Como lo indican Vásquez & Vidal (2022), la biomasa es una fuente de energía neutra en carbono debido a que absorbe el CO_2 mientras crece y posteriormente lo libera a la atmósfera durante su combustión, generando un balance neto cero de emisiones de CO_2 (ver figura 1).

Actualmente, alrededor del mundo, se están desarrollando diferentes investigaciones con el fin de promover el uso de la biomasa para generar energía, en especial de la caña de azúcar.

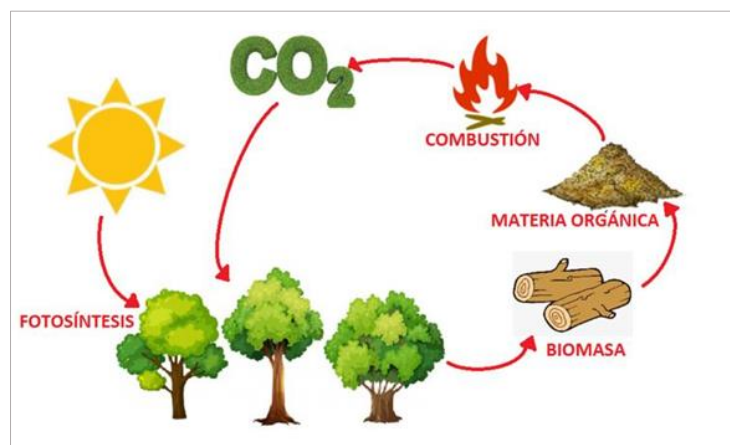


Figura 1. Ciclo de la biomasa

(*) Tomado de (Duque, 2021)

La biomasa se encuentra compuesta básicamente por lípidos, proteínas, azúcares simples, almidones, agua, ceniza y componentes de la pared celular como la celulosa, hemicelulosa y lignina (ver figura 2). La pared celular es la estructura responsable de almacenar la energía obtenida por la planta a través de la fotosíntesis (Sarmiento, 2022).

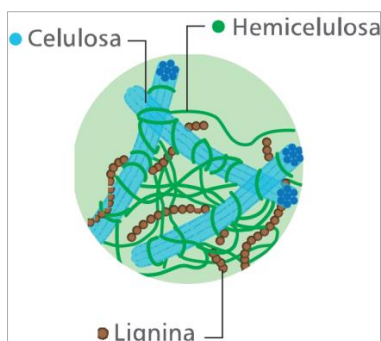


Figura 2. Componentes de la pared celular
(*) Adaptado de (Cenicaña, 2017)

2.1.2 Residuos agrícolas de caña de azúcar

La Asociación de Cultivadores de Caña de Azúcar de Colombia (Asocaña) reportó una producción de 23 millones de toneladas de caña de azúcar en 2022 (Asocaña, 2024). Las condiciones climáticas favorables de Colombia permiten el cultivo y la cosecha de caña durante todo el año. Sin embargo, el proceso de recolección genera residuos agrícolas de cosecha conocidos como RAC (ver figura 3). Esta biomasa residual agrícola suele dejarse en el campo como abono para el suelo, también se utiliza para la producción de biocombustibles, alimentación de ganado o generación de bienes agroindustriales (Vásquez & Vidal, 2022).

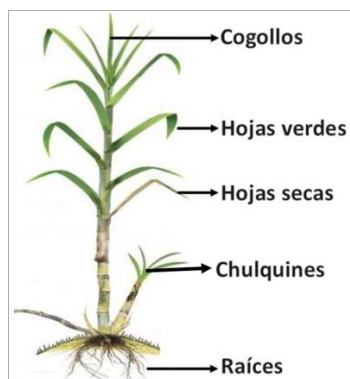


Figura 3. Componentes del RAC
(*) Adaptado de (Vásquez & Vidal, 2022)

Actualmente el RAC se emplea para suplir la demanda energética ascendente debido a sus características de energía renovable, aunque, en su estado inicial presenta particularidades poco atractivas como alto contenido de humedad, bajo poder calorífico, baja densidad, poca homogeneidad y gran dispersión geográfica, lo que incrementa los costos logísticos de transporte y almacenamiento (Duque, 2021). Teniendo en cuenta estos aspectos, se han planteado propuestas de mejora como la densificación, peletizado o briqueteado. No obstante, estas propuestas suponen alternativas mediante cambios físicos sin considerar la composición química del RAC.

2.1.3 Composición y factores de desarrollo de la caña

La composición de la caña de azúcar, al igual que sus residuos, dependen del clima, del tipo de suelo y fertilización, de la topografía, la variedad de la caña, las prácticas de siembra, y las técnicas de cosecha (Duque, 2021). De igual manera, los factores principales que interactúan en el desarrollo de las plantas son la temperatura, la radiación solar, las lluvias y el tipo de suelo.

Entre las características del suelo requeridas por la caña para desarrollarse de manera adecuada se encuentran: La oxigenación, debido a que favorece el crecimiento y absorción por parte de las raíces; el contenido de agua y materia orgánica; así como la presencia de microorganismos que facilitan la absorción de nutrientes (Rodríguez Giraldo et al., 2022). Las plantas reciben los nutrientes de los elementos químicos esenciales disponibles en el suelo (ver tabla 1). Por otro lado, cuando hay deficiencia de uno o varios elementos en la tierra, se deben aplicar fertilizantes para aumentar el nivel de los nutrientes en los tejidos de la planta y mejorar las condiciones del suelo (Humbert, 1974).

Tabla 1. Nutrientes esenciales para la caña de azúcar

Macronutrientes	Elementos secundarios	Elementos menores
Carbono (C)	Calcio (Ca)	Boro (B)
Hidrógeno (H)	Magnesio (Mg)	Cloro (Cl)
Oxígeno (O)	Azufre(S)	Cobre (Cu)
Nitrógeno (N)		Hierro (Fe)
Fósforo (P)		Manganeso (Mn)
Potasio (K)		Zinc (Zn)

(*) Tomado de (Rodríguez Giraldo et al., 2022)

2.1.4 El RAC como combustible alternativo

El RAC puede ser convertido en energía útil mediante su transformación en energía eléctrica, mecánica y térmica paralelo a la producción de azúcar (cogeneración), por medio de procesos bioquímicos o termoquímicos. Los primeros comprenden proceso de fermentación y descomposición anaerobia, de los cuales se obtiene alcohol y gases enriquecidos (Aranda, 2017), mientras que los segundos involucran procesos como la combustión, torrefacción, pirólisis, gasificación y licuefacción, de los cuales se obtiene bio-aceites, bio-carbón, hidrocarbón, gases sintéticos y combustibles líquidos entre otros (Basu, 2013).

La combustión es el proceso más común para generar energía a partir de la biomasa, a pesar de ello y como Duque (2021) lo indica, la combustión directa puede conllevar problemas medioambientales severos debido a que se debe quemar biomasa con una humedad menor al 60%, con poca ceniza y bajo contenido de nitrógeno para evitar la formación de óxidos de nitrógeno (NOx). Cabe destacar que los elementos que componen la ceniza están presentes como sales unidas químicamente a la estructura del carbono (ceniza inherente), o bien pueden provenir de partículas minerales del suelo donde se ha cultivado la caña. También podrían haberse introducido durante el proceso de cosecha y transporte (Aranda, 2017).

2.1.5 Problemas relacionados con el RAC

El uso del RAC como combustible presenta inconvenientes que inician con su recolección, manipulación y transporte desde el campo. Aranda (2017) señala que la densidad del RAC oscila entre 30 y 40 kg/m³, en tanto que la humedad promedio es del 40 %. Esta última es la principal responsable de los elevados costos de almacenamiento y transporte. Las propiedades hidrofílicas del RAC afectan directamente a su densidad energética e implica problemas con su almacenamiento, debido a que un combustible sólido con propiedades hidrófilas es inestable y propenso al deterioro biológico (Cahyanti et al., 2020).

Posteriormente, durante la combustión, se genera un residuo sólido conocido como cenizas. Vassilev et al. (2013) indica que en las cenizas de biomasa se han identificado cerca de 291 compuestos, los cuales se forman a partir de materia inorgánica principalmente, aunque también incluyen materia orgánica y materia fluida asociada. La composición final de las cenizas de biomasa depende no solo de la composición del combustible, sino también del método de

recolección y transporte, así como de las condiciones del equipo de combustión, como la tecnología empleada, la temperatura y el tiempo de residencia (Garrido, 2015).

Las cenizas generadas contienen una amplia gama de compuestos inorgánicos, entre los que se destacan óxidos, hidróxidos, silicatos, sulfatos, sulfitos, sulfuros, fosfatos, carbonatos, cloruros y nitratos (Garrido, 2015). La formación de estos compuestos se atribuye principalmente a los procesos químicos que ocurren durante la combustión.

En cuanto a la composición elemental, las cenizas están formadas por elementos mayores, los cuales constituyen más del 1% en peso, entre los que se encuentran el silicio (Si), aluminio (Al), calcio (Ca), hierro (Fe), potasio (K), magnesio (Mg), sodio (Na) y titanio (Ti) y los elementos menores que constituyen entre 0.1% y 1% en peso, entre los que se encuentran elementos como arsénico (As), cadmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), mercurio (Hg), manganeso (Mn), molibdeno (Mo) y zinc (Zn) (Yin et al., 2008). La presencia de estos elementos en las partículas generadas durante la combustión puede tener un impacto significativo en la eficiencia y el rendimiento energético de los hornos y calderas.

2.1.6 Impacto de las cenizas en la combustión

Uno de los principales problemas asociados a las cenizas es la corrosión que pueden generar en las superficies metálicas de los equipos de combustión. Esta corrosión se debe principalmente a la interacción entre los componentes gaseosos, como el gas cloro (Cl_2) o cloruros alcalinos (NaCl y KCl), y las superficies metálicas a altas temperaturas (Garrido, 2015). La temperatura juega un papel crucial en este proceso, ya que favorece las reacciones químicas que conducen a la formación de compuestos corrosivos.

Elementos como el Na y el K son ampliamente estudiados debido a su participación en la formación de escorias, depósitos y corrosión. Miles P.E. et al. (1995) señala que, para referirse a compuestos de Na y K generalmente expresados como óxidos, se emplea el término "álcali". La principal característica de los álcalis es la tendencia a formar mezclas eutécticas, es decir, mezclas de dos o más componentes que presentan un punto de fusión inferior al de cualquiera de sus componentes individuales.

Yin et al. (2008) señalan que elementos como el calcio (Ca) y el magnesio (Mg) suelen aumentar el punto de fusión de las cenizas. No obstante, el potasio lo disminuye, lo que podría provocar obstrucciones en el flujo de los gases de combustión, así como depósitos en las parrillas y en los lechos fluidizados de hornos y calderas.

2.1.7 Comportamiento de las cenizas durante la combustión

Durante la combustión, los elementos inorgánicos presente en las cenizas sufre una serie de transformaciones físicas y químicas simultáneas, en donde se forman partículas mediante mecanismos como segregación, vaporización, precipitación, nucleación y coalescencia principalmente, con un espectro variado en cuanto al tamaño, forma y composición (Melissari, 2012). Parte de estos elementos pueden liberarse y formar partículas (aerosoles y cenizas volantes), mientras que la parte restante conforma las cenizas de fondo como lo indica Yin et al. (2008) (ver figura 4).

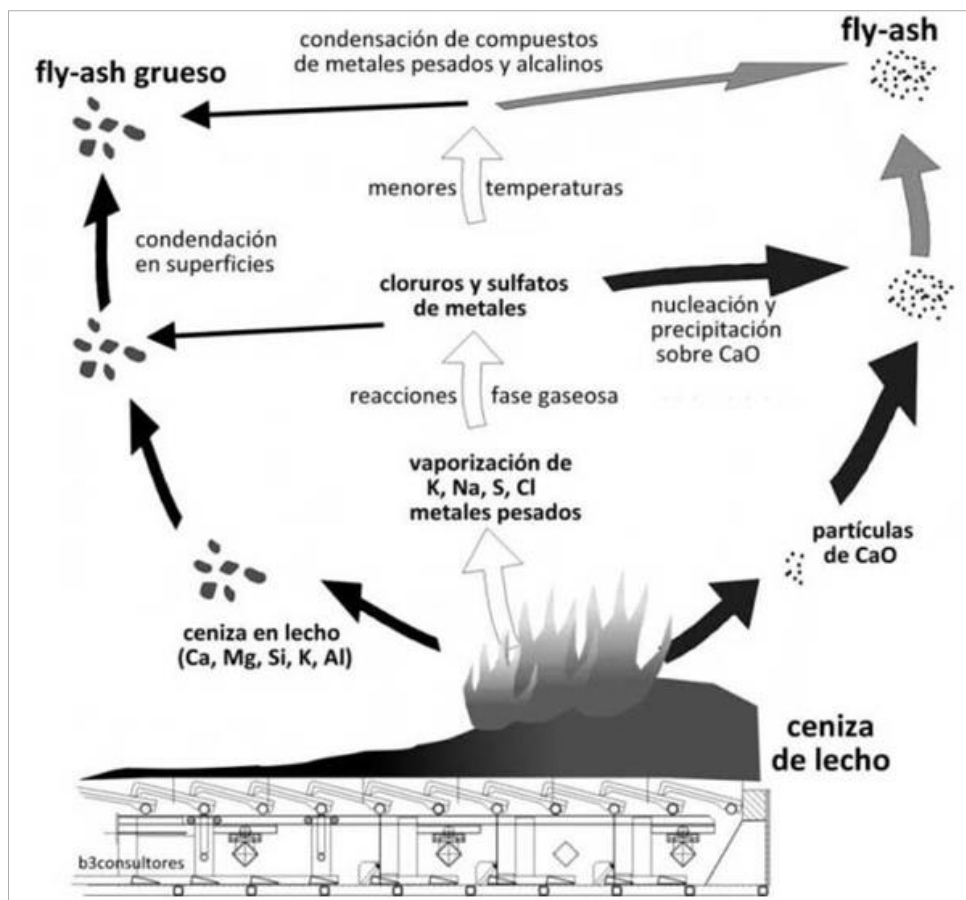


Figura 4. Formación de cenizas

(*) Tomado de (Golato, 2021)

Aranda (2017) señala que el seguimiento realizado por Cenicaña a las calderas de los ingenios azucareros del Valle del Cauca reveló que el 22% del total de pérdidas presentadas en el proceso de generación de vapor se producen en la combustión. Una de las principales causas es la acción de las cenizas formadas durante este proceso. Estas cenizas se depositan en las paredes de hornos y calderas, en los tubos de sobrecalentadores o en los intercambiadores de calor, lo que reduce la transferencia térmica y también puede provocar corrosión (Yin et al., 2008), como se observa en la figura 5.

Además de la formación de depósitos y corrosión, también se asocian otros fenómenos como la sinterización, la emisión de partículas y gases contaminantes. Estos fenómenos ocasionan daños en los equipos, lo que a su vez provoca una disminución en la eficiencia energética, generan un aumento en los costos de mantenimiento y la necesidad de realizar cortes en la producción para reparaciones (Garrido, 2015).

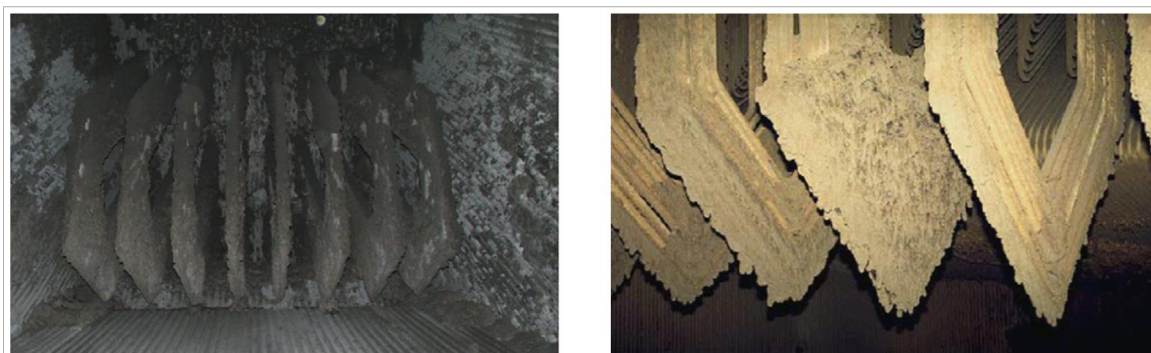


Figura 5. Depósitos en sobrecalentadores
(*) Adaptado de (Yin et al., 2008)

Teniendo en cuenta estos inconvenientes y desafíos, es útil que el RAC sea sometido a un proceso de pretratamiento para mejorar sus características e incrementar su aprovechamiento en el proceso de conversión térmico. Como se mencionó anteriormente, se han planteado varios procesos, entre los cuales se encuentra la torrefacción.

2.1.8 Torrefacción

Basu (2013) describe la torrefacción como un proceso donde la biomasa se calienta lentamente a un rango de temperatura específico en atmósfera inerte o con oxígeno reducido durante un tiempo determinado, produciendo la degradación de la hemicelulosa y maximizando el rendimiento másico y energético. La torrefacción también induce transformaciones en las

características de la biomasa, incluyendo su contenido de humedad, ceniza, carbono fijo y compuestos volátiles, así como su hidrofobicidad, triturbilidad y densidad.

En la literatura se hace referencia a dos modalidades de torrefacción: torrefacción seca y torrefacción húmeda (carbonización hidrotérmica). Los dos procesos ofrecen una oportunidad para mejorar las propiedades de la biomasa. Por una parte, la torrefacción seca es un proceso de pirólisis que ocurre en un rango de temperaturas de 200 a 300 °C en un sistema de atmósfera inerte y a presión atmosférica para producir un biocombustible sólido conocido como carbón vegetal (Jerez & Marulanda, 2023). Por otra parte, aunque la torrefacción húmeda se lleva a cabo en el mismo rango de temperatura, esta técnica emplea un medio acuoso, el cual debe ser llevado a altas presiones para mantenerlo en estado líquido. El objetivo de este proceso es evitar la pérdida de energía debido al calor latente de vaporización del agua y obtener un biocombustible sólido denominado hidrocarbonizado (Lozano-Castañeda & Sogamoso-Poveda, 2022).

En la torrefacción húmeda, el agua en condiciones subcríticas actúa como un disolvente no polar, mejorando la solubilidad de los compuestos y permitiendo que interactúen entre sí (Portilla-Amaguaña et al., 2024). Además, funciona como reactivo y catalizador o precursor del catalizador, debido al papel que desempeña durante las reacciones químicas y al aumento de la velocidad de conversión a causa de la transferencia de calor (Kruse & Dahmen, 2015).

Durante la torrefacción húmeda se generan dos corrientes como subproductos: la primera, una corriente gaseosa compuesta principalmente por dióxido de carbono (CO_2) y, en menor medida, por hidrógeno (H_2) y metano (CH_4) como lo indica Sarmiento (2022); mientras que la segunda corresponde a una solución acuosa que se denominará en adelante lixiviado. En el lixiviado se encuentra disuelta alrededor del 10% de la masa inicial de la biomasa en forma de ácidos carboxílicos, compuestos fenólicos, monosacáridos y furfurales (Arteaga-Pérez et al., 2015).

2.2 MARCO DE ANTECEDENTES

En la tabla 2 se presenta la bibliografía consultada en orden de publicación para el marco de antecedentes.

Tabla 2. Marco de antecedentes

Autores	Tema	Resumen
Miles P.E. et al. (1995)	Investigación preliminar de extensión y naturaleza de los depósitos alcalinos encontrados en centrales eléctricas de biomasa.	Pruebas de combustión en el laboratorio y a gran escala para estudiar la naturaleza y aparición de depósitos.
Yin et al. (2008)	Cocción en parrilla de biomasa.	Elementos clave en la combustión y mecanismo de combustión.
Melissari (2012)	Comportamiento de cenizas y su impacto en sistemas de combustión.	Química de transformaciones de las cenizas a alta temperatura y su efecto sobre las instalaciones.
Reza et al. (2013)	Carbonización hidrotermal: destino de los inorgánicos.	Eliminación de compuestos inorgánicos mediante torrefacción hidrotérmica.
Basu (2013)	Gasificación, pirólisis y torrefacción de biomasa: teoría y diseño práctico.	Descripción general de la teoría y la práctica de transformaciones termoquímicas, así como procedimientos de diseño paso a paso.
Vassilev et al. (2013)	Transformaciones fase-mineral de la materia orgánica e inorgánica durante la combustión de biomasa.	Demostración de la composición de fases de las cenizas de biomasa como sistema poli componente, heterogéneo y variable.
Carrillo et al. (2014)	Lavado de biomasa con agua para mejorar su calidad en la combustión.	Disminución del contenido de álcali total a niveles aceptables para la combustión.
Garrido (2015)	Comparación del ensuciamiento y de la ceniza de parrilla.	Análisis del comportamiento elemental mediante XRF y SEM-EDS.
Ndibe et al. (2015)	Características de los depósitos formados durante la co-combustión de biomasa torrefactada en un horno de carbón.	Mezclas adecuadas de combustible permite mejorar los problemas operativos relacionados con las cenizas y la escoria.
Nizamuddin et al. (2016)	Caracterización química, dieléctrica y estructural de la cascara de palma carbonizada hidrotérmicamente.	Condiciones óptimas para maximizar el rendimiento de hidrocarbón de cascara de palma obtenido a través de la carbonización hidrotérmica.

Simonc et al. (2020)	Impacto de la torrefacción en las propiedades de la biomasa en función de la temperatura y el tiempo de operación.	Evaluación de tres materiales para determinar la influencia de la temperatura y el tiempo en la operación de torrefacción.
Golato (2021)	Variación de la temperatura de fusión de cenizas en calderas de biomasa.	Sensibilidad de los elementos que componen las cenizas a la fusibilidad.
Yan et al. (2021)	Transformación mineral durante la co-combustión.	Comportamiento de transformación de minerales y la distribución de los elementos principales en la combustión.
Sarmiento (2022)	Reactividad a la combustión de rac carbonizados hidrotérmicamente.	Estudio de diferentes hidrocarbonizados por medio de una balanza termogravimétrica.
Li et al. (2022)	Aditivos sobre la torrefacción y emisiones de partículas procedentes.	Torrefacción de biomasa con aditivo y sus efectos sobre las propiedades del combustible.
Jerez & Marulanda (2023)	Carbonización hidrotérmica de RAC.	Caracterización de hidrocarbonizados y obtención de rendimientos máxicos de 106,75 % y energéticos de 108,13%.
Han et al. (2023b)	Efectos de la torrefacción sobre las cenizas durante la combustión.	Torrefacción de biomasa en un lecho e inhibición de formación de incrustaciones internas.
Portilla-Amaguaña et al. (2024)	Temperatura y la relación agua/RAC sobre el rendimiento de máxico y energético.	Aumento en el HHV del hidrocarbón de 69,9%. Establecimiento de un valor óptimo para propiedades del hidrocarbonizado.

El análisis del comportamiento de los elementos mayores durante la combustión en la bibliografía consultada revela un consenso entre los autores sobre la importancia del proceso de carbonización como pretratamiento térmico para mejorar las características del RAC.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 PREPARACIÓN DEL RAC

El RAC original utilizado para la fase experimental corresponde al RAC de caña de azúcar de la variedad CC01-1940, almacenado en el laboratorio de Ciencia y Tecnología del Carbón de la Escuela de Ingeniería Química en la Universidad del Valle, que se obtuvo en inmediaciones del corregimiento Bolo San Isidro del municipio de Palma-Valle del Cauca, Colombia.

Para la molienda de la biomasa se utilizó el molino picador/Triturador forrajero TRF 30 (figura 6) de la planta piloto (Edificio E29) en la Escuela de Ingeniería Química, en el cual se utilizaron dos tipos de cribas con el fin de reducir el tamaño de partícula. Con ayuda de un Tamiz vibratorio (RoTap, figura 7), y por medio de una torre de tamices de acero inoxidable Standard, se agitó por tandas durante 15 minutos el RAC molido obteniéndose una muestra pasante malla #35 - retenido malla #60, con un diámetro de partícula entre 250 y 500 μm . Esta muestra se rotuló como RAC y se almacenó para ensayos posteriores.



Figura 6. Molienda del RAC



Figura 7. Tamizaje del RAC molido

3.2 CARBONIZACIÓN HIDROTÉRMICA DEL RAC (HTC)

La carbonización hidrotérmica del RAC se realizó teniendo en cuenta las mejores condiciones de operación de temperatura (300 °C) y relación másica agua/RAC (5), obtenidas en el marco del macroproyecto del cual hace parte este trabajo de grado (Portilla Amaguaña, 2021).

En esta etapa, se inició pesando 15 g de RAC en una balanza Ohaus-Scout y midiendo 75 mL de agua destilada con una probeta, obteniendo una relación másica de 5/1. La mezcla se introdujo en el Reactor Parr de Presión HP/HT modelo 4575 (figura 8), con capacidad de 500 mL, el cual cuenta con un sistema de agitación interna y un controlador 4848 Parr que incorpora programación PID con autoajuste para el control de la temperatura. Este reactor se encuentra en el Laboratorio de Ciencia y Tecnología del Carbón de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad del Valle. Seguidamente, se encendió la bomba de agua de refrigeración en conjunto con el reactor hasta alcanzar una temperatura de 300 °C y una presión autógena de 8 MPa. Esta temperatura se mantuvo durante 30 minutos y pasado ese tiempo se apagó el reactor mientras la bomba de refrigeración continuaba en funcionamiento para agilizar el enfriamiento y posterior desmonte del equipo.



Figura 8. Reactor Parr para la carbonización hidrotérmica

El hidrocarbonizado obtenido se filtró al vacío, retirando así la mayor cantidad del lixiviado generado en la reacción. Seguidamente, la muestra de hidrocarbonizado se introdujo en un horno de secado a una temperatura de 105 °C durante 24 horas, después se rotuló y almacenó como H-300-5.

3.3 COMBUSTIÓN DEL HIDROCARBONIZADO

El proceso de combustión se realizó bajo la metodología descrita por la norma de la Organización Internacional de Normalización (2015). Biocombustibles sólidos - Determinación del contenido de cenizas (ISO 18122:2015). Ginebra, Suiza: ISO, donde se pesó aproximadamente 1 g de muestra. Después, se ingresó en crisoles cerámicos para luego introducirlos en un horno mufla (figura 9), donde se elevó la temperatura hasta 250 °C a una tasa de calentamiento de 5 °C/min. Llegado a este punto se mantuvo esta temperatura por 60 minutos y posteriormente se elevó la temperatura hasta 550 °C a 10 °C/min; estas condiciones se mantuvieron por aproximadamente 120 minutos.

Aunque, visualmente las muestras de cenizas obtenidas presentaron un color uniforme y sin presencia de hollín, se decidió ingresar las muestras dentro del horno a 550 °C durante 30 minutos más como lo indica la norma, para asegurar que hubiese ocurrido combustión completa. Después, se retiraron los crisoles del horno, se dejaron enfriar por 10 minutos y seguidamente se introdujeron a un desecador por 15 minutos. Finalmente, la muestra se rotuló como Cenizas-300-5, se pesó y se almacenó.



Figura 9. Mufla para la combustión de muestras

Como último paso de la etapa experimental, las muestras de RAC, H-300-5 y Cenizas-300-5 fueron enviadas al Servicio Geológico Colombiano (SGC) en Cali, donde se caracterizaron mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX) utilizando un equipo portátil configurado en modo minería, adecuado para determinar la composición elemental de las muestras.

La técnica FRX consiste en la excitación de los átomos de las muestras mediante un rayo X primario, que expulsa un electrón de una capa interna, creando una vacante que es ocupada por un electrón de una capa externa. Este proceso libera radiación fluorescente, característica de cada elemento, lo que permite su identificación. Además, la intensidad de esta radiación se usa para cuantificar la concentración de los elementos presentes en la muestra (Moreno, 2019).

3.4 RECOLECCIÓN Y ANÁLISIS DE INFORMACIÓN

Las muestras de hidrocarbonizados H-200-5, H-200-10 y H-300-10, y los valores de los rendimientos másicos experimentales fueron obtenidas en el marco de la investigación de Portilla Amaguaña (2021). Las muestras fueron elaboradas al implementar un diseño experimental factorial compuesto central con triple repetición del punto central a diferentes condiciones de operación, donde se analizó las variables temperatura de reacción y la relación másica agua/RAC. Posteriormente, a estas muestras también se les realizó el análisis de Fluorescencia de Rayos X, para determinar la composición de elementos mayores en las muestras hidrocarbonizadas.

En la tabla 3 se presenta la cantidad de hidrocarbonizado obtenido a partir del RAC original (rendimiento másico experimental, MY_{exp}). Este valor indica la fracción de la masa inicial que se mantiene en el material carbonoso.

Tabla 3. Rendimientos másicos experimentales de los hidrocarbonizados

Muestra	MY_{exp}, p/p, %
H-200-5	64.3
H-200-10	60.8
H-300-5	54.2
H-300-10	45.1

La codificación adoptada en el proyecto para identificar las muestras de hidrocarbonizados obtenidas a las diferentes condiciones de operación es la siguiente: H - Temperatura de operación (°C) - Relación másica agua/RAC.

3.5 BALANCES MÁSCOS Y ELEMENTALES EN LA CARBONIZACIÓN HIDROTÉRMICA

Los balances másicos de los flujos y de los elementos en cada flujo en esta etapa del proceso se realizaron inicialmente, teniendo en cuenta el diagrama del proceso HTC que se presenta en la figura 10.

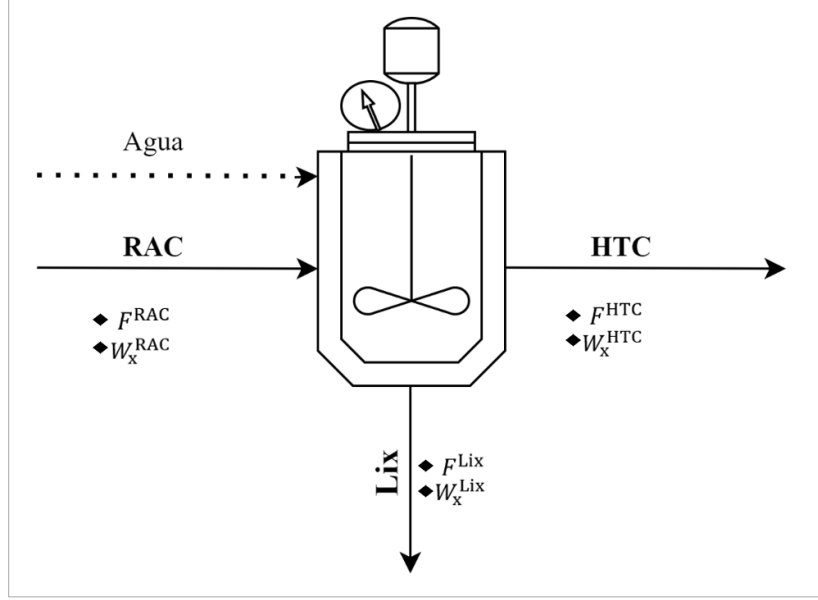


Figura 10. Diagrama de flujo del proceso HTC

Para determinar la masa total en los flujos del proceso, se utilizó una base de cálculo en la entrada al proceso de 100 g de RAC. Para calcular la masa del flujo HTC (rendimiento másico en base seca de los hidrocarbonizados - MY_{bs}), se implementó la Ec. 1, mientras que la masa del flujo de lixiviado (Lix) se calculó por diferencia como lo indican Çengel & Boles (2014).

$$MY_{bs} = \frac{1 - M_{HTC}}{1 - M_{RAC}} * MY_{exp} \quad (1)$$

En la Ec. 1, MY_{exp} corresponde al rendimiento másico experimental, mientras que, M_{HTC} y M_{RAC} representan la fracción de la humedad de los hidrocarbonizados y del RAC original respectivamente.

Para el cálculo de la masa de cada elemento (W_x^{RAC}) en el flujo de RAC y (W_x^{HTC}) en el flujo de HTC, se utilizaron las Ec. 2 y 3, donde F^{RAC} y F^{HTC} corresponden a la masa total del flujo de RAC y HTC respectivamente, y (x) , % p/p corresponde a la concentración del elemento en su respectiva muestra, cuyos resultados se obtuvieron mediante los análisis de Fluorescencia de Rayos X. En el caso del flujo de lixiviados, la masa de cada elemento se obtuvo por diferencia, tal como se muestra en la Ec. 4.

$$W_x^{RAC} = F^{RAC} * \frac{(x), \% p/p}{100} \quad (2)$$

$$W_x^{HTC} = F^{HTC} * \frac{(x), \% p/p}{100} \quad (3)$$

$$W_x^{Lix} = W_x^{RAC} - W_x^{HTC} \quad (4)$$

3.6 BALANCES MÁSCOS Y ELEMENTALES EN LA COMBUSTIÓN

El balance másico de los flujos y de los elementos en cada flujo se realizó durante la combustión teniendo en cuenta el diagrama de flujo presentado en la figura 11. Esta etapa se realizó únicamente con el hidrocarbonizado que presentó las mejores características energéticas (H-300-5).

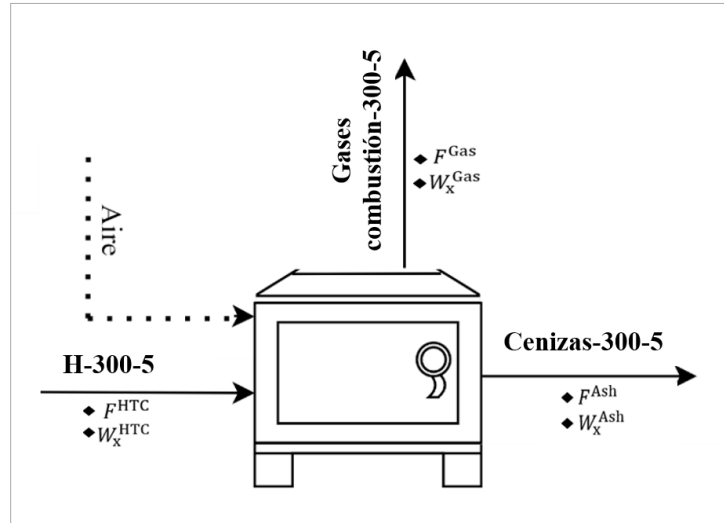


Figura 11. Diagrama de flujo de la combustión del hidrocarbonizado

La masa de hidrocarbonizado (F^{HTC}) en el flujo que ingresa al proceso de combustión corresponde al rendimiento másico en base seca MY_{bs} (58.5 g). Por otro lado, la masa en el flujo Cenizas-300-5, se obtuvo mediante la Ec. 5, donde F^{Ash} representa la masa de cenizas y $\% Cenizas_{bs}$ corresponde al contenido de cenizas en base seca (45.6%), determinado

según la norma ISO 18122:2015. La masa de los gases de combustión (F^{Gas}) se calculó por diferencia según la Ec. 6.

$$F^{\text{Ash}} = F^{\text{HTC}} * \frac{\% \text{ Cenizas}_{bs}}{100} \quad (5)$$

$$F^{\text{Gas}} = F^{\text{HTC}} - F^{\text{Ash}} \quad (6)$$

Para el cálculo de la masa de cada elemento en el flujo Cenizas-300-5 (W_x^{Ash}), se utilizó la Ec. 7, donde se empleó la masa total en el flujo de cenizas (F^{Ash}) y (x) *en cenizas, % p/p*, la concentración de cada elemento en las cenizas obtenida mediante el análisis de Fluorescencia de Rayos X (Cenizas-300-5). Adicionalmente, en el flujo de Gases, la masa de cada elemento también se obtuvo por diferencia, según la Ec. 8.

$$W_x^{\text{Ash}} = F^{\text{Ash}} * \frac{(x) \text{ en cenizas, \% p/p}}{100} \quad (7)$$

$$W_x^{\text{Gas}} = W_x^{\text{HTC}} - W_x^{\text{Ash}} \quad (8)$$

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 OBTENCIÓN DE MUESTRAS

Las figuras 12, 13 y 14 presentan las muestras obtenidas en cada etapa del proceso experimental partiendo de la preparación del RAC. Se aprecian principalmente cambios en el color y la estructura durante el proceso de carbonización hidrotérmica y combustión.



Figura 12. RAC original molido y tamizado



Figura 13. Hidrocarbonizado H-300-5 obtenido en la HTC



Figura 14. Cenizas obtenidas en la combustión de H-300-5

En la figura 12 se presentan muestras de RAC preparado con un diámetro de partícula entre 250 y 500 μm . Diferentes estudios han mostrado que este tamaño de partícula presenta buen comportamiento con respecto a las máquinas de compactación. Además, este parámetro podría afectar directamente el rendimiento másico de la carbonización hidrotérmica.

La figura 13 presenta muestras del hidrocarbonizado obtenido a 300 °C y relación másica de 5. Basu (2013) indica que durante la carbonización se liberan compuestos aromáticos, lo cuales son responsables del característico olor a tostado, mientras que se generan cambios significativos en la textura de la biomasa, volviéndola más rígida y quebradiza. Estas propiedades facilitan la compactación del hidrocarbonizado en briquetas, lo que mejora su manejabilidad y reduce los costos de transporte. En la figura 14 se presentan muestras de las cenizas obtenidas en la combustión, en las cuales se eliminó la materia orgánica.

4.2 ANÁLISIS DE RAC ORIGINAL E HIDROCARBONIZADOS

La tabla 4 presenta el análisis próximo y poder calorífico superior (HHV) del RAC original, así como de los hidrocarbonizados obtenidos a las diferentes condiciones de operación.

Tabla 4. Análisis próximo y HHV, base seca, bs

Muestra	Humedad, p/p, %	Materia volátil, p/p, %	Ceniza, p/p, %	Carbono fijo, p/p, %	HHV, MJ/kg
RAC original	8.5	59.7	33.2	7.10	12.6
H-200-5	5.0	59.8	32.0	8.20	15.4
H-200-10	5.9	68.8	22.4	8.80	15.3
H-300-5	1.2	23.7	62.8	13.5	16.2
H-300-10	1.4	29.2	50.2	20.6	14.3

(*) Tomado de (Portilla-Amaguaña et al., 2024)

Al comparar los resultados del análisis próximo de los hidrocarbonizados con respecto al RAC original se encontró que las muestras hidrocarbonizados presentaron una disminución de la humedad residual llegando a valores entre 1.2-5.9% en peso. También, la materia volátil se mantiene similar a la presentada por la muestra de RAC original a 200 °C (59.8-68.8%), pero disminuye notablemente a 300 °C (23.7-29.2%). Por el contrario, el contenido de ceniza aumentó desde 33.2% en la muestra de RAC hasta un valor máximo 62.8% en las muestras hidrocarbonizadas, así como ocurrió un incremento del carbono fijo desde 7.1% en el RAC

a 8.2-20.6% en las muestras hidrocarbonizadas. Como consecuencia del incremento del carbono fijo, el poder calorífico superior (HHV) aumentó desde 12.6 MJ/kg en la muestra de RAC a 14.3-16.2 MJ/kg en las muestras hidrocarbonizadas.

En relación con el efecto de la temperatura de carbonización hidrotérmica se encontró que, para una relación agua/biomasa constante, existe una tendencia de que, al aumentar la temperatura de 200 a 300 °C, el carbono fijo y el poder calorífico superior aumentan, mientras que la materia volátil disminuye. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por Ndibe et al. (2015) & Han et al. (2023a). Se destaca que los hidrocarbonizados presentan valores de HHV iguales a los presentados por los carbones bituminosos (Nizamuddin et al., 2016).

Por otro lado, la relación agua/RAC mostró tener algún efecto sobre el análisis próximo de los hidrocarbonizados. Se encontró que al aumentar la relación agua/RAC de 5 a 10, a una temperatura constante, existió la tendencia de que el carbono fijo aumentó en las dos temperaturas, la materia volátil aumentó a 200 °C, pero disminuyó a 300 °C, mientras que el poder calorífico superior (HHV) disminuyó ligeramente en las dos temperaturas. Los valores de HHV obtenidos después del proceso de carbonización hidrotérmica son similares a los reportados por Reza et al. (2013), el cual utilizó biomásas como rastrojos de maíz y cáscaras de arroz, entre otras, para este proceso.

4.3 RENDIMIENTO MÁSIKO Y DENSIDAD ENERGÉTICA DE LOS HIDROCARBONIZADOS

La tabla 5 muestra los rendimientos másicos en base seca (bs) y la densidad energética de los hidrocarbonizados (bs).

Tabla 5. Rendimientos másicos y densidad energética de los hidrocarbonizados

Muestra	Rendimiento másico, p/p, %	Densidad energética, MJ/kg
RAC	100	-
H-200-5	66.7	1.20
H-200-10	62.5	1.05
H-300-5	58.5	2.31
H-300-10	48.6	1.52

(*) Tomado de (Portilla-Amaguaña et al., 2024)

Tal como se observa en la tabla 5, se encontró que tanto el aumento de temperatura como de la relación agua/RAC conllevan a una disminución del rendimiento másico de los hidrocarbonizados. El efecto fue más pronunciado a 300 °C y con una mayor relación agua/RAC.

Al comparar estos resultados con otras biomásas, los rendimientos obtenidos fueron relativamente bajos. Por ejemplo, para la carbonización hidrotérmica de residuos como la cascarilla de arroz a 210 °C, se han reportado rendimientos másicos de 90% (Cedeño-Cedeño, 2016). Mientras que, en hidrocarbonizados de pino loblolly obtenidos entre 200 y 260 °C, los rendimientos másicos variaron entre 61-88% (Reza et al., 2014). Esto indica que el RAC tiene una mayor susceptibilidad a la degradación térmica durante la hidrocarbonización en comparación con otras biomásas lignocelulósicas como la cascarilla de arroz y el pino. Factores como su composición química y estructura pueden influir en estos menores rendimientos.

Con relación a la densidad energética, se encontró que el mayor valor fue 2.31 MJ/kg, correspondiente a la muestra H-300-5, mientras que el menor valor fue 1.05 MJ/kg, correspondiente a la muestra H-200-10. Estos resultados son consecuencia de los valores del poder combustible de los hidrocarbonizados.

4.4 ANÁLISIS FRX DE RAC ORIGINAL E HIDROCARBONIZADOS

La tabla 6 presenta los resultados de la composición elemental de las muestras de RAC y de los hidrocarbonizados obtenidos a diferentes condiciones de operación.

Tabla 6. Composición elemental en RAC original e hidrocarbonizados

Muestra	Fe, p/p, %	Si, p/p, %	S, p/p, %	Ca, p/p, %	K, p/p, %	Cl, p/p, %	Mn, p/p, %
RAC	3.97	11.04	1.13	2.95	1.32	0.27	0.02
H-200-5	3.52	12.88	0.15	1.65	0.45	0.01	0.02
H-200-10	2.50	13.11	0.36	1.36	0.39	0.02	0.01
H-300-5	5.10	18.61	0.23	1.95	0.82	0.00	0.03
H-300-10	4.11	15.74	0.28	1.46	0.54	0.01	0.02

Como se observa en la tabla 6, la temperatura y la relación agua/RAC tienen un efecto significativo sobre la composición elemental de las muestras de hidrocarbonizados, con variaciones en la concentración de los elementos metálicos y no metálicos. Se encontró que los elementos Fe, Si y Ca presentan las mayores concentraciones en el RAC e hidrocarbonizados, mientras que los elementos Cl y Mn las menores.

De los datos reportados en la tabla 6 se encontró que, al incrementarse la temperatura, a una relación agua/RAC constante, la concentración de los elementos Fe, Si, Ca, K y Mn tiene la tendencia a incrementarse. Se observó también que al mantenerse la temperatura constante e incrementarse la relación agua/RAC, ocurrió una tendencia a decrecer la concentración de los elementos Fe, Ca, K y Mn. La diferencia en los resultados anteriores se debe a la naturaleza metálica y no metálica de los elementos, así como a su capacidad de lixivarse durante los hidrotratamientos (Han et al., 2023a).

4.5 BALANCES MÁSCOS ELEMENTALES EN LA CARBONIZACIÓN HIDROTÉRMICA

La tabla 7 muestra los balances máscos de los elementos en las muestras de RAC Original, hidrocarbonizados y lixiviados. Estos resultados se obtienen al implementar las Ec. 2, 3 y 4 de la sección 3.5 y partiendo de una base de cálculo de 100 g de RAC.

Tabla 7. Balances máscos elementales en la carbonización hidrotérmica

Muestras	Fe, g	Si , g	S, g	Ca, g	K, g	Cl, g	Mn, g
RAC original	3.97	11.04	1.13	2.95	1.32	0.27	0.02
H-200-5	2.35	8.59	0.10	1.10	0.30	0.01	0.01
Lixiviado 200-5 (*)	1.62	2.45	1.03	1.85	1.02	0.26	0.01
H-200-10	1.56	8.19	0.23	0.85	0.24	0.01	0.01
Lixiviado 200-10 (*)	2.41	2.85	0.91	2.10	1.08	0.26	0.01
H-300-5	2.98	10.89	0.13	1.14	0.48	0.00	0.02
Lixiviado 300-5 (*)	0.99	0.15	1.00	1.81	0.84	0.27	0.00
H-300-10	2.00	7.65	0.14	0.71	0.26	0.00	0.01
Lixiviado 300-10 (*)	1.97	3.39	0.99	2.24	1.06	0.27	0.01

(*) Por diferencia

Tal como se observa en la tabla 7, dadas las condiciones de temperatura y relación agua/RAC, se presentó una partición de elementos de acuerdo con su naturaleza metálica y no metálica. En el caso de los elementos metálicos (Fe, Ca, Mn) tienden a concentrarse en el lixiviado a medida que aumenta la temperatura y la relación agua/RAC, mientras que disminuyen su concentración en el hidrocarbonizado. Sin embargo, los elementos no metálicos (Si, S, K, Cl) presentan un comportamiento más variable, con algunos aumentando su concentración en el lixiviado (Si, S, K) y otros manteniéndose más constantes (Cl).

Por lo anterior, el agrupamiento de los elementos en metálicos y no metálicos permite identificar patrones de comportamiento más claros durante el proceso de carbonización hidrotérmica de la biomasa.

4.5 REDUCCIÓN DE ELEMENTOS EN LA CARBONIZACIÓN HIDROTÉRMICA

El porcentaje de reducción elemental (Re) en el proceso de carbonización hidrotérmica se calculó mediante la Ec. 9, utilizando los balances de materia elemental presentados en la tabla 7.

$$Re, \% = \frac{W_x^{RAC} - W_x^{HTC}}{W_x^{RAC}} * 100 \quad (9)$$

Como lo muestra la Ec. 9, la reducción elemental indica que una gran parte de los elementos se está particionando hacia la fase líquida (lixiviado) durante el proceso de carbonización hidrotérmica. Por el contrario, bajos porcentajes de reducción elemental implican que los elementos se están reteniendo en mayor proporción en el sólido, es decir, se están concentrando en el material carbonoso producido.

En la figura 15 se muestran los porcentajes de reducción elemental en función del hidrocarbonizado obtenido a las temperaturas de 200 y 300 °C y relaciones másicas agua/RAC de 5 y 10.

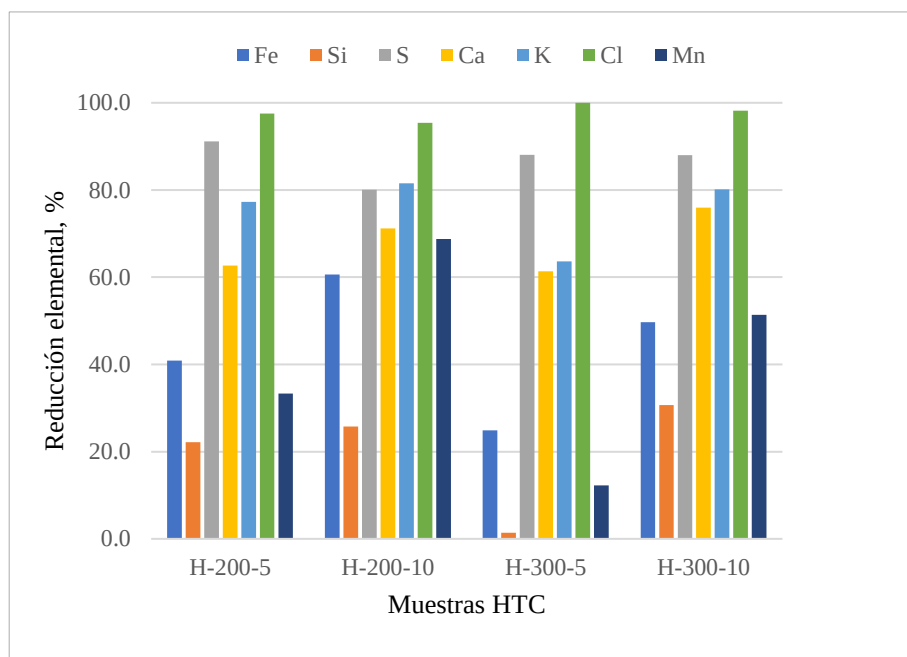


Figura 15. Reducción de elementos durante el proceso de carbonización hidrotérmica

Se encontró que los elementos no metálicos como el azufre (S), el cloro (Cl) y el potasio (K) se concentran en el lixiviado a medida que aumenta la temperatura. Tal como se observa en la figura 15, el azufre tiene una mayor reducción (88.0-88.1%) a 300 °C en comparación con 200 °C (80.1-91.1%), mientras que el cloro tiene una reducción del 100% a 300 °C. Por otro lado, el potasio presenta una mayor reducción a 200 °C (77.3-81.5%) que a 300 °C (63.7-80.1%). Estos datos sugieren que el aumento de temperatura favorece la concentración de estos elementos no metálicos en el lixiviado.

La baja concentración de los elementos cloro (Cl) y potasio (K) en los hidrocarbonizados obtenidos es de especial importancia desde el punto de vista ambiental y operacional. La reducción del contenido de Cl en el sólido carbonizado disminuye la formación de ácido clorhídrico (HCl) durante la combustión, lo cual es beneficioso para evitar problemas de corrosión en los equipos y emisiones ácidas a la atmósfera (Pedreros-Borraez, 2019). Además, la menor concentración de K en el hidrocarbonizado favorece un mayor punto de fusión de las cenizas, reduciendo problemas de sinterización y aglomeración en los sistemas de combustión, lo que mejora la eficiencia y la operación (Sánchez-Sánchez, 2022). Por lo tanto, la carbonización hidrotérmica permite obtener un combustible sólido con características mejoradas en cuanto a la reducción de elementos indeseables, lo cual es

relevante para su utilización en aplicaciones energéticas de manera más limpia y eficiente como lo indican Shafei (2021) & Pinto-Altamiranda et al. (2022).

Por otro lado, los elementos metálicos como el hierro (Fe), el silicio (Si), el calcio (Ca) y el manganeso (Mn) se concentran en los hidrocarbonizados a medida que aumenta la temperatura. El hierro tiene una menor reducción a 300 °C (24.8-49.7%) que a 200 °C (40.9-60.6%), mientras que el silicio presenta una menor reducción a 300 °C (1.4-30.7%) que a 200 °C (22.2-25.8%). Además, el calcio tiene una menor reducción a 300 °C (61.3-75.9%) que a 200 °C (62.7-71.2%), y el manganeso presenta una menor reducción a 300 °C (12.2-51.4%) que a 200 °C (33.3-68.7%).

La presencia de elementos metálicos como el hierro (Fe), el silicio (Si), el calcio (Ca) y el manganeso (Mn) en los hidrocarbonizados puede generar problemas de *fouling* y *slagging* durante su utilización. El *fouling*, o ensuciamiento, se produce por la acumulación de depósitos en las superficies de intercambio de calor, lo que reduce la eficiencia de los equipos. Esto se debe a que estos elementos metálicos pueden formar compuestos de baja fusión que se adhieren a las superficies (Basu, 2018). Por otro lado, el *slagging* se refiere a la formación de escorias fundidas que pueden obstruir los conductos y generar problemas operacionales. Estos elementos metálicos pueden reaccionar entre sí o con otros compuestos presentes, dando lugar a la formación de estos depósitos fundidos. Estos problemas de *fouling* y *slagging* pueden afectar negativamente el rendimiento y la vida útil de los equipos que utilizan los hidrocarbonizados (Jenkins et al., 1998).

4.6 BALANCES ELEMENTALES EN LA COMBUSTIÓN DEL HIDROCARBONIZADO H-300-5

En este estudio, se seleccionó el hidrocarbonizado H-300-5 para realizar los balances de masa elemental en la combustión. La selección se realizó sobre la base de que este hidrocarbonizado presentó la mayor densidad energética con un valor de 2.31, así como el mayor valor de HHV que fue de 16.2 MJ/kg. Al combustionar 58.5 g de este hidrocarbonizado, se generó un 46.5% en peso de cenizas, de acuerdo con la norma ISO 18122:2015. A partir de esta información, a través de la Ec. 5, se determinó que la masa de cenizas resultante fue de 26.7 g. Para completar el balance elemental de la combustión,

también es fundamental conocer la composición elemental de las cenizas, la cual fue determinada mediante análisis FRX y se presenta en la tabla 8.

Tabla 8. Composición elemental de cenizas de la combustión

Muestra	Fe, p/p, %	Si, p/p, %	S, p/p, %	Ca, p/p, %	K, p/p, %	Cl, p/p, %	Mn, p/p, %
Cenizas-300-5	2.58	37.91	0.28	2.08	0.48	0.00	0.03

Tal como se observa en la tabla 8, la composición elemental de las cenizas muestra que existe una alta presencia del silicio (Si) con un 37.91% en peso. El hierro (Fe) también tiene una presencia significativa con un 2.58% en peso, mientras que el calcio (Ca) y el potasio (K) se encuentran en concentraciones más bajas, con 2.08% y 0.48%. El azufre (S) y el manganeso (Mn) están presentes en proporciones menores, con 0.28% y 0.03% en peso. Cabe destacar que no se detectó la presencia de cloro (Cl) en esta muestra.

Sobre la base de la composición elemental en las cenizas presentado en la tabla 8, la masa de cenizas producidas (26.7 g) y la masa de elementos encontrada en el H-300-5 (ver tabla 7), el balance elemental durante el proceso de combustión se muestra en la tabla 9.

Tabla 9. Masa de elementos durante la combustión del H-300-5

Muestras	Fe, g	Si, g	S, g	Ca, g	K, g	Cl, g	Mn, g
H-300-5	2.98	10.89	0.13	1.14	0.48	0.00	0.02
Cenizas-300-5	0.69	10.12	0.07	0.56	0.13	0.00	0.01
Gases combustión 300-5 ^(*)	2.29	0.76	0.06	0.59	0.35	0.00	0.01

^(*) Por diferencia

Las masas de los elementos en las cenizas y en los gases de combustión se presentan en términos de composición másica en la figura 16.

Como se observa en la figura 16, las cenizas presentan una alta composición másica del silicio (Si), que representa el 87.4% de su composición. Esta alta concentración se atribuye a la naturaleza refractaria del Si, el cual posee una elevada temperatura de fusión. Este elemento en conjunto con el Ca y el Mg (metales alcalinotérreos), y algunos elementos que forman compuestos volátiles, como el K y el Na, son típicamente encontrados en las cenizas, tal como lo indican Yin et al. (2008) & Han et al. (2023a).

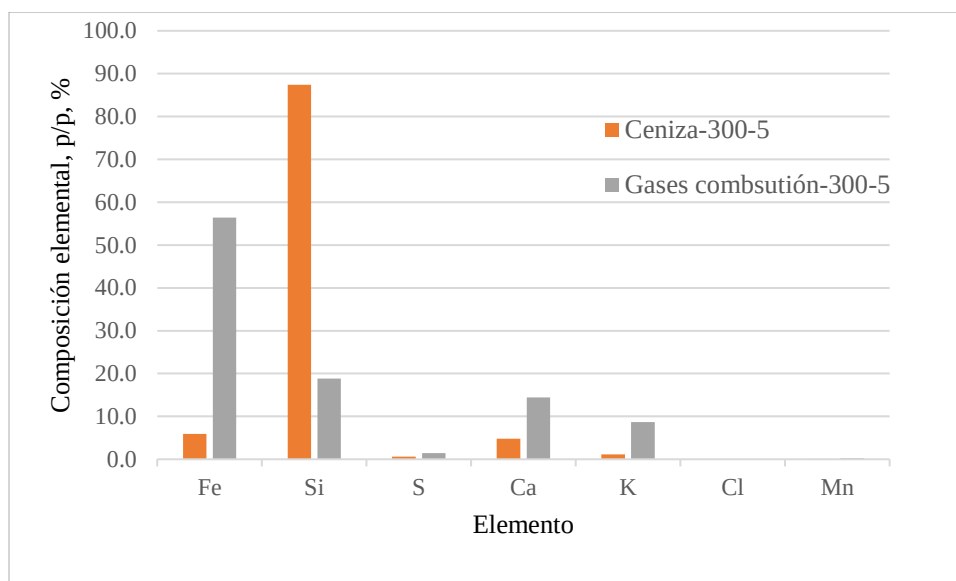


Figura 16. Composición másica de elementos en ceniza y gases de combustión

El hierro (Fe) y el calcio (Ca) presentes en las cenizas también muestran concentraciones significativas del 6.0% y 4.8% respectivamente. El potasio (K) y el azufre (S) tienen concentraciones más bajas del 1.1% y 0.6% respectivamente, mientras que, el cloro (Cl) y el manganeso (Mn) están presentes en cantidades trazas. Se ha encontrado que las sales de potasio, como sulfato de potasio (K_2SO_4), carbonato de potasio (K_2CO_3) y fosfato de potasio (K_3PO_4), tienen un papel importante en la fusión de las cenizas y la formación de depósitos. Reza et al. (2013) & Garrido (2015) afirman que estas sales, al combinarse con óxido de silicio (SiO_2) y óxido de calcio (CaO), forman eutécticos que tienen una gran influencia en la fusión de las cenizas. Estos eutécticos promueven la formación de silicatos e hidróxidos alcalinos, los cuales generan depósitos en las superficies de intercambio de calor por radiación (Kruse & Dahmen, 2015a).

Reza et al. (2013) encontró que el óxido de silicio (SiO_2) de las cenizas puede reaccionar con el K y el Na para formar silicatos alcalinos, los cuales se reblandecen a temperaturas inferiores a 700 °C y generan escorias. Sin embargo, Vassilev et al. (2013) señalaron que se pueden formar ciertos silicatos de K, K-Na, K-Ca y K-Mg, los cuales presentan puntos de fusión eutécticos que inician desde los 540 °C, contribuyendo a la fusión de las cenizas.

Otro elemento que interactúa con los compuestos formados por silicatos es el hierro. Durante la combustión, en condiciones oxidantes, el hierro se encuentra principalmente como óxido férrico (Fe_2O_3). El Fe_2O_3 es la especie principal de hierro en ambientes oxidantes, como la combustión. Sin embargo, bajo condiciones reductoras, la formación de óxido ferroso (FeO) aumenta considerablemente. Este FeO , incorporado a los silicatos, puede generar puntos de fusión aún más bajos que el Fe_2O_3 , como lo indica Golato (2021). Otro compuesto típico que forma el hierro es el sulfuro de hierro (FeS_2), el cual es responsables de ritmos de desgaste significativamente altos en las superficies de sobrecalentadores (Melissari, 2012).

Un caso especial ocurre con el calcio y los compuestos que forma. Magdziarz et al. (2016) encontraron que concentraciones altas de Ca, en conjunto con Si y K, podrían formar eutécticos de bajo punto de fusión y, por consiguiente, contribuir a la formación de escorias. A su vez, Miles P.E. et al. (1995) indica que tanto el óxido de magnesio (MgO), como el óxido de calcio (CaO) tienden a inhibir el efecto del álcali debido a sus altas temperaturas de fusión. Sin embargo, también menciona que el Ca aparece como constituyente en los depósitos en las superficies de intercambio de calor por convección en forma de carbonato de CaCO_3 y sulfato de calcio CaSO_4 .

Entre los compuestos que forma el manganeso se encuentran el óxido de manganeso (MnO), el cual es parcialmente evaporado a altas temperaturas y posteriormente pasa a formar parte de las reacciones en la fase gaseosa (Melissari, 2012). Por otra parte, el sulfato de manganeso (MnSO_4) forma mezcla de sales fundidas en las superficies y, en combinación con el SiO_2 , generan escoria (Golato, 2021). El carbonato de manganeso (MnCO_3) es otro compuesto típico durante la combustión, cuya reacción con el óxido de azufre (SO_2) provoca su volatilización y lo convierte en parte de las partículas de menor tamaño, ocasionando depósitos en las superficies por donde transitan los gases de combustión.

Por otro lado, los elementos presentes en los gases de combustión mostraron que la mayor concentración fue del hierro (Fe) con un 56.4%. El silicio (Si) y el calcio (Ca) también se encuentran en proporciones considerables del 18.8% y 14.4% respectivamente. El potasio (K) presenta una concentración del 8.6%, mientras que el azufre (S) y el manganeso (Mn) tienen concentraciones bajas del 1.5% y 0.2% respectivamente.

Los anteriores resultados sugieren que usar hidrocarbonizados de RAC favorece la partición diferenciada de estos elementos entre las cenizas y los gases de combustión. Mientras que las cenizas retienen principalmente el silicio, los gases de combustión concentran una mayor proporción de hierro. Otros elementos como el calcio, el potasio y el azufre se distribuyen entre ambas fases en proporciones variables.

Los anteriores resultados muestran que el proceso de carbonización hidrotérmica de los residuos agrícolas de cosecha de caña de azúcar es valioso tanto desde el punto de vista de mejoría energética de los hidrocarbonizados como operacional, al reducir el contenido de materia de elementos presentes en las cenizas y gases de combustión, que contribuyen a producir problemas de tipo *fouling*, *slagging* y decrecimiento de la temperatura de fusión de las cenizas.

5. CONCLUSIONES

Con base en el análisis de los resultados obtenidos en este trabajo de grado, se presentan las siguientes conclusiones:

1. La carbonización hidrotérmica permite reducir el contenido de los elementos mayores presentes en el RAC. Se anticipa que el uso del hidrocarbonizado como combustible presente reducciones en la formación de depósitos y corrosión durante la combustión, debido a la disminución o eliminación de los elementos que provocan estos efectos.
2. Se encontró que, durante la carbonización hidrotérmica, el aumento de la temperatura favorece la concentración de elementos como el S, Cl y K en el lixiviado; mientras que los elementos Fe, Si, Ca y Mn se concentran en los hidrocarbonizados.
3. La baja concentración de cloro (Cl) y potasio (K) en los hidrocarbonizados obtenidos permite prevenir la corrosión en equipos, disminuir las emisiones ácidas, elevar el punto de fusión de las cenizas y, en consecuencia, mejorar la eficiencia y la operación de los sistemas de combustión.
4. Mientras que las cenizas retienen principalmente el silicio (Si), los gases de combustión concentran una mayor proporción de hierro (Fe). Otros elementos como el calcio (Ca), el potasio (K) y el azufre (S) se distribuyen entre las dos fases en proporciones variables.
5. La identificación precisa de los compuestos generados durante la combustión es compleja. Sin embargo, en la sección 4.6, se propusieron hipótesis sobre los compuestos que podrían haberse formado y sus efectos en los equipos, teniendo en cuenta los compuestos típicos que este tipo de biomasa forma en el rango de temperatura con el que se trabajó.

6. RECOMENDACIONES

Las recomendaciones de este trabajo de grado son las siguientes:

1. Implementar un protocolo riguroso de muestreo y homogenización para garantizar la representatividad y confiabilidad de las muestras de RAC en los análisis químicos. Debido a que los diferentes componentes del RAC se encuentran constituidos por diferentes composiciones químicas. A su vez, el proceso de homogenización de las muestras antes de cada etapa es importante para contrarrestar la tendencia natural de separación por diferencia de densidades.
2. Para optimizar el análisis de Fluorescencia de Rayos X (FRX), presentar al laboratorio muestras con tamaño de partícula pasante malla 325. Esto asegura la homogeneidad dentro del área de penetración de los rayos X, aumenta el área de contacto para mejorar la sensibilidad y es fácil de lograr con métodos comunes de preparación de muestras.
3. La evaluación del comportamiento de las cenizas generadas durante la combustión a través de índices teóricos de deposición podría permitir pronosticar los efectos que provocan los pretratamientos como la carbonización hidrotérmica en la biomasa y su efectividad en comparación con otras tecnologías, es importante asegurarse que el equipo que realice el análisis tenga la capacidad de cuantificar elementos como el Na y Mg.
4. Realizar un análisis composicional para determinar la naturaleza de los compuestos que se forman. Estos compuestos pueden identificarse mediante técnicas como la Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR) o la Espectroscopía de Difracción de Rayos X (XRD).

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aranda, K. A. (2017). Diseño de un combustor para el estudio del proceso de combustión combinada de biomasa y carbón (Bagazo de caña de azúcar, RAC) [Recurso electrónico]. Universidad del Valle.
- Arteaga-Pérez, L., Flores, M., Escobar, M., Segura, C., & Gordon, A. (2015). Análisis comparativo de la torrefacción húmeda y seca de *Pinus radiata*. *Energética*, 46, 5.
- Asocaña. (2024). Sector agroindustrial de la caña. Página Web.
<https://www.asocana.org/publico/info.aspx?Cid=215>
- Basu, P. (2013). *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction : Practical Desing and Theory* (2nd ed). Elsevier Inc.
- Basu, P. (2018). *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction : Practical Design and Theory*. (3rd ed). Elsevier Inc.
- Cahyanti, M. N., Doddapaneni, T. R. K. C., & Kikas, T. (2020). Biomass torrefaction : An overview on process parameters, economic and environmental aspects and recent advancements. *Bioresource Technology*, 301, 122737.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122737>
- Carrillo, M. A., Staggenborg, S. A., & Pineda, J. A. (2014). Washing sorghum biomass with water to improve its quality for combustion. *Fuel*, 116, 427–431.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.028>
- Cedeño-Cedeño, R. (2016). Obtención de un biocombustible sólido mediante carbonización hidrotérmica a partir de cascarilla de arroz [Recurso electrónico]. Escuela Politécnica Nacional.
- Çengel, Y. A., & Boles, M. A. (2014). *Termodinámica* (Octava edición). McGraw-Hill.
- Cenicaña. (2017, October). ¿Llegó la hora de los residuos agrícolas de cosecha? Carta Informativa, 16–17.
- Cobo, D. F. (2012). “Pirólisis de residuos de cosecha de caña de azúcar (RAC) como alternativa de aprovechamiento en procesos de cogeneración” [Recurso electrónico]. Universidad del Valle.
- De Armas, C., & González, L. (1986). La caña de azúcar como fuente de energía . In J. Valdés (Ed.), *La industria de los derivados de la caña de azúcar* (p. 57). Editorial Científico-Técnica.
- Duque, J. A. (2021). Desarrollo y evaluación energética de un sistema para compactación de residuos de cosecha de caña de azúcar (RAC) [Recurso electrónico]. Universidad del Valle.

- Garrido, L. F. (2015). Contribuciones en la investigación de las cenizas y del ensuciamiento en calderas de combustión de biomasa: técnicas analíticas y contraste experimental [Recurso electrónico]. Universidad de Vigo.
- Golato, M. A. (2021). Estudio de la variación de la temperatura de fusión de cenizas de calderas de biomasa en función de sus componentes ácidos y básicos [Recurso electrónico]. Universidad Tecnológica Nacional .
- Han, J., Yu, D., Wu, J., Yu, X., Liu, F., & Xu, M. (2023a). Effects of torrefaction on ash-related issues during biomass combustion and co-combustion with coal. Part 1: Elemental partitioning and particulate matter emission. *Fuel*, 334, 126776. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126776>
- Han, J., Yu, D., Wu, J., Yu, X., Liu, F., & Xu, M. (2023b). Effects of torrefaction on ash-related issues during biomass combustion and co-combustion with coal. Part 2: Ash fouling behavior. *Fuel*, 334, 126777. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126777>
- Humbert, R. (1974). El cultivo de la caña de azúcar (Primera edición). compañía editorial continental, S. A.
- Jenkins, B. M., Baxter, L. L., Miles, T. R., & Miles, T. R. (1998). Combustion properties of biomass. *Fuel Processing Technology*, 54(1–3), 17–46. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(97\)00059-3](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(97)00059-3)
- Jerez, J. E., & Marulanda, D. A. (2023). Carbonización hidrotérmica de residuos agrícolas de corte de caña de azúcar [Recurso electrónico]. Universidad del Valle.
- Kruse, A., & Dahmen, N. (2015). Water – A magic solvent for biomass conversion. *The Journal of Supercritical Fluids*, 96, 36–45. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.09.038>
- Li, Y., Tan, Z., Zhu, Y., Zhang, W., Du, Z., Shao, J., Jiang, L., Yang, H., & Chen, H. (2022). Effects of P-based additives on agricultural biomass torrefaction and particulate matter emissions from fuel combustion. *Renewable Energy*, 190, 66–77. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.03.101>
- Lozano-Castañeda, P., & Sogamoso-Poveda, D. (2022). Valorización de biomasa residual por medio de carbonización hidrotermal (HTC) : estudio cinético de generación de subproductos. [Recurso electrónico]. Universidad Distrital Francisco José de Caldas.
- Magdziarz, A., Dalai, A. K., & Koziński, J. A. (2016). Chemical composition, character and reactivity of renewable fuel ashes. *Fuel*, 176, 135–145. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.02.069>
- Martinez-Mendoza, K. L., Guerrero-Perez, J., Barraza-Burgos, J., Forero, C. R., Williams, O., Lester, E., & Gil, N. (2023). Thermochemical behavior of agricultural and

- industrial sugarcane residues for bioenergy applications. *Bioengineered*, 14(1).
<https://doi.org/10.1080/21655979.2023.2283264>
- Melissari, B. (2012). Comportamiento de cenizas y su impacto en sistemas de combustión de biomasa. *Memoria Investigaciones En Ingeniería*, 69–82.
<https://revistas.um.edu.uy/index.php/ingenieria/article/view/366/435>
- Michel, J., Rivas-Arrieta, M. J., Borén, E., Simonin, L., Kennedy, M., & Dupont, C. (2023). Fate of biomass inorganic elements during hydrothermal carbonization: an experimental study on agro-food waste. *Biomass Conversion and Biorefinery*.
<https://doi.org/10.1007/s13399-023-05105-9>
- Miles P.E., T. R., Miles JR., T. R., Baxter, L. L., Bryers, R. W., Jenkins, B. M., & Oden, L. L. (1995). Alkali Deposits: Found in Biomass Power Plants A Preliminary Investigation of Their Extent and Natura.
- Monedero, E., Lapuerta, M., Pazo, A., Díaz-Robles, L. A., Pino-Cortés, E., Campos, V., Vallejo, F., Cubillos, F., & Gómez, J. (2019). Effect of hydrothermal carbonization on the properties, devolatilization, and combustion kinetics of Chilean biomass residues. *Biomass and Bioenergy*, 130, 105387.
<https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2019.105387>
- Moreno, M. (2019). Aplicación de Análisis de Componentes Principales y Conglomerados a datos de Fluorescencia de Rayos X (FRX) en suelos [Recurso electrónico]. Fundación Universitaria Los Libertadores.
- Ndibe, C., Grathwohl, S., Paneru, M., Maier, J., & Scheffknecht, G. (2015). Emissions reduction and deposits characteristics during cofiring of high shares of torrefied biomass in a 500kW pulverized coal furnace. *Fuel*, 156, 177–189.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.04.017>
- Nizamuddin, S., Mubarak, N. M., Tiripathi, M., Jayakumar, N. S., Sahu, J. N., & Ganesan, P. (2016). Chemical, dielectric and structural characterization of optimized hydrochar produced from hydrothermal carbonization of palm shell. *Fuel*, 163, 88–97.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.08.057>
- Pedrerros-Borraez, S. (2019). Carbonificacion hidrotermica, a bajas presiones y temperaturas, de los lodos de las plantas de aguas residuales de la empresa de acueducto alcantarillado y aseo de zipaquira [Recurso electrónico]. Universidad Distrital Francisco José de Caldas .
- Pinto-Altamiranda, S., Aristizábal Restrepo, J. S., González, M. E., Gutiérrez, O. D., & Barrera-Causil, C. (2022). Influencia de los parámetros operacionales de carbonización hidrotermal asistida por microondas en la obtención de productos de valor energético: una revisión. *Tecnológicas*, 25(54), e2265.
<https://doi.org/10.22430/22565337.2265>

- Portilla Amaguaña, E. (2021). Comportamiento térmico, cinético y de ceniza en la combustión de residuos agrícolas de corte de caña de azúcar carbonizados hidrotermicamente [Propuesta de tesis para Doctorado en Ingeniería Química]. Universidad del Valle.
- Portilla-Amaguaña, A., Barraza-Burgos, J., Guerrero-Perez, J., & Dalay, A. (2024). Hydrothermal carbonization of Green Harvesting Residues (GHR) from sugar cane. Part I: Effect of temperature and water/GHR ratio on mass and energy yield. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c01875>
- Reza, M. T., Lynam, J. G., Uddin, M. H., & Coronella, C. J. (2013). Hydrothermal carbonization: Fate of inorganics. *Biomass and Bioenergy*, 49, 86–94. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.12.004>
- Reza, M. T., Uddin, M. H., Lynam, J. G., Hoekman, S. K., & Coronella, C. J. (2014). Hydrothermal carbonization of loblolly pine: reaction chemistry and water balance. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 4(4), 311–321. <https://doi.org/10.1007/S13399-014-0115-9/FIGURES/4>
- Rodríguez Giraldo, Y., Numa Vergel, S. J., Pedraza Rute, R. A., Santos Díaz, A. M., Ureña Sosa, D. F., Gómez Latorre, D. A., Villagrán Munar, E. A., Gómez Vargas, Y., & Gómez Rodríguez, K. (2022). Aspectos generales del cultivo de caña de azúcar para la producción panelera en Cundinamarca. Corporación Colombiana de Investigación Agropecuaria (Agrosavia). <https://doi.org/10.21930/agrosavia.nbook.7405422>
- Sánchez-Sánchez, E. (2022). Carbonización Hidrotermal como forma de aprovechamiento energético de sargazo y residuos sólidos urbanos en México [Recurso electrónico]. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Sarmiento, J. D. (2022). Reactividad a la combustión de residuos agrícolas de corte de caña de azúcar (RAC) carbonizados hidrotérmicamente [Recurso electrónico]. Universidad del Valle.
- Shafei, M. (2021). La carbonización hidrotermal de biomasa y sus aplicaciones. <https://www.ennomotive.com/es/carbonizacion-hidrotermal-biomasa/>
- Shen, Y. (2020). A review on hydrothermal carbonization of biomass and plastic wastes to energy products. *Biomass and Bioenergy*, 134, 105479. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2020.105479>
- Simoncic, M., Goricanec, D., & Urbancl, D. (2020). Impact of torrefaction on biomass properties depending on temperature and operation time. *Science of The Total Environment*, 740, 140086. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140086>
- Țurcanu, A. A., Matei, E., Râpă, M., Predescu, A. M., Coman, G., & Predescu, C. (2022). Biowaste Valorization Using Hydrothermal Carbonization for Potential Wastewater Treatment Applications. *Water*, 14(15), 2344. <https://doi.org/10.3390/w14152344>

- Vásquez, A. F., & Vidal, J. A. (2022). Análisis económico de alternativas de densificación de residuo agrícola de cosecha (RAC) de caña de azúcar para procesos de combustión [Recurso electrónico]. Universidad del Valle.
- Vassilev, S. V, Baxter, D., & Vassileva, C. G. (2013). An overview of the behaviour of biomass during combustion : Part I. Phase-mineral transformations of organic and inorganic matter. *Fuel*, 112, 391–449.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.05.043>
- Yan, K., Wen, C., Liu, T., Ma, J., Li, R., Wu, J., & Jing, Z. (2021). Effects of torrefaction and water-washing on the mineral transformation behavior during co-combustion of straw and coal: A CCSEM analysis. *Journal of the Energy Institute*, 98, 124–130.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.joei.2021.06.012>
- Yin, C., Rosendahl, L. A., & Kær, S. K. (2008). Grate-firing of biomass for heat and power production. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34(6), 725–754.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.pecs.2008.05.002>
- Zhuang, X., Liu, J., Zhang, Q., Wang, C., Zhan, H., & Ma, L. (2022). A review on the utilization of industrial biowaste via hydrothermal carbonization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 154, 111877. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111877>