

Reactividad a la Combustión de Troncos de Madera encontrados en la Orilla del Río Cauca sometidos a Carbonización Hidrotérmica

Rosxana Torres Torres

Juan Sebastian Lozano Garcia



Universidad del Valle

Facultad de Ingeniería

Programa de Ingeniería Química

Santiago de Cali

2025

Reactividad a la Combustión de Troncos de Madera encontrados en la Orilla del Río Cauca sometidos a Carbonización Hidrotérmica

Rosxana Torres Torres

Juan Sebastian Lozano Garcia

PROYECTO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

Director:

Juan Manuel Barraza Burgos Ing. Qco., Ph.D

Codirector:

Juan Sebastián Guerrero Pérez Ing. Qco., Ph.D

Universidad del Valle

Facultad de Ingeniería

Programa de Ingeniería Química

Santiago de Cali

2025

DEDICATORIA

A Dios, por ser mi guía en cada paso, por darme la sabiduría en los momentos de duda y la fortaleza en las horas difíciles.

A un ser que ya no está de este lado de la eternidad.

A mi madre, ejemplo de entrega y valentía, por su amor incondicional y su fuerza incansable que me impulsaron a nunca rendirme.

A mi prometido, por su paciencia, compañía y apoyo constante, por creer en mí incluso cuando yo dudaba.

Rosxana Torres Torres

A mis padres, Yuliana García y Diego Lozano, por ser mi mayor ejemplo de esfuerzo, amor incondicional y perseverancia. Gracias por creer en mí incluso cuando yo dudé, por sostenerme en cada caída y celebrar cada pequeño logro como si fuera el más grande.

A mi hermana, Yineth Campo, por su cariño constante, sus palabras de aliento y su compañía incondicional, incluso en la distancia.

Dedico este logro también a todos aquellos que han sido parte de este proceso, motivándome, escuchándome y acompañándome en los momentos difíciles. Esta meta no es solo mía, sino también de ustedes.

Y, con especial cariño y respeto, dedico estas páginas a las personas que ya no están físicamente, pero cuya memoria sigue viva en mi corazón. A quienes partieron antes de ver este logro cumplido, gracias por su amor, enseñanzas y el legado que dejaron en mi vida. Este triunfo también les pertenece.

Juan Sebastian Lozano Garcia

AGRADECIMIENTOS

Queremos expresar nuestro más profundo agradecimiento al Profesor PhD. Juan Manuel Barraza Burgos y al Profesor PhD. Juan Sebastián Guerrero Pérez por brindarnos la oportunidad de formar parte del Grupo de Investigación en Ciencia y Tecnología del Carbón. Su guía, apoyo y confianza fueron fundamentales para el desarrollo de este trabajo. Agradecemos sinceramente su dedicación, disposición para compartir conocimientos y su compromiso constante con la excelencia académica e investigativa, los cuales han sido una fuente de inspiración a lo largo de este proceso. Finalmente Agradecemos profundamente a la Universidad del Valle por brindarnos la oportunidad de formarnos como profesionales y por ser el espacio donde nació y se consolidó este trabajo de investigación. Expresamos nuestro más sincero agradecimiento al equipo del proyecto "Ríos Hermanos", por permitirme hacer parte de una iniciativa comprometida con la protección y conocimiento de nuestros ecosistemas hídricos. Su guía, experiencia y compromiso con la ciencia y la sostenibilidad fueron fundamentales para el desarrollo de este trabajo.

Agradezco a Dios, fuente de sabiduría, fortaleza y esperanza, por haberme acompañado en cada etapa de este proceso. Sin Su guía y bendición, este logro no habría sido posible.

A mi compañero de tesis, gracias por tu dedicación, compromiso y apoyo constante. Compartir este camino contigo fue una experiencia enriquecedora tanto en lo académico como en lo personal. Tu perseverancia y trabajo en equipo fueron fundamentales para llegar hasta aquí.

A mis directores de tesis, mi más sincero agradecimiento por su orientación, paciencia y valiosas observaciones a lo largo de todo el desarrollo del proyecto. Su experiencia y compromiso fueron claves para mantener el rumbo correcto y alcanzar los objetivos propuestos.

A todos ustedes, gracias por formar parte de este logro.

Rosxana Torres Torres

Agradezco primeramente a Dios, por brindarme la oportunidad de formarme como profesional y por poner en mi camino a personas maravillosas, como mi compañera Rosxana Torres. Sin ella, este trabajo de grado no habría sido posible.

A mi familia, especialmente a mi madre Yuliana García, a mi padre Diego Lozano y a mi hermana Yineth Campo, quienes me apoyaron tanto económica como emocionalmente durante este largo y arduo camino, les debo todo mi agradecimiento y amor.

Finalmente, quiero agradecer a mis amigos más cercanos, con quienes he compartido momentos inolvidables a lo largo de estos años. En especial a Daniel Pardo, quien más que un amigo, se ha convertido en un hermano para mí.

Juan Sebastian Lozano Garcia

RESUMEN

En este estudio se evaluó el comportamiento térmico y cinético de biomasa recuperada de troncos arrastrados por el río Cauca, tanto en su estado natural como tras ser sometida a tratamiento de carbonización hidrotermica, con el objetivo de analizar su efecto sobre las propiedades termoquímicas del material. Se realizaron análisis termogravimétricos para determinar las temperaturas características de combustión (ignición, pico y agotamiento), a partir de las cuales se calcularon los índices de combustión y quemado. Esto permitió comparar la reactividad térmica de las muestras tratadas frente a la biomasa cruda. Además, se efectuaron análisis próximos, cuyos resultados sirvieron para estimar la composición elemental y el poder calorífico superior mediante correlaciones empíricas. Entre los resultados más destacados del análisis próximo, las muestras 220-1-5 y 200-2-10 mostraron los mejores resultados en contenido de cenizas, con 2.89% y 3.21%, respectivamente. Por otro lado, la materia volátil presentó una mayor disminución en las muestras 220-2-5 (77.41%) y 220-2-10 (80.02%), lo cual conlleva a un aumento en el contenido de carbono fijo en todas las muestras tratadas. En el análisis cinético, los datos TGA se ajustaron a un modelo de reacción de segundo orden (R2) para la primera etapa, y al modelo de difusión de Jander (D2) para la segunda etapa. Las muestras con mejor desempeño cinético fueron 200-1-5, con una energía de activación de 112.78 kJ/mol y un factor preexponencial de 4.81×10^8 , y 220-2-10, con 102.41 kJ/mol y 2.51×10^8 , respectivamente. Los resultados evidencian que el tratamiento hidrotérmico mejora significativamente las propiedades energéticas de la biomasa, al reducir la temperatura de ignición, incrementar el poder calorífico y optimizar la cinética de descomposición térmica.

Palabras clave: *Análisis termogravimétrico, Análisis próximo, Análisis elemental, Cinética de combustión, Índices de reactividad, Biomasa leñosas*

ABSTRACT

In this study, the thermal and kinetic behavior of biomass recovered from logs transported by the Cauca River was evaluated, both in its natural state and after undergoing hydrothermal carbonization, with the aim of analyzing its effect on the thermochemical properties of the material. Thermogravimetric analyses were performed to determine the characteristic combustion temperatures (ignition, peak, and depletion), from which the combustion and burning rates were calculated. This allowed comparing the thermal reactivity of the treated samples with that of raw biomass. In addition, proximate analyses were performed, the results of which were used to estimate the elemental composition and GV through empirical correlations. Among the most notable results of the proximate analysis, samples 220-1-5 and 200-2-10 showed the highest ash content, with 2.89% and 3.21%, respectively. On the other hand, volatile matter showed a greater decrease in samples 220-2-5 (77.41%) and 220-2-10 (80.02%), which leads to an increase in the fixed carbon content in all treated samples. In the kinetic analysis, the TGA data were adjusted to a second-order reaction model (R2) for the first stage, and to the Jander diffusion model (D2) for the second stage. The samples with the best kinetic performance were 200-1-5, with an activation energy of 112.78 kJ/mol and a pre-exponential factor of 4.81×10^8 , and 220-2-10, with 102.41 kJ/mol and 2.51×10^8 , respectively. The results show that hydrothermal treatment significantly improves the energetic properties of biomass by reducing the ignition temperature, increasing the calorific value, and optimizing the thermal decomposition kinetics.

Keywords: Thermogravimetric analysis, Proximate analysis, Elemental analysis, Combustion kinetics, Reactivity indices, Woody biomass

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN

Capítulo 1. Introducción	1
1.1. Objetivos	2
1.1.1. Objetivo General	2
1.1.2. Objetivos Específicos	2
Capítulo 2. Revisión Bibliográfica	3
2.1. Troncos de madera de ríos	3
2.1.1. Composición y estructura de la biomasa leñosa	3
2.1.2. Propiedades combustibles	7
2.1.3. Impacto ambiental	9
2.2. Análisis Termogravimétrico de hidrocarbonizados	11
2.3. Índices de reactividad	14
2.4. Modelos de reactividad a la combustión	15
2.5. Antecedentes Locales	18
Capítulo 3. Metodología Experimental	20
3.1. Materiales	20
3.1.1. Tronco original (TO) e hidrocarbonizados (HC)	20
3.1.2. Aire	21
3.1.3. Silica gel	21
3.2. Calibración controlador de temperatura macro TGA	21
3.3. Balanza macro TGA con equipos auxiliares	22
3.4. Experimentación en balanza macro TGA	26
3.5. Tratamiento de datos y obtención de indicadores	28
3.6. Obtención de parámetros cinéticos	29
3.7. Selección del modelo cinético	29
Capítulo 4. Análisis y Discusión De Resultados	30
4.1. Morfologías de muestras TO e HC	30

4.2. Análisis próximo de TO e HC	31
4.3. Análisis último de TO e HC	32
4.4. Reactividad a la combustión de TO e HC	33
4.4.1. Termogravimetría de TO e HC	33
4.4.2 Indicadores de reactividad a la combustión	35
4.5. Cinética de la combustión	36
Capítulo 5. Conclusiones y Recomendaciones	41
5.1. Conclusiones	41
5.2. Recomendaciones	43
Capítulo 6. Referencias	44
Capítulo 7. Anexos	48
Anexo 1. Código de python para suavización Gaussiana de datos.	48
Anexo 2. Código para realizar el análisis cinético (fuente: Martínez, Karen 2022)	50
Anexo 3. Tabla de selección de modelos por muestra y etapa	55

Índice de Tablas

Tabla 2.1. Composición química de diferentes biocombustibles sólidos.	5
Tabla 2.2. Poder calorífico inferior para algunos biocombustibles sólidos.	7
Tabla 2.3. Modelos matemáticos para la definición de (α).	18
Tabla 3.1. Orden de los experimentos y códigos.	27
Tabla 4.1. Análisis próximo de muestras TO e HC	31
Tabla 4.2. Análisis último de TO y HTC, bs.	33
Tabla 4.3. Temperaturas características, velocidad máxima y promedio de descomposición.	35
Tabla 4.4. Indicadores de combustión.	35

Índice De Figuras

Figura 2.1. Anatomía macroscópica del tallo leñoso en un corte transversal.	4
Figura 2.2. Estructura química de madera de coníferas (blandas).	6
Figura 2.3. Estructura química de madera de latifoliadas (duras).	6
Figura 2.4. Comparación del Poder calorífico inferior en diferentes biomásas.	8
Figura 2.5. Curva TG (naranja) y DTG (rojo).	12
Figura 2.6. Temperaturas características en diagrama diferencial.	13
Figura 3.1. Troncos flotantes en las riberas del Río Cauca.	20
Figura 3.2. Montaje experimental para calibración de controlador de temperatura.	21
Figura 3.3. Curva de calibración del controlador de temperatura.	22
Figura 3.4. Esquema de balanza macro-termogravimétrica con sus equipos auxiliares.	23
Figura 3.5. Fotografía del macro-TGA.	23
Figura 3.6. Balanza OHAUS SPX 2201.	24
Figura 3.7. Sistema de flujo de aire, (a) compresor, (b) filtro, (c) medidor de flujo.	24
Figura 3.8. Tapón y placa aislante de cemento refractario.	25
Figura 3.9. Instalación de persiana negra	26
Figura 3.10. Termocupla PP, externa en el equipo.	26
Figura 3.11. Temperatura vs tiempo de muestras 200-1-5 y 220-2-10 en el macro-TGA	27
Figura 3.12. Masa vs tiempo de las muestras 200-1-5 y 220-2-10 en el macro-TGA	28
Figura 4.1. Morfologías de muestras (a) TO, (b) 200-1-5, (c) 220-2-10.	30
Figura 4.2. TGA y DTG de TO y HC obtenidos a diferentes condiciones de operación.	34
Figura 4.3. Ajuste de modelos para muestra original, condiciones más y menos severas.	39

Capítulo 1. Introducción

En los últimos años, la transición energética ha adquirido gran importancia para el desarrollo productivo global. La investigación se ha centrado en eliminar el carbón como combustible, con el objetivo de implementar métodos de producción de energía limpia y renovable. Según la Agencia Internacional de Energía (IEA, por sus siglas en inglés), en 2023 la producción mundial de energías renovables se estimó en alrededor del 29%; se espera que para 2030 esta cifra aumente 13 puntos porcentuales, alcanzando un 42% (IEA, 2023).

En este contexto, el interés por el uso de biomasa como combustible ha crecido, y en Colombia esta tendencia se mantiene, siendo prioritario buscar alternativas de pretratamiento para reducir costos. Una de estas biomásas es la madera de troncos flotantes en riberas de ríos, con alta humedad intrínseca y extrínseca, lo que dificulta su aprovechamiento. No obstante, su proyección como combustible es favorable.

El hidrotratamiento térmico (HTC, por sus siglas en inglés), también llamado torrefacción húmeda, surge como respuesta a esta problemática. No se limita a la carbonización de biomásas húmedas, sino que tiene múltiples aplicaciones: mejora del biocarbón como combustible, valorización de residuos orgánicos, producción de precursores para materiales avanzados y optimización de procesos de conversión energética. Así, el HTC abarca un amplio espectro dentro de la bioeconomía. Este proceso termoquímico transforma biomasa con alta humedad en hidrocarbón, mediante descomposición y condensación de la materia orgánica en condiciones severas de temperatura y presión en medio acuoso, generando un material carbonoso sólido con alto poder calorífico útil para el aprovechamiento térmico.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo General

Determinar la reactividad a la combustión de los troncos provenientes del afluente del río Cauca carbonizados hidrotérmicamente.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Definir un modelo cinético intrínseco de la combustión de los troncos carbonizados hidrotérmicamente.
- Determinar el efecto de la carbonización hidrotérmica sobre los parámetros cinéticos de la combustión de los troncos.

Este trabajo se divide en cinco capítulos, en los cuales se aborda la introducción, donde se refleja una contextualización acerca del estudio, además de los objetivos planteados, tanto el general como los específicos, acompañado de palabras claves respecto al trabajo, en el capítulo dos se aborda la revisión bibliográfica como marco de referencia para los diferentes temas presentados en este trabajo, en el capítulo 3 se aborda la metodología experimental, donde se especifican materiales y equipos que se utilizaron así como la experimentación en el equipo TGA y sus gráficas representativas, para el capítulo 4 se encuentran los resultados obtenidos y su respectivo análisis, finalmente en el capítulo 5 se concluye de acuerdo a los resultados y se realizan recomendaciones para futuros estudios.

Capítulo 2. Revisión Bibliográfica

2.1. Troncos de madera de ríos

2.1.1. Composición y estructura de la biomasa leñosa

Según la directiva del *Parlamento de la Unión Europea*, “la biomasa es la fracción biodegradable de los productos, residuos y desechos de origen biológico”, sin embargo, usando una definición más simple, la biomasa es la materia orgánica derivada de organismos vivos, principalmente plantas y animales. Puede utilizarse como fuente de energía o como materia prima para diversos productos, es un recurso renovable que puede reponerse mediante procesos naturales.

Los troncos de madera que flotan o se acumulan en las orillas de los ríos son comúnmente el resultado de procesos de erosión natural y la caída de árboles ribereños, arrastrados por el caudal durante temporadas de lluvias intensas o crecientes súbitas. Esta vegetación ribereña está constituida por especies adaptadas a ambientes húmedos y frecuentemente inundables, como es típico en regiones tropicales con alta pluviosidad (Melo et al., 2015).

La biomasa surge de la fotosíntesis y otros procesos biológicos, donde los organismos autótrofos fijan carbono atmosférico (CO_2) y lo incorporan a su biomasa a través de la síntesis de compuestos orgánicos. Esta materia orgánica, resultado de la interacción entre seres vivos y factores abióticos como la radiación solar, el agua y los nutrientes del suelo, representa un reservorio de energía química. Al finalizar su ciclo de vida, los organismos se descomponen, mineralizan la materia orgánica y liberan nuevamente el carbono a la atmósfera. Sin embargo, el balance de carbono asociado a la utilización de biomasa como fuente energética es prácticamente neutro, dado que el CO_2 emitido durante su combustión equivale al CO_2 previamente fijado durante el crecimiento de la biomasa, cerrando así el ciclo del carbono y minimizando el impacto, sobre el efecto invernadero.

La Figura 2.1 presenta la anatomía macroscópica de un tallo leñoso, evidenciando la organización estructural que sustenta la resistencia y funcionalidad mecánica de estas especies (Emedec, 2021).

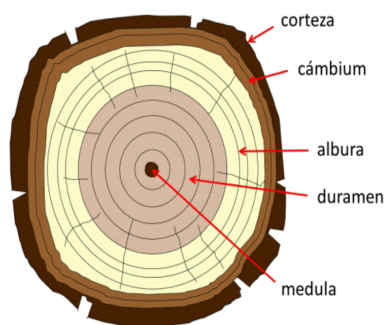


Figura 2.1. Anatomía macroscópica del tallo leñoso en un corte transversal (Emedec, 2021).

En cuanto a la biomasa de tipo leñosa la composición y estructura son diferentes, y dependen en gran medida de la naturaleza de esta, en la (tabla 2.1) se refleja la composición química para cuatro tipos de biomosas leñosas además de la capacidad calorífica bruta (GCV por sus siglas en inglés), de acuerdo a lo establecido por Obernberger (2005), el componente de mayor presencia es el carbono, con contenidos entre el 45 y 52%, y el oxígeno entre 40 y 44%, mientras que el hidrógeno cuenta con una menor presencia de hidrógeno, con magnitudes de entre 5 y 6%, otros elementos aparecen en cantidades muy pequeñas, en trazas para ser precisos, entre ellos los más comunes son nitrógeno, azufre, cloro, silicio, calcio, magnesio, potasio, sodio, y algunos metales pesados como zinc y plomo, la suma de todos estos elementos representa alrededor del 1%, (Aguilar & Ramírez, 2020).

Tabla 2.1. Composición química de diferentes biocombustibles sólidos.

Parámetro		Palos de madera		Corteza		Paja		Madera desperdiciada (Calidad surtida)	
		media	S	media	S	media	S	media	S
AC	wt.%d.b.	0.90	0.70	3.5	0.60	5.6	1.70	3.20	1.50
C	wt.%d.b.	50.40	0.32	50.31	0.51	45.82	2.17	48.28	0.43
H	wt.%d.b.	5.91	0.28	5.79	0.26	5.38	0.43	5.54	0.14
O	wt.%d.b.	42.65	-	40.12	-	42.65	-	41.53	-
N	wt.%d.b.	0.12	0.02	0.24	0.20	0.58	0.83	1.40	0.53
S	mg/kg d.b.	242	225	499	156	981	419	835	479
Cl	mg/kg d.b.	56	28	202	52	3.60	3.95	696	430
Si	mg/kg d.b.	1.32	854	3.936	2.42	14.79	6.32	4.07	2.34
Ca	mg/kg d.b.	3.20	2.32	11.29	2.53	3.11	1.13	4.85	1.68
Mg	mg/kg d.b.	395	256	1.35	391	867	590	994	464
K	mg/kg d.b.	907	376	2.37	603	6.60	4.47	875	227
Na	mg/kg d.b.	61	40	176	117	547	786	1.00	721
Zn	mg/kg d.b.	35	29	115	26	23	25	405	151
Pb	mg/kg d.b.	1.10	0.70	2.10	1.00	0.80	0.70	149.3	108.8
GCV	MJ/kg d.b.	20.07	0.27	20.10	0.56	17.96	0.97	18.75	0.32

Tomado y adaptado de (Oberberger, 2005)

En cuanto a la estructura química de la biomasa leñosa se presenta una diferencia según su tipo, entre ellas se encuentran dos de las más representativas, la madera de coníferas y de latifoliadas, o mejor conocida como maderas blandas y maderas duras respectivamente.

De acuerdo con Carmona (2015) La biomasa leñosa se constituye de un tejido conformado por diferentes tipos de células, entre ellas, las que cumplen una función de soporte estructural y de

transporte de agua que cotidianamente se denominan “fibras”, estas fibras las podemos observar en las (figuras 2.2 y 2.3).

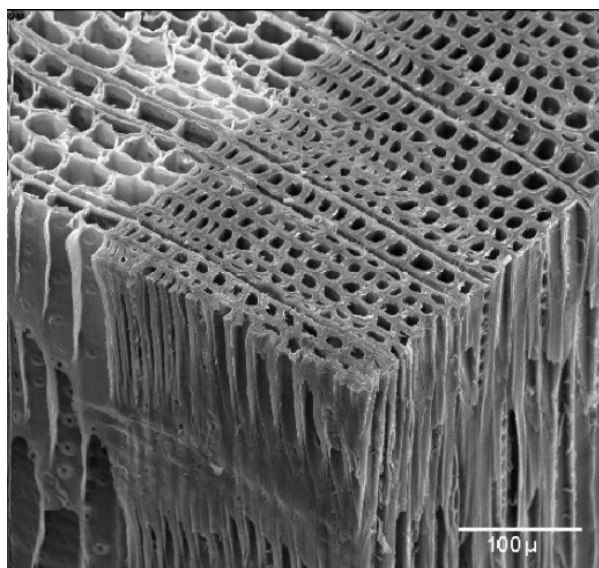


Figura 2.2. Estructura química de madera de coníferas (blandas), Tomado de: (Carmona Cerda, 2015).

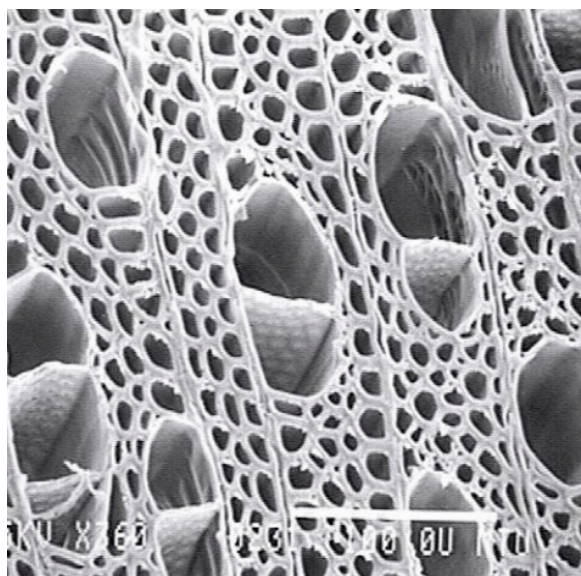


Figura 2.3. Estructura química de madera de latifoliadas (duras), Tomado de: (Carmona Cerda, 2015).

En el tejido leñoso o xilema, predominan ciertos tipos celulares que, en las maderas latifoliadas, representan alrededor del 60 %, y en las coníferas, hasta el 90 % del total. Estas células se distinguen por su forma alargada y tubular, con extremos afilados, y por poseer paredes gruesas y resistentes. La solidez estructural de la madera se debe precisamente a estas paredes celulares, las cuales están conformadas por múltiples capas que contienen macromoléculas responsables tanto de su firmeza como de su capacidad para deformarse sin romperse.

2.1.2. Propiedades combustibles

En el caso de las biomásas leñosas, es fundamental caracterizar sus propiedades combustibles para evaluar su viabilidad como biocombustible sólido. Entre estas propiedades destacan el poder calorífico superior (HHV) y el poder calorífico inferior (LHV). El HHV representa la cantidad total de energía liberada durante la combustión completa del material, incluyendo el calor recuperado por la condensación del vapor de agua generado. En cambio, el LHV considera únicamente el calor disponible cuando el agua permanece en estado de vapor, lo que refleja de manera más realista el rendimiento energético en condiciones prácticas donde ese calor de condensación no se recupera.

En la Tabla 2.2 se presentan los valores de poder calorífico inferior de diversas biomásas sólidas en tres condiciones distintas: base seca (0% de humedad), con un 10% de humedad y con un 15% de humedad, evidenciando la influencia de la humedad en la disponibilidad energética del material, (Romero Salvador, 2010).

Tabla 2.2. Poder calorífico inferior para algunos biocombustibles sólidos.

Biomasa	Seca [MJ/kg]	10% HT* [MJ/kg]	15% HT+ [MJ/kg]
Paja cereal	16.736	15.062	13.807
Ramas coníferas	19.246	15.062	10.460
Ramas frondosas	17.573	13.807	9.623
Cortezas coníferas	19.665	15.062	10.878
Cáscara de almendra	18.409	16.318	15.480
Cáscara de cacahuete	16.318	14.644	13.807
Serrín/viruta conífera	20.502	18.828	15.899
Serrín/viruta frondosas	19.665	17.991	15.062

*HT = Humedad

Tomado y adaptado de (Romero Salvador, 2010)

De acuerdo con esta información, las biomásas leñosas presentan un rango de poder calorífico inferior (LHV) que varía significativamente según su contenido de humedad. En base seca, los valores oscilan entre 16.318 y 20.502 MJ/kg, mientras que para una humedad del 10%, el rango se reduce a 13.807 – 18.828 MJ/kg. Finalmente, para un contenido de humedad del 15%, el poder calorífico inferior cae a valores comprendidos entre 9.623 y 15.899 MJ/kg. Esta variación resalta la importancia de un adecuado secado previo al aprovechamiento energético de la biomasa, con el fin de maximizar su eficiencia térmica y su aporte energético en sistemas de combustión o co-combustión, (Romero Salvador, 2010).

En la Figura 2.3 se visualiza, una comparación directa entre biomásas y sus condiciones de humedad, evidenciando cuáles materiales son más eficientes energéticamente y más resistentes a la pérdida de poder calorífico con el aumento de la humedad.

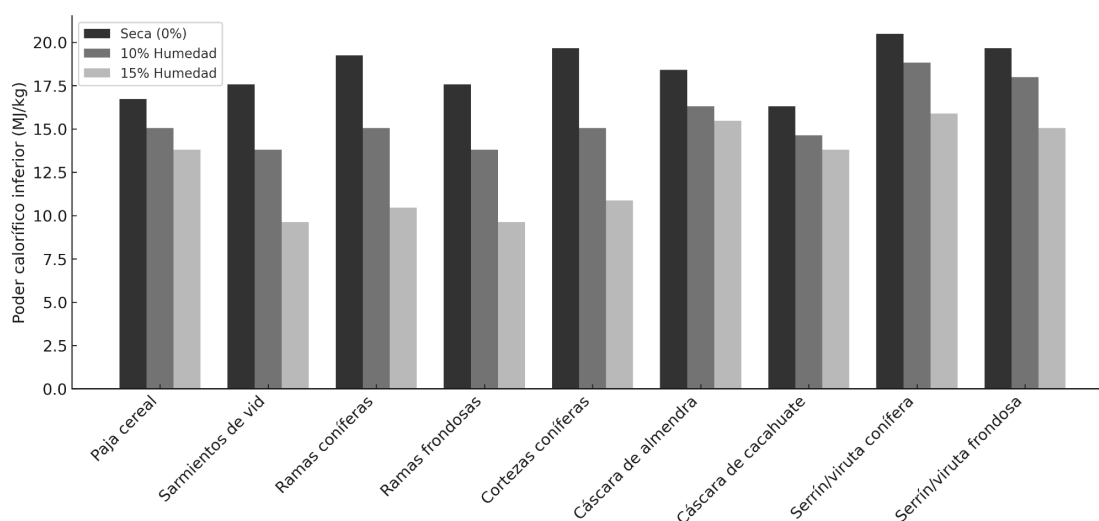


Figura 2.4. Comparación del Poder calorífico inferior en diferentes biomásas, (Autoría Propia).

Más allá del poder calorífico, hay otros factores relevantes al seleccionar biomásas como combustibles:

1. **Densidad energética volumétrica**, esencial en aplicaciones de transporte y almacenamiento (García et al., 2011).
2. **Procesabilidad física**, como facilidad para triturado, peletización y secado.
3. **Contenido de cenizas y composición elemental**, ya que ciertas biomásas pueden provocar corrosión o formación de escorias en equipos térmicos, (Krzywański et al., 2014).
4. **Estabilidad en el almacenamiento**, especialmente para evitar riesgos de biodegradación o combustión espontánea, (Krzywański et al., 2014).
5. **Sostenibilidad y disponibilidad local**, promoviendo el uso de residuos agrícolas o forestales con bajo impacto ambiental.

El aprovechamiento eficiente de biomásas leñosas como fuente de energía requiere una evaluación integral que combine parámetros energéticos, físicos, químicos y logísticos. La selección adecuada del biocombustible depende tanto de su poder calorífico como de su adaptabilidad al proceso y su sostenibilidad en el entorno donde se utilice.

2.1.3. Impacto ambiental

La recolección de troncos y material leñoso arrastrado por el afluente del río Cauca con fines de transformación mediante tratamiento hidrotérmico y análisis termogravimétrico (TGA) representa una estrategia interesante para el aprovechamiento de residuos lignocelulósicos locales. Este tipo de biomasa, que puede provenir de procesos naturales como crecientes, sedimentación o desprendimiento de vegetación ribereña, constituye una fuente potencial de biocombustible sólido, (Arteaga-Pérez et al., 2016). Su valorización energética puede aportar beneficios ambientales y energéticos si se gestiona adecuadamente en todas sus etapas.

Desde una perspectiva ambiental positiva, el aprovechamiento de esta biomasa leñosa evita su acumulación excesiva en los márgenes del río, lo que puede prevenir bloqueos en canales, taponamientos de drenajes naturales y daños en infraestructuras hidráulicas. Además, la valorización de residuos fluviales reduce la presión sobre fuentes forestales primarias y contribuye a disminuir la dependencia de combustibles fósiles. Esto se traduce en una menor huella de carbono, menor consumo de recursos no renovables y una posible fuente de ingresos para comunidades locales, en el marco de un modelo de economía circular, (Andrade Navia et al., 2024).

Sin embargo, este proceso también puede generar impactos ambientales negativos si no se planifica cuidadosamente. Puesto que muchos de los troncos que se encuentran en el cauce o sus márgenes cumplen funciones ecológicas esenciales como la estabilización de los sedimentos, regulación del flujo hídrico y generación de micro hábitats para fauna acuática. Su remoción indiscriminada podría alterar el equilibrio de los ecosistemas fluviales, afectar la biodiversidad local y modificar procesos ecológicos clave en el corredor ribereño, (Andrade Navia et al., 2024).

A nivel de laboratorio, el análisis termogravimétrico también puede producir pequeñas emisiones gaseosas durante la combustión de la biomasa, las cuales deben ser gestionadas bajo condiciones controladas para evitar exposición a compuestos volátiles o contaminantes atmosféricos, (Sabogal et al., 2021).

El manejo de los residuos sólidos derivados del proceso como cenizas, char hidrotérmico o residuos post-TGA también debe abordarse con precaución, ya que algunos de estos subproductos pueden contener minerales o compuestos no degradables con potencial de toxicidad si se disponen inadecuadamente en el ambiente, (Erick. M et al., 2016).

La gestión ambientalmente responsable implica entonces considerar todas las fases del ciclo de vida del biocombustible: desde la recolección, transformación, uso, hasta la disposición final de los residuos, (Basu, 2013).

Desde el punto de vista ambiental, este aprovechamiento puede integrarse a estrategias de bioeconomía regional, enmarcadas en la gestión integral del recurso hídrico y forestal del valle del Cauca, (*Inventario Nacional de PCB | Portal CVC*, s. f.).

De esta forma, el uso de biomasa leñosa del río Cauca como biocombustible puede insertarse en un modelo de aprovechamiento local sostenible, siempre que se considere el impacto ambiental total del proceso. El equilibrio entre los beneficios energéticos y los posibles impactos ecológicos depende del grado de planificación, tecnología y control ambiental implementados a lo largo del ciclo completo de recolección, transformación y uso del biocombustible.

2.2. Análisis Termogravimétrico de hidrocarbonizados

Para evaluar el comportamiento de un combustible durante la combustión, se emplea, el método TGA o análisis termogravimétrico, que es una técnica que permite cuantificar y monitorear el cambio en la masa respecto al tiempo o temperatura ya sea por descomposición, volatilización o por REDOX en atmósferas reactivas y el aumento en la temperatura, la masa a analizar puede llegar a ser del orden de 1 g hasta unos cuantos gramos más, mientras que la temperatura puede llegar a un aproximado de 1600 °C, esta técnica es utilizada para determinar cinéticas y mecanismos de reacción principalmente (*Saadatkhan, et al., 2020*).

Este método se basa en la medición de las pérdidas de masa en función del incremento de temperatura, lo que genera una curva termogravimétrica (TG). Además, el análisis térmico

diferencial se realiza derivando la curva TG, permitiendo así obtener la tasa de cambio de masa respecto a la temperatura, lo cual se representa en una curva DTG.

Actualmente, existen dos enfoques para la aplicación de esta técnica:

- Micro-TGA, que emplea masas entre 5 y 20 mg, con atmósferas controladas y condiciones de aislamiento que minimizan los efectos de transporte de masa y calor, permitiendo enfocarse en los mecanismos cinéticos intrínsecos del material.
- Macro-TGA, tecnología más reciente, que permite el análisis de muestras mayores (1 a 6 g), incluyendo los efectos de transporte de calor y masa, acercando los resultados a condiciones reales de operación en procesos térmicos a gran escala (Pecha et al., 2020).

A partir del análisis de las curvas TG y DTG (Figura 2.4), es posible determinar tres temperaturas características clave (Figura 2.5) para la caracterización de la reactividad a la combustión de los combustibles sólidos (Sarmiento, 2021):

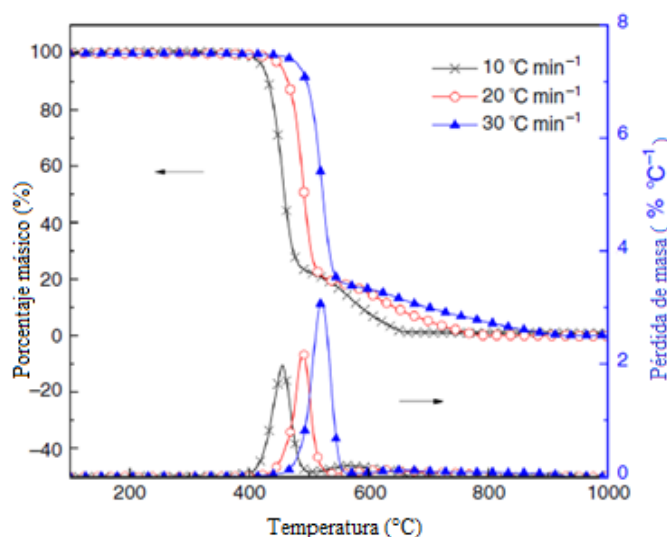


Figura 2.5. Curva TG (naranja) y DTG (rojo).

- La temperatura de ignición (**Ti**) corresponde al inicio de la evaluación térmica acelerada, definida como el punto en el que la tasa de pérdida de masa ($\frac{d\%}{dt}$) supera el 1%.
- La temperatura de agotamiento (**Tb**) marca el final de la combustión principal, cuando la tasa de pérdida de masa disminuye ($\frac{d\%}{dt}$) por debajo del 1%.
- Finalmente, la temperatura del pico máximo (**Tp**) en la curva DTG indica la temperatura a la cual se produce la máxima velocidad y por lo tanto, el evento de combustión más intenso (pico de la curva DTG) (Sarmiento J, 2021).

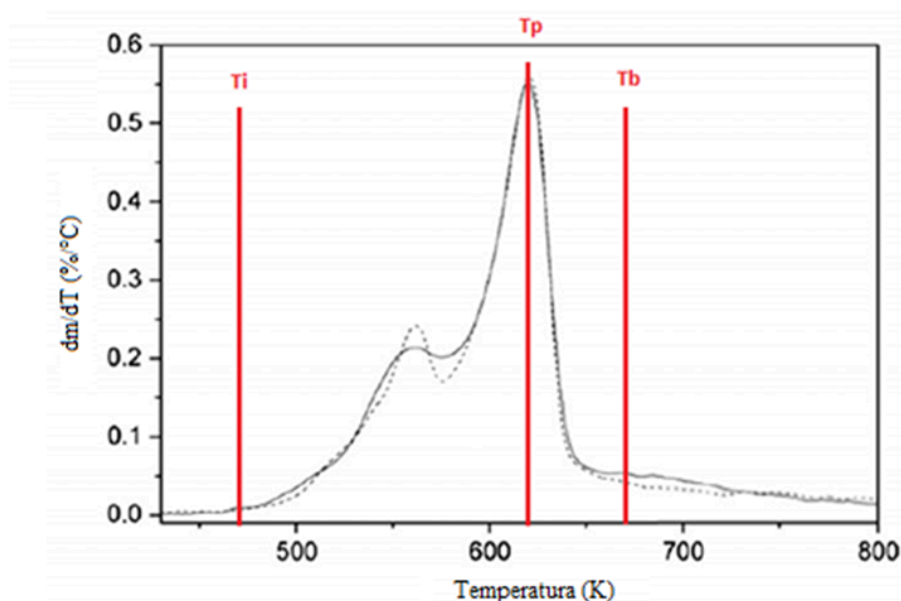


Figura 2.6. Temperaturas características en diagrama diferencial (Slopiecka et al. 2012).

Estas tres temperaturas permiten comparar la reactividad térmica entre diferentes tipos de biomasa, residuos carbonosos o materiales carbonizados, y son fundamentales para diseñar procesos termoquímicos eficientes como la combustión, gasificación o pirólisis.

2.3. Índices de reactividad

Las temperaturas características obtenidas a partir del análisis termogravimétrico (T_i , T_p y T_b), junto con los valores derivados de la curva DTG, permiten calcular indicadores cuantitativos de reactividad del combustible. Entre los más utilizados se encuentran el índice de combustión (S_n), propuesto por Guo et al. (2018), y el índice de ignición (I_n), introducido por Zhang et al. (2016).

Estos indicadores son herramientas clave para comparar la reactividad entre distintos combustibles sólidos, ya que integran tanto la cinética de degradación como las características térmicas de los procesos de combustión.

El índice de combustión evalúa la intensidad global del proceso de combustión, integrando la máxima velocidad de pérdida de masa $(DTG)_{max}$, la velocidad media de degradación $(DTG)_{prom}$, y las temperaturas de ignición y agotamiento. Este índice aumenta con mayores tasas de combustión y menores temperaturas características, lo que se asocia a una mayor reactividad térmica del material. El índice de combustión se encuentra por la ecuación (2.1).

$$S_n = \frac{DTG_{max} * DTG_{prom}}{T_i^2 * T_b} \quad (2.1)$$

Por otro lado, el índice de ignición se enfoca en la capacidad de la muestra para iniciar la combustión rápidamente. Se define como la razón entre la velocidad máxima de pérdida de masa y el producto de las temperaturas de ignición y temperatura pico. Un valor elevado de I_n sugiere que el combustible es capaz de encenderse rápidamente a temperaturas relativamente bajas. El índice de ignición se encuentra por la ecuación (2.2).

$$I_n = \frac{DTG_{max}}{T_i * T_p} \quad (2.2)$$

2.4. Modelos de reactividad a la combustión

La combustión es un proceso químico exotérmico que se desarrolla en fase gaseosa, en el cual un combustible experimenta un proceso de oxidación al interactuar con un comburente, siendo este proceso iniciado por una fuente de energía térmica. Como resultado de la reacción, se generan predominantemente dióxido de carbono (CO_2) y agua (H_2O), además de otros compuestos gaseosos en proporciones menores (Glassman & Yetter, 2008).

Este proceso se desarrolla en tres etapas principales (Rojas & Barraza, 2007):

1. **Desvolatilización:** Liberación de compuestos volátiles y modificación del tamaño de las partículas del combustible.
2. **Combustión de volátiles:** Oxidación de los componentes volátiles liberados.
3. **Combustión del residuo carbonoso:** Oxidación del material carbonoso remanente tras la liberación de volátiles.

La cinética de combustión tiene como objetivo determinar la velocidad a la que la biomasa se oxida, un proceso que está influenciado por el tipo de combustión empleada, las condiciones operativas y las propiedades termofísicas y la reactividad de la biomasa.

La combustión de biomasa implica una serie de reacciones altamente complejas, lo que dificulta la formulación de un mecanismo de reacción exacto. Debido a esta complejidad, numerosos modelos cinéticos desarrollados por distintos investigadores se basan en una cinética previamente establecida, utilizando como referencia la ecuación de Arrhenius (2.3).

$$k(T) = A \cdot e^{\frac{-E}{RT}} \quad (2.3)$$

Donde:

- **k(T):** Constante de velocidad de reacción, dependiente de la temperatura.
- **A:** Factor preexponencial, asociado a la frecuencia de colisiones efectivas entre reactantes.
- **E:** Energía de activación, mínima energía requerida para que la reacción ocurra.
- **R:** Constante universal de los gases ideales.
- **T:** Temperatura absoluta del sistema.

De este modo, la cinética de descomposición de la biomasa puede representarse mediante la ecuación (2.4). Dado que el proceso no se desarrolla en condiciones isotérmicas, es necesario incorporar la tasa de calentamiento $\beta = \frac{dT}{dt}$. En consecuencia, los modelos cinéticos existentes buscan determinar los valores asociados a dicha ecuación.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot e^{\frac{-E}{RT}} \cdot f(\alpha) \quad (2.4)$$

Existen modelos independientes de mecanismo, también denominados isoconversionales, en los cuales no es necesario asumir un modelo específico de reacción. Estos modelos requieren datos de temperatura en los que un determinado grado de conversión ocurre bajo una tasa de calentamiento. Entre los métodos más utilizados se encuentran el método Flynn-Wall-Ozawa (FWO), el método Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) y el método de Friedman. No obstante, estos enfoques permiten exclusivamente la determinación de la energía de activación (E), lo que justifica la implementación de otros métodos para la estimación del factor pre-exponencial (A).

Los modelos de ajuste, también denominados isocinéticos, son métodos en los cuales se asume una función de conversión $f(\alpha)$ específica para cada tasa de calentamiento. Como consecuencia,

los parámetros cinéticos obtenidos están condicionados por dicha tasa. Entre los métodos más representativos dentro de esta categoría se encuentra el método de Coats-Redfern.

En este método, se considera $f(\alpha)$ como una función conocida para una única tasa de calentamiento. La solución más común implica asumir $f(\alpha)$ como una cinética de reacción de primer orden para la descomposición térmica de un sólido. Bajo esta premisa, la ecuación (2.4) se reformula en la (2.5). Además, la pendiente obtenida al representar gráficamente $\ln f(\alpha)/T^2$ " vs $1/T$ " permite la determinación de la energía de activación (E).

$$\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} = \ln\left(\frac{A \cdot R}{\beta \cdot E}\right) - \frac{E}{R \cdot T} \quad (2.5)$$

La expresión matemática $\ln(-\ln(1-\alpha)/T^2)$ es comúnmente referida como el índice de reactividad. Este parámetro es utilizado para caracterizar la rapidez con la que un combustible reacciona durante el proceso de combustión. En términos generales, un valor elevado de este índice indica una mayor reactividad del combustible, lo que implica una velocidad de conversión más alta bajo condiciones de calentamiento específicas (Q. Wang et al., 2012).

Adicionalmente, múltiples investigadores han desarrollado diversos métodos para la estimación de las constantes cinéticas asociadas al proceso de combustión. Cada uno de estos enfoques se basa en diferentes suposiciones sobre los mecanismos de descomposición térmica a los que se ajusta el modelo cinético correspondiente. Dentro de esta categoría, existen múltiples modelos ampliamente utilizados para describir la evolución de la conversión (α), algunos de los cuales se presentan en la (Tabla 2.3).

Tabla 2.3. Modelos matemáticos para la definición de (α) .

Nomenclatura	Modelo	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
<i>Modelos de difusión</i>			
D ₁	Difusión Unidimensional	$\left(\frac{1}{2}\right) \cdot \alpha^{-1}$	α^2
D ₂	Control difusional (Janders)	$\frac{2 \cdot (1-\alpha)^{2/3}}{1 - (1-\alpha)^{1/3}}$	$\left[1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right]^2$
D ₃	Control difusional (Crank)	$\frac{2}{3} \cdot \left[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1\right]^{-1} \left(1 - \frac{2}{3}\alpha\right) - (1 - \alpha)^{2/3}$	
<i>Modelos de reacción</i>			
R ₁	Mampel (Primer Orden)	$1 - \alpha$	$1 - \alpha$
R ₂	Mampel (Segundo Orden)	$(1 - \alpha)^2$	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$
<i>Modelos de contracción geométrica</i>			
C ₁	Cilindro contraído	$2 \cdot (1 - \alpha)^{1/2}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
C ₂	Esfera contraída	$3 \cdot (1 - \alpha)^{2/3}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$

Tomado de: (Martínez, 2022)

2.5. Antecedentes Locales

La caracterización térmica y fisicoquímica de diferentes tipos de biomasa ha sido objeto de diversos estudios con el fin de evaluar su potencial como fuente energética alternativa. Uno de estos trabajos es el desarrollado por Varma y Mondal (2016), quienes estudiaron el bagazo de caña de azúcar mediante técnicas como el análisis próximo, último, difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), complementadas con análisis termogravimétrico (TGA). A partir de este último, se obtuvo el comportamiento de degradación térmica del material y se estimaron los parámetros cinéticos empleando los métodos sin modelo de Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) y Ozawa–Flynn–Wall (OFW), logrando valores de energía

de activación de 91.64 kJ/mol y 104.43 kJ/mol, respectivamente. Estos resultados representan una base importante para comparar el desempeño térmico de otros tipos de biomasa tratada.

Por otro lado, Wang et al. (2018) realizaron una revisión detallada sobre la tecnología de carbonización hidrotermica aplicada a residuos de biomasa, abordando las condiciones del proceso, fundamentos y propiedades fisicoquímicas del hidrocarbón generado. El estudio resalta el papel del hidrocarbón como precursor para la obtención de carbón activado, además de señalar las ventajas técnicas y medioambientales del proceso HTC. También se proponen áreas clave para investigaciones futuras, especialmente en lo relacionado con la mejora del rendimiento energético del producto sólido.

Complementando esta línea temática, Kumar et al. (2018) llevaron a cabo una revisión exhaustiva del estado del arte de diversas tecnologías hidrotermicas aplicadas a materia prima lignocelulósica. En su análisis, discuten los principios termodinámicos involucrados en estos procesos y destacan su potencial como alternativa energética sostenible frente a los combustibles fósiles. Asimismo, el estudio identifica vacíos importantes en la literatura, lo cual constituye una motivación para continuar explorando esta tecnología con miras a su eventual comercialización.

Finalmente, el trabajo de Hourlier et al. (2019) ofrece un enfoque metodológico valioso para el estudio de la descomposición térmica mediante TGA. En su investigación sobre oxalato de calcio, se observaron tres picos principales en el termograma, siendo el más representativo el que se presentó alrededor de los 510 °C, correspondiente a la mayor pérdida de masa. Este estudio resulta útil como referencia para la calibración y validación de los equipos TGA utilizados en análisis térmicos de biomasa, debido a su detallada interpretación de los eventos térmicos observados.

Capítulo 3. Metodología Experimental

3.1. Materiales

3.1.1. Tronco original (TO) e hidrocarbonizados (HC)

Las muestras de tronco original (TO) se recolectaron en una planta arenera ubicada en el sector El Hormiguero, aledaña al río Cauca (Valle del Cauca, Colombia), siguiendo la norma ISO 18135. Los troncos se trasladaron al laboratorio del Grupo GCTC (Universidad del Valle), donde se secaron al aire hasta masa constante para evitar su biodeterioro durante el proyecto. Una vez secos, se almacenaron en bolsas selladas para minimizar la reabsorción de humedad y prevenir degradación. La Figura 3.1 ilustra las pilas de troncos flotantes en el sitio de recolección.



Figura 3.1. *Troncos flotantes en las riberas del Río Cauca.*

Las muestras hidrocarbonizadas (HC) provienen del estudio de Rojas & Arcos (2025). Se sintetizaron en reactores por lotes (con y sin agitación) a 200, 210 y 220 °C, con tiempos de residencia de 1 y 2 h y relaciones agua:tronco de 5:1 y 10:1.

3.1.2. Aire

El oxidante fue aire seco, con composición 79 % molar N_2 y 21 % O_2 . Mediante balances de materia se estableció el flujo mínimo de aire al reactor para garantizar un exceso estequiométrico de oxígeno ≥ 20 % durante la combustión.

3.1.3. Silica gel

La sílica gel se empleó para deshumidificar el aire de combustión mediante un filtro instalado aguas arriba del rotámetro y antes de la entrada al reactor.

3.2. Calibración controlador de temperatura macro TGA

Se calibró el controlador de temperatura del sistema macro-TGA utilizando un termómetro patrón con termopar tipo K, a fin de verificar y corregir desviaciones de lectura y asegurar exactitud, reproducibilidad y trazabilidad metrológica. Un esquema del montaje experimental se muestra en la Figura 3

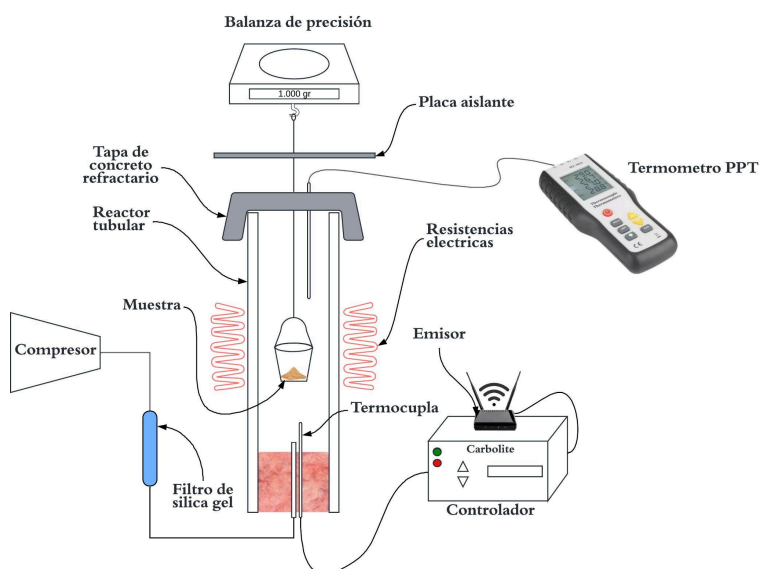


Figura 3.2. Montaje experimental para calibración de controlador de temperatura.

La comparación entre la lectura del controlador y la temperatura real (termómetro previamente calibrado) reveló una desviación sistemática. Con estos datos se construyó la curva de calibración empleada en todas las pruebas (Figura 3.3).

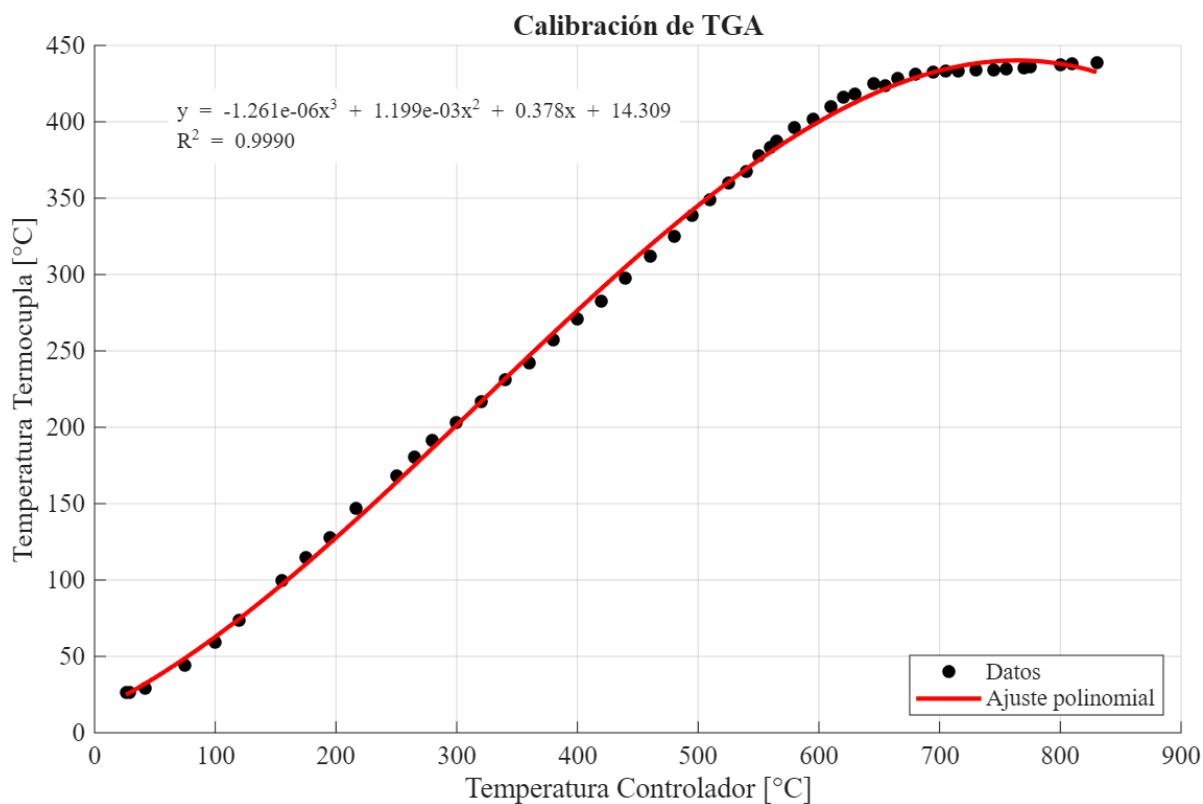


Figura 3.3. Curva de calibración del controlador de temperatura.

3.3. Balanza macro TGA con equipos auxiliares

La reactividad de las muestras se evaluó por termogravimetría en una balanza termogravimétrica macro (macro-TGA) implementada en el Laboratorio de Transformación de Carbono (Escuela de Ingeniería Química). El sistema cuenta con un horno tubular Carbolite Gero, modelo STF 15/180, con controlador 3216. El esquema del equipo y auxiliares se presenta en la Figura 3.4; la capacidad operativa del crisol es de 1.0 g de muestra.

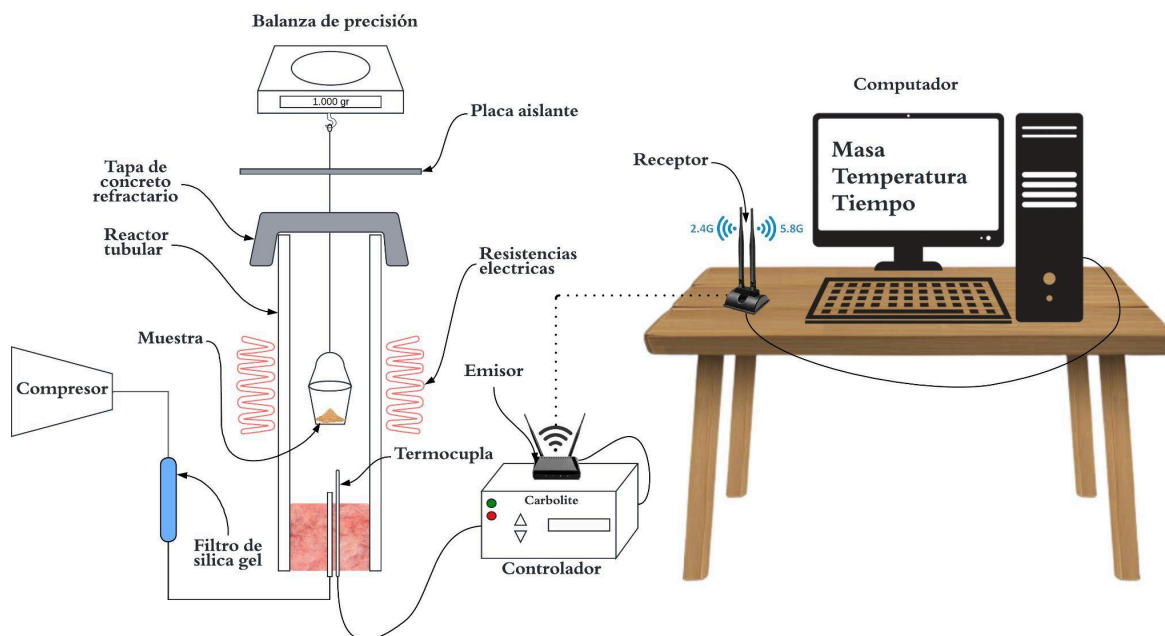


Figura 3.4. Esquema de balanza macro-termogravimétrica con sus equipos auxiliares.

Una fotografía de la balanza macro-TGA se presenta en la Figura 3.5.



Figura 3.5. Fotografía del macro-TGA.

Para minimizar infiltraciones de aire al reactor, se fabricó un tapón de entrada en cemento refractario, que soporta alta temperatura, con orificio para el paso de la varilla de la balanza y la salida de gases de combustión. La zona isotérmica del horno se determinó a partir del manual del equipo, ubicando el crisol en el centro de dicha región.

La balanza utilizada para registrar la pérdida de masa fue una OHAUS SPX 2201 (dos cifras decimales; Figura 3.6), instalada en la parte superior del sistema para sostener el crisol.



Figura 3.6. Balanza OHAUS SPX 2201.

El suministro de aire se realizó con un compresor WOLFOX WF0736 (24 L), conectado a un rotámetro Cole-Parmer PMR 1-010273, y de un filtro de humedad (sílica gel y lana de vidrio) y un medidor de flujo Porter; el caudal se fijó en 1 L min^{-1} en todos los ensayos (Figura 3.7).

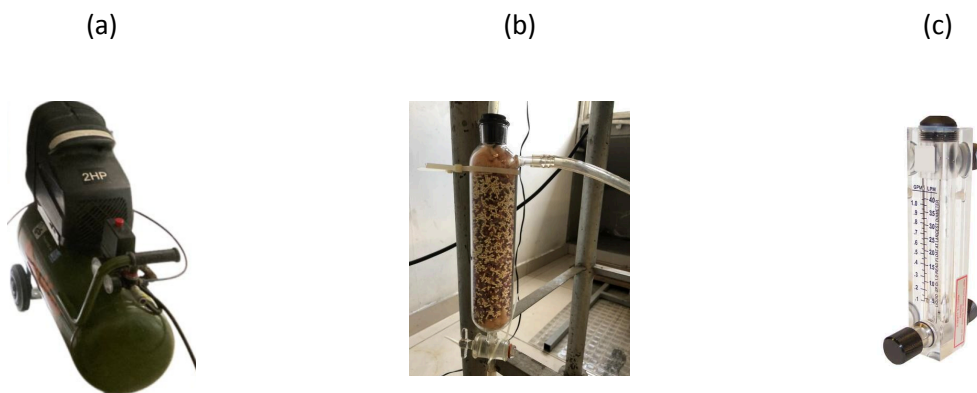


Figura 3.7. Sistema de flujo de aire, (a) compresor, (b) filtro, (c) medidor de flujo.

Para proteger la balanza del calentamiento por convección de los gases calientes, se instaló una placa aislante superior de cemento refractario con orificio de paso (Figura 3.8).



Figura 3.8. Tapón y placa aislante de cemento refractario.

El sistema macro-TGA se integró a un modelo de comunicación *backend IoT* con dos servicios de aplicación, que enlazan el dispositivo electrónico de la mufla con la aplicación de escritorio “Analizador TGA”, permitiendo la adquisición sincrónica de masa (balanza analítica) y temperatura (termopar tipo K). El diseño del modelo fue desarrollado por (De la Cruz & Ramírez 2024).

Adicionalmente, se instaló una persiana negra de 3 m en las ventanas del recinto (Figura 3.9) para bloquear corrientes de aire externas y estabilizar la suspensión de la muestra.

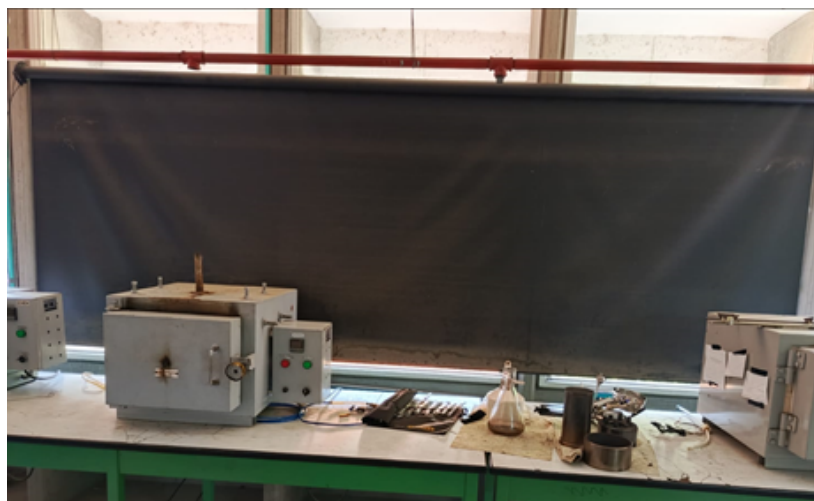


Figura 3.9. Instalación de persiana negra

Se dispuso también de un termopar externo (PP) para monitoreo independiente de la temperatura dentro del reactor (Figura 3.10).



Figura 3.10. Termocupla PP, externa en el equipo.

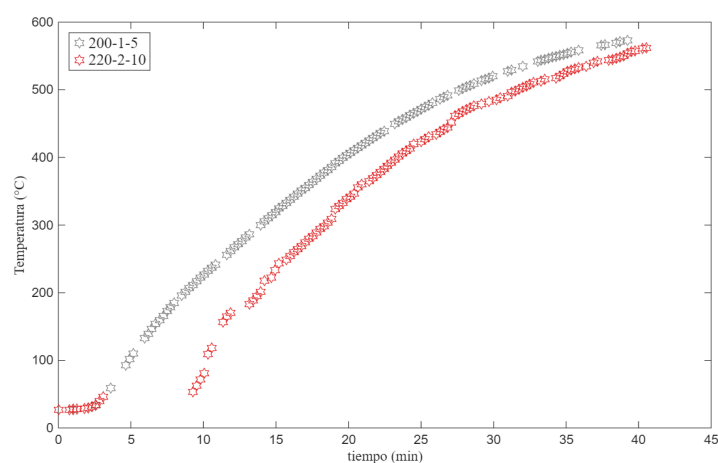
3.4. Experimentación en balanza macro TGA

Los experimentos se realizaron con una rampa de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, máxima pendiente operable sin disparos del controlador interno. Las corridas se efectuaron en orden aleatorio, incluyendo el TO. El código de identificación de cada muestra responde al formato temperatura–tiempo de residencia–relación agua/biomasa; por ejemplo, 200-1-5 corresponde a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 h y 5:1. El orden experimental se resume en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Orden de los experimentos y códigos.

Experimento	Orden del experimento	Código
1	6	TO
2	9	TO
3	1	200-1-5
4	5	200-1-5
5	11	200-1-10
6	8	200-2-10
7	3	220-1-5
8	4	220-2-5
9	7	220-1-10
10	12	220-2-10
11	10	220-2-10

El tiempo total de cada corrida dependió del tipo de muestra y condiciones de operación. La Figura 3.11 muestra los perfiles de temperatura para **200-1-5** y **220-2-10**, representativos de condiciones moderadas y severas, respectivamente.

**Figura 3.11.** Temperatura vs tiempo de muestras 200-1-5 y 220-2-10 en el macro-TGA

En ambos casos se observan trayectorias prácticamente superponibles, sin sobre impulsos u oscilaciones, lo cual evidencia repetibilidad y una buena sintonía del controlador de temperatura.

La Figura 3.12 muestra la evolución de la masa remanente.

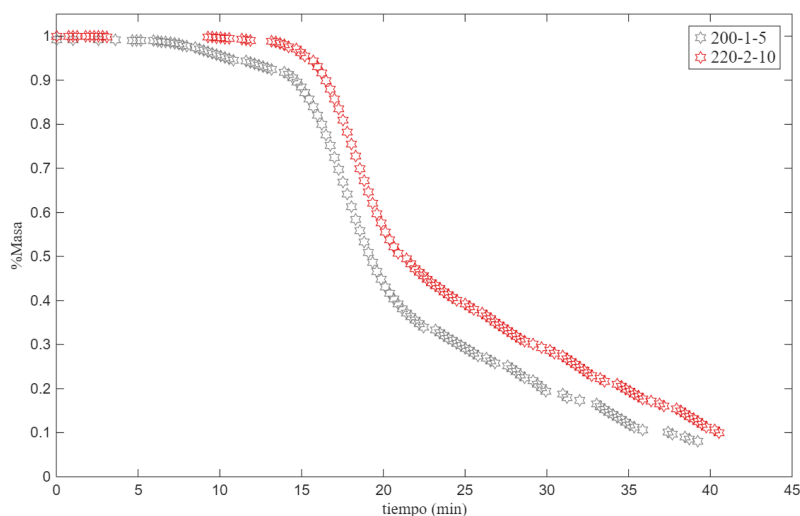


Figura 3.12. Masa vs tiempo de las muestras 200-1-5 y 220-2-10 en el macro-TGA

La muestra **220-2-10** exhibe mayor estabilidad térmica (menor pérdida de masa a igual tiempo/temperatura), consistente con un grado de carbonización superior y/o mayor eliminación previa de volátiles durante la HTC. En contraste, **200-1-5** presenta mayor susceptibilidad a la degradación térmica.

3.5. Tratamiento de datos y obtención de indicadores

Dado el ruido inherente a un arreglo termogravimétrico a escala macro, los termogramas se suavizaron mediante un filtro Gaussiano antes del cálculo de los diagramas **%masa** y **DTG**. El Anexo 1 contiene el código en Python empleado para la suavización.

3.6. Obtención de parámetros cinéticos

Las temperaturas características T_i , T_p y T_b , la velocidad máxima de descomposición $(DTG)_{Max}$ y los indicadores de reactividad (índice de ignición e índice de combustión) se determinaron con un script en Python® desarrollado por Martínez (2022). El procedimiento segmenta cada termograma en dos etapas:

- **Etapas 1:** desde la temperatura inicial hasta T_p .
- **Etapas 2:** desde T_p hasta la temperatura final.

En cada etapa se estimaron la energía de activación E y el factor pre-exponencial A mediante los modelos cinéticos listados en la Tabla 2.3. El Anexo 2 incluye el código correspondiente.

3.7. Selección del modelo cinético

La selección del modelo se basó en el Criterio de Información Bayesiano (BIC) (Ec. 3.1) *ver anexo 3*, que pondera la calidad del ajuste frente a la parsimonia del modelo (Watanabe, 2013). Un BIC más bajo indica mejor compromiso entre ajuste y complejidad, reduciendo el riesgo de sobreajuste y favoreciendo una elección robusta.

$$BIC = k \cdot \ln(n) - 2 \cdot \ln(\hat{L}) \quad (3.1)$$

Donde:

k = Número de parámetros estimados por el modelo

n = Número de observaciones experimentales

$\hat{L}$ = Valor máximo de la función de verosimilitud del modelo

A menor valor de BIC, mejor es el equilibrio entre ajuste y simplicidad del modelo, lo que ayuda a evitar el sobreajuste y garantiza una selección más robusta.

Capítulo 4. Análisis y Discusión De Resultados

4.1. Morfologías de muestras TO e HC

La evolución morfológica de la biomasa leñosa recolectada en el río Cauca (TO) frente al tratamiento hidrotérmico (HTC) se aprecia en la Figura 4.1 para tres estados: (a) TO, (b) 200-1-5 y (c) 220-2-10.



Figura 4.1. Morfologías de muestras (a) TO, (b) 200-1-5, (c) 220-2-10.

La muestra TO presenta una estructura fibrosa de tonalidad clara, con fragmentación irregular y rasgos de una matriz lignocelulósica intacta rica en humedad, celulosa y hemicelulosa

A 200 °C, 1h y relación agua/biomasa 5:1 (200-1-5), se observa un leve oscurecimiento y pérdida de definición en bordes, coherente con el inicio de deshidratación y despolimerización parcial. En condiciones más severas (220 °C, 2 h, 10:1; 220-2-10), el material adquiere color marrón oscuro, aspecto más homogéneo y mayor densidad aparente, evidenciando carbonización avanzada, aromatización y consolidación de una fase carbonosa más recalcitrante. Esta progresión concuerda con la literatura sobre evolución estructural bajo HTC (Zhang et al., 2016)

4.2. Análisis próximo de TO e HC

La Tabla 4.1 resume el análisis próximo (base seca, bs) para TO y los HC: cenizas (CZ), materia volátil (MV), carbono fijo (CF) y la razón MV/CF.

Tabla 4.1. Análisis próximo de muestras TO e HC

Muestra	CZ [%]	MV [%]	CF [%]	MV/CF
TO	6.09	87.87	6.04	14.5
200 - 1 - 5	4.53	86.84	8.63	10.1
200 - 1 - 10	4.31	86.67	9.02	9.60
200 - 2 - 10	3.21	84.07	12.72	6.61
220 - 1 - 10	4.91	84.68	10.41	8.13
220 - 2 - 10	3.23	80.02	16.75	4.78
220 - 1 - 5	2.89	87.65	9.46	9.26
220 - 2 - 5	4.32	77.41	18.56	4.24

*Porcentajes reportados en base seca.

La muestra TO presenta valores de CZ = 6.09 %, MV = 87.87 % y CF = 6.04 %, lo que corresponde a un perfil típico de biomasa leñosa sin pretratamiento, caracterizada por alta fracción volátil y bajo grado de carbonización (Reza et al., 2015).

En el HTC a 200 °C y 1 h con una relación líquido/sólido de 5:1 (200–1–5), se observa un incremento del carbono fijo a 8.63 %, acompañado de una reducción de MV (86.84 %) y de cenizas (4.53 %), indicando la depuración parcial de compuestos inorgánicos. A mayor dilución (200–1–10), los valores son similares (CF = 9.02 %, MV = 86.67 %, CZ = 4.31 %). Con 2 h de residencia a la misma temperatura (200–2–10), el carbono fijo aumenta a 12.72 %, mientras que

las cenizas descienden a 3.21 %, lo que sugiere que un tiempo de reacción mayor intensifica la carbonización aún con alta dilución (Reza et al., 2015).

Cuando la temperatura se incrementa a 220 °C, los efectos son más notorios. A 1 h con relación 10:1 (220–1–10), el CF alcanza 10.41 % con cenizas de 4.91 %, mientras que a 2 h (220–2–10) se eleva hasta 16.75 % y el CZ disminuye a 3.23 %, confirmando la mayor severidad del tratamiento. La condición 220–1–5 destaca con el menor contenido de cenizas (2.89 %) y un CF de 9.46 %, mientras que la muestra 220–2–5 exhibe el valor máximo de carbono fijo en el conjunto (18.56 %), aunque con un contenido de materia volátil más reducido (77.41 %), reflejando una carbonización eficiente y un grado superior de transformación.

La razón MV/CF confirma esta tendencia, desde un valor inicial de 14.5 en la muestra TO, se reduce progresivamente a 10.1 – 9.6 en las condiciones de 200 °C, hasta alcanzar mínimos de 4.24 – 4.78 a 220 °C (2 h). Esta disminución evidencia una menor reactividad frente a la combustión y mayor estabilidad térmica, asociada al incremento en la aromaticidad de los sólidos obtenidos (Rousset et al., 2012; Hourlier, 2019). Tales reducciones de MV/CF suelen traducirse en menores velocidades de ignición y combustión, otorgando a los hidrocarburos un comportamiento más cercano al de carbones fósiles (Basu, 2013).

4.3. Análisis último de TO e HC

El análisis elemental (Tabla 4.2) muestra enriquecimiento en C y reducción en H y O tras HTC, consistente con desoxigenación y pérdida de grupos polares (hidroxilo, carbonilo), lo que eleva la estabilidad térmica y desplaza la descomposición a mayores temperaturas (Funke & Ziegler, 2010; Shen et al., 2010). Disminuciones de N-S-Cl mejoran el perfil ambiental y reducen el potencial de emisiones corrosivas en TGA (Cutimbo Quispe, 2017).

El **HHV** aumenta con el enriquecimiento en C y la desoxigenación, favoreciendo el desempeño energético; por ejemplo, 220-1-5 y 220-2-5 alcanzan HHV $\sim 18.4 \text{ MJ kg}^{-1}$, superiores al TO ($\sim 15.8 \text{ MJ kg}^{-1}$) y a condiciones menos severas. Este enriquecimiento energético es coherente con la literatura y con la serie de HC sintetizados en el proyecto (Rojas & Arcos, 2025).

Tabla 4.2. Análisis último de TO y HTC, bs.

Muestra	C [%]	H [%]	O [%]	N - S- Cl [%]	HHV [MJ/kg]	Relación C/H
TO	41.64	6.30	45.17	6.89	15.786	6.91
200-1-5	43.77	6.30	44.67	5.26	16.554	6.95
200-1-10	44.09	6.30	44.59	5.02	16.669	7.00
200-2-10	46.64	6.20	43.29	3.87	17.580	7.52
220-1-10	44.97	6.38	45.11	3.54	16.987	7.22
220-2-10	44.60	6.18	43.57	5.65	16.844	8.15
220-1-5	49.24	5.84	39.89	5.03	18.494	7.05
220-2-5	48.88	6.00	41.24	3.88	18.373	8.43

4.4. Reactividad a la combustión de TO e HC

4.4.1. Termogravimetría de TO e HC

Los termogramas TGA/DTG, a bajas y altas condiciones de severidad Figura 4.2 exhiben tres etapas: (i) eliminación de humedad y volátiles ligeros, (ii) descomposición oxidativa de hemicelulosa/celulosa/lignina y (iii) combustión del residuo carbonoso. La muestra TO, con la mayor MV, muestra pérdidas de masa más altas, indicativas de alta reactividad. En contraste, los HC de mayor severidad presentan menor pérdida de masa, coherente con menor MV y mayor CF.

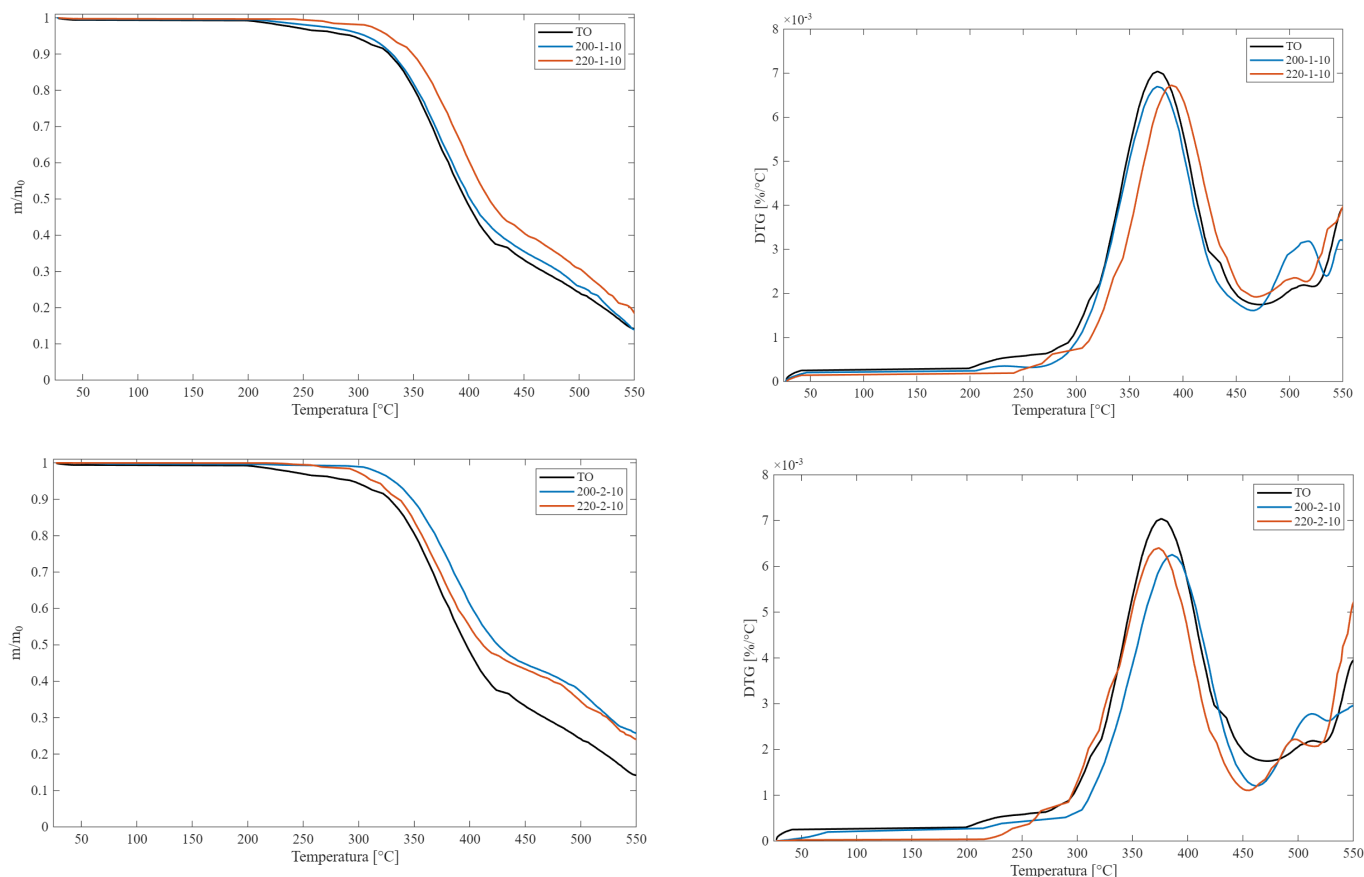


Figura 4.2. TGA y DTG de TO y HC obtenidos a diferentes condiciones de operación.

Un combustible presenta una mayor reactividad a la combustión cuando su temperatura de combustión T_p es la más baja. Este comportamiento ha sido observado en procesos de torrefacción seca, como lo señala (Martínez, 2022), quien demostró que las temperaturas características del residuo agrícola crudo (RAC) fueron inferiores a las de los materiales biocarbonizados. En consecuencia, el proceso de combustión del TO original requiere un menor aporte energético, lo cual se asocia directamente con su mayor contenido de materia volátil, responsable de facilitar la ignición y acelerar la oxidación térmica

Las temperaturas características (T_i , T_p , T_b) y la velocidad máxima de descomposición $(DTG)_{\max}$ Tabla 4.3 confirman este patrón: TO exhibe la T_p más baja y $(DTG)_{\max}$ relativamente alta; los

HC, especialmente 220-2-5, incrementan T_p y reducen la tasa de descomposición, reflejando combustión más lenta y sólidos más estables.

Tabla 4.3. Temperaturas características, velocidad máxima y promedio de descomposición.

Muestra	T_i (°C)	T_p (°C)	T_b (°C)	$(DTG)_{max}$	$(DTG)_{Prom}$
TO	224.67	357.45	439.02	6.876E-03	2.410E-03
200-1-5	159.66	361.80	437.04	6.305E-03	2.163E-03
200-1-10	239.24	362.49	435.16	6.697E-03	2.375E-03
200-2-10	229.06	367.29	432.50	6.255E-03	2.557E-03
220-1-5	242.23	364.04	425.44	6.874E-03	2.072E-03
220-2-5	145.26	373.37	426.48	6.898E-03	2.680E-03
220-1-10	243.23	370.01	429.53	6.725E-03	2.014E-03
220-2-10	164.45	372.70	453.25	6.385E-03	2.014E-03

4.4.2 Indicadores de reactividad a la combustión

Para incorporar simultáneamente temperatura y magnitud de cambio de masa, se calcularon el índice de ignición (I_n) y el índice de combustión (S_n) Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Indicadores de combustión.

Muestra	S_n [% ² min ⁻² °C ⁻³]	I_n [% min ⁻¹ °C ⁻²]
TO	7.479E-13	8.562E-08
200-1-5	1.224E-12	1.092E-07
200-1-10	7.048E-13	7.435E-08
200-2-10	5.705E-13	7.795E-08
220-1-5	2.055E-12	1.272E-07
220-2-5	5.331E-13	7.473E-08
220-1-10	1.049E-12	1.042E-07
220-2-10	6.387E-13	7.723E-08

En la comparación de resultados se observa que, respecto a la biomasa sin tratar (TO), algunas muestras hidrocarbonizadas presentan valores de S_n e I_n menores, mientras que otras muestran

incrementos en dichos índices. Por ejemplo, muestras como 200-1-5, 220-1-10 y 220-2-10 presentan índices más bajos que TO, lo que indica una reducción en la reactividad a la combustión. En contraste, condiciones como 200-1-10, 200-2-10 y 220-2-5 generan índices superiores a TO, sugiriendo que en estos casos la hidrocarbonización aumentó la facilidad de ignición y la reactividad global. Esto refleja que el efecto del tratamiento no sigue una tendencia lineal, sino que depende de la combinación de parámetros de operación.

La reducción de los índices puede explicarse porque, bajo condiciones más severas de temperatura o tiempo de residencia, la biomasa pierde compuestos volátiles y concentra mayor carbono fijo, volviéndose más estable y menos fácil de encender. Por otro lado, el aumento en los índices bajo condiciones intermedias se asocia a que el material conserva fracciones de volátiles o grupos oxigenados que favorecen la oxidación, incrementando así la reactividad frente a la biomasa original. (Basu, 2013)

4.5. Cinética de la combustión

El criterio de selección del modelo cinético se estableció a través del índice bayesiano de información (BIC), siguiendo la metodología propuesta por (Martínez, K. 2022).

La conversión térmica (α) se ajustó por etapas con modelos representativos: R2 (reacción de segundo orden, Mampel) para la etapa inicial y D2 (difusión bidimensional, Janders) para la etapa final. La Tabla 4.5 resume energías de activación (E) y factores pre-exponenciales (A).

Tabla 4.5. Energías de activación y factor pre-exponencial para cinética por muestra.

Muestra	Etapas	E [kJ/mol]	A
TO	1	124.89	5.87E+09
	2	25.69	1.36
200 - 1 - 5	1	112.78	4.81E+08
	2	30.92	3.80
200 - 2 - 5	1	115.51	4.06E+08
	2	43.10	20.84
220 - 1 - 5	1	114.61	3.71E+08
	2	29.63	2.52
220 - 2 - 5	1	94.73	4.04E+06
	2	95.64	1.09E+05
200 - 1 - 10	1	117.99	7.07E+08
	2	31.29	2.98
200 - 2 - 10	1	125.89	2.39E+09
	2	29.53	2.28
220 - 1 - 10	1	120.83	7.57E+08
	2	32.82	3.89
220 - 2 - 10	1	102.41	2.51E+08
	2	26.38	1.52

En el análisis de la energía de activación, se observa que en la primera etapa (asociada principalmente a la desvolatilización), la biomasa original TO presenta un valor de 124.89 kJ/mol, mientras que las muestras hidrocarbonizadas muestran valores que oscilan entre 94.73 y 125.89 kJ/mol. Esto significa que, en la mayoría de los casos, la hidrocarbonización tiende a reducir la energía necesaria para iniciar la reacción, facilitando la degradación inicial. Sin embargo, en ciertas condiciones como la muestra 200-2-10, los valores se mantienen en rangos similares o incluso superiores al TO, lo que refleja que el efecto del tratamiento depende de los parámetros aplicados, (Wang, Q. 2012).

En la segunda etapa, relacionada con la combustión del material carbonoso residual, los resultados muestran un comportamiento opuesto. Mientras que en TO la energía de activación es baja (25.69 kJ/mol), en las muestras HC este valor se incrementa notablemente, alcanzando hasta 95.64 kJ/mol en el caso de la muestra 220-2-5. Esto indica que, después del tratamiento, el material presenta estructuras más estables y menos volátiles, cercanas al comportamiento de un carbón, lo cual hace que se requiera un mayor aporte energético para que ocurra la reacción en esta etapa. (Basu, 2013; Okolie, et al., 2019)

Al observar el factor pre-exponencial (A) en la primera etapa, se encuentra que TO presenta un valor muy alto ($5.87E+09$), mientras que las muestras HC muestran valores significativamente menores, en un rango de $4.04E+06$ a $2.39E+09$. Esta reducción refleja que la hidrocarbonización disminuye la frecuencia de colisiones efectivas o la complejidad de la reacción inicial, lo cual está en concordancia con la pérdida de compuestos volátiles y la transformación de la matriz en un material más homogéneo y estable. (Shen et al., 2010)

En contraste, en la segunda etapa, el valor de A para TO es extremadamente bajo (1.36), lo que indica que en la biomasa cruda esta fase es limitada y controlada por compuestos fácilmente oxidables. En las muestras HC, los valores aumentan considerablemente, llegando hasta $1.09\text{E}+05$ en la muestra 220-2-5. Esto sugiere que, aunque se requiere mayor energía para iniciar la reacción en esta etapa, una vez alcanzada, la frecuencia de reacciones efectivas es más elevada. En conjunto, los resultados muestran la transición de la biomasa hacia un material con características más próximas al carbón: menos reactivo en su ignición inicial, pero con una combustión secundaria más estable y sostenida. (Basu, 2013)

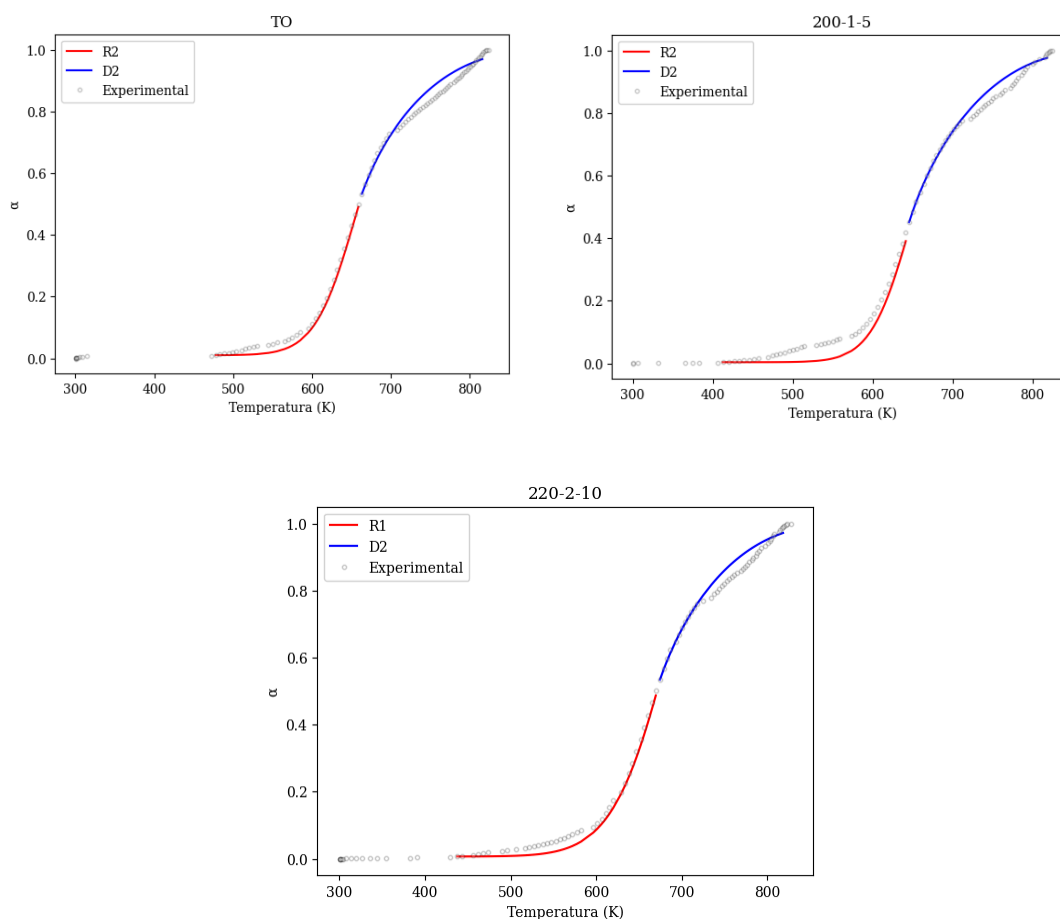


Figura 4.3. Ajuste de modelos para muestra original, condiciones menos severas y más severas.

En la figura 4.3 se observa la evolución de la conversión de la muestra (α) en función de la temperatura. El eje x corresponde a la temperatura (K), mientras que el eje y representa la fracción de conversión, que varía desde 0 (sin reacción) hasta 1 (conversión completa). Los puntos grises corresponden a los datos experimentales, mientras que las curvas de colores representan los ajustes cinéticos con dos modelos distintos: R2 (en rojo) y D2 (en azul).

En la primera parte de la curva (región baja de temperaturas), se aprecia que el modelo R2 describe adecuadamente el inicio de la reacción, reflejando la etapa inicial de desvolatilización y pérdida de compuestos más ligeros. En esta región, la conversión crece lentamente hasta alcanzar un punto de inflexión, donde la reacción comienza a acelerarse con el aumento de la temperatura. Posteriormente, en la segunda parte de la curva, el ajuste cambia al modelo D2, que representa con mayor precisión la etapa de conversión avanzada. Aquí, la pendiente de la curva disminuye progresivamente, indicando que el proceso se vuelve más controlado y se asocia con la descomposición de estructuras más estables y la formación de productos carbonosos.

Finalmente, puede notarse que la combinación de ambos modelos (R2 en la primera etapa y D2 en la segunda) permite describir de manera satisfactoria todo el comportamiento experimental, desde el inicio de la reacción hasta la conversión casi completa. Esto indica que el proceso no sigue un único mecanismo cinético, sino que se desarrolla en etapas diferenciadas: una inicial más rápida y dominada por compuestos volátiles, y otra más lenta controlada por la degradación del residuo carbonoso. (Naktiyok et al., 2017)

Capítulo 5. Conclusiones y Recomendaciones

5.1. Conclusiones

La evolución morfológica de la biomasa leñosa bajo condiciones de tratamiento hidrotérmico confirma una transición progresiva desde una matriz lignocelulósica húmeda e intacta (TO) hacia estructuras más densas y homogéneas, con evidente carbonización y aromatización en condiciones severas (220-2-10). Estos cambios, caracterizados por la pérdida de compuestos volátiles y la consolidación de una fase carbonosa estable, evidencian la efectividad del HTC en la transformación de biomasa en un material con mayor estabilidad y potencial energético, en concordancia con lo reportado en la literatura.

El análisis próximo evidencia que el tratamiento hidrotermal transforma de manera significativa la biomasa leñosa, reduciendo progresivamente la fracción volátil y las cenizas mientras aumenta el carbono fijo, especialmente a mayor tiempo de residencia y temperatura. Estos cambios se traducen en una disminución notable de la relación MV/CF, reflejando una menor reactividad y una mayor estabilidad térmica, características propias de un material más aromático y similar al carbón. En conjunto, los resultados confirman que el HTC permite modular la calidad del sólido obtenido, optimizando sus propiedades energéticas y su potencial como biocombustible sólido.

El tratamiento hidrotermal promueve un enriquecimiento en carbono y una reducción en hidrógeno y oxígeno, lo que mejora la estabilidad térmica y desplaza la descomposición de la biomasa hacia temperaturas más altas. Adicionalmente, la disminución de N, S y Cl reduce el riesgo de emisiones corrosivas, mejorando el perfil ambiental del material. Estos cambios se reflejan en un incremento del poder calorífico (HHV), que alcanza valores cercanos a 18.4 MJ·kg⁻¹ bajo condiciones severas, superiores al material original.

El análisis termo-gravimétrico confirma que la biomasa original (TO) presenta mayor reactividad a la combustión debido a su elevado contenido de materia volátil, evidenciado por mayores pérdidas de masa, menor temperatura de ignición y tasas de descomposición más altas. En contraste, los hidrocarburos generados bajo condiciones severas de HTC muestran menor reactividad, con temperaturas características de combustión más elevadas y una velocidad de descomposición reducida, reflejando la formación de sólidos más estables y resistentes a la oxidación térmica. Estos resultados corroboran la transición de un combustible altamente reactivo hacia materiales carbonizados con comportamiento más semejante al carbón.

El HTC modifica significativamente la cinética de descomposición térmica de la biomasa. En general, se observa que la energía de activación en la primera etapa del proceso (asociada a la degradación de componentes más reactivos) es mayor que en la segunda etapa, lo que indica una mayor exigencia energética para iniciar la descomposición. Tras el HTC, algunas muestras presentan un aumento en la energía de activación en la primera etapa, lo que sugiere una mayor estabilidad térmica del material tratado.

Las muestras tratadas con mayores tiempos de residencia mostraron parámetros cinéticos más elevados, efecto que se acentuó en las condiciones de alta temperatura y mayor duración del tratamiento. Esto evidencia una influencia significativa de estas variables en el comportamiento térmico y la reactividad del material. No obstante, no se identificó una relación directa entre la relación agua-biomasa y los parámetros cinéticos, lo que sugiere que este factor podría no tener un impacto determinante o que su efecto está condicionado por otras variables del proceso.

El análisis cinético, determinado mediante el índice bayesiano de información (BIC), evidencia que el tratamiento hidrotérmico induce cambios sustanciales en el comportamiento térmico de la

biomasa. En la etapa inicial de desvolatilización, los hidrocarburos presentan en general menores energías de activación y factores pre-exponenciales reducidos respecto al TO, lo que facilita la degradación de fracciones más reactivas. En la etapa de combustión del residuo carbonoso, se observa un aumento significativo tanto en la energía de activación como en el factor pre-exponencial, reflejando la formación de estructuras más condensadas y aromáticas, de menor volatilidad y con combustión más estable. Estos resultados confirman la transición del control cinético de tipo químico hacia un régimen difusional conforme se incrementa la severidad del HTC, otorgando a los sólidos obtenidos propiedades de estabilidad térmica y desempeño energético comparables a las del carbón mineral.

5.2. Recomendaciones

Los resultados obtenidos en el presente estudio permiten proponer las siguientes recomendaciones técnicas para investigaciones futuras:

- Considerar el empleo de tiempos de residencia mayores y temperaturas intermedias para identificar posibles umbrales estructurales donde se maximicen tanto la eficiencia energética como la reactividad del material.
- Incluir el ajuste a modelos cinéticos adicionales que contemplen mecanismos complejos o multietapa, para representar con mayor precisión la conversión térmica bajo diferentes condiciones de HTC.
- Realizar los análisis termogravimétricos con un rango de temperatura más amplio, que permita estudiar biomásas con un poder calorífico superior como las muestras tratadas en el reactor pair.

Capítulo 6. Referencias

Agencia Internacional de Energía (IEA). (2023). Renewables 2023. Recuperado de <https://www.iea.org/reports/renewables-2023>

Aguilar, J., & Ramírez, D. (2020). *Aprovechamiento de biomasa lignocelulósica para la producción de energía*. Editorial Universidad Nacional.

Andrade Navia, J. M., Olaya Amaya, A., & Caviedes Rubio, D. I. (2024). Environmental impacts generated by the hydroelectric power plant El Quimbo - Colombia. An ex-post evaluation. *Pensamiento Americano*, 17(34). <https://doi.org/10.21803/penamer.17.34.759>

Arteaga-Pérez, L. E., Segura, C., & Diéguez Santana, K. (2016). Procesos de torrefacción para valorización de residuos lignocelulósicos. Análisis de posibles tecnologías de aplicación en Sudamérica. *Afinidad. Journal of Chemical Engineering Theoretical and Applied Chemistry*, 73(573). <https://raco.cat/index.php/afinidad/article/view/308445>

Basu, P. (2013). Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction. Practical Design and Theory (2nd ed.). Elsevier.

Carmona Cerda, R. J. (2015). CARACTERIZACIÓN FÍSICA, QUÍMICA Y ENERGÉTICA DE BIOMASA LEÑOSA COMO MATERIA PRIMA BIOCMBUSTIBLE. Córdoba: Universidad de Córdoba.

Cutimbo Quispe, M. (2017). Estudio exploratorio del proceso de co-combustión de carbón y biomasa mediante análisis termogravimétrico para su aprovechamiento en la generación de calor. Universidad Nacional de Colombia.

Chen, Z., Guo, Y., Luo, L. et al. A critical review of hydrochar based photocatalysts by hydrothermal carbonization: synthesis, mechanisms, and applications. *Biochar* 6, 74 (2024). <https://doi.org/10.1007/s42773-024-00364-9>

Emedec. (2021). Anatomía vegetal aplicada a la identificación de maderas tropicales. <https://www.emedec.org>

Erick, M. C. J., Miranda, G., Sandra, D., Argueta, E., Wachter, N. H., Silva, M., Valdez, L., Cruz, M., Gómez-Díaz, R. A., Casas-saavedra, L. P., Mediavilla, J., Fernández, M., Nocito, A., Moreno, A., Barrera, F., Simarro, F., Jiménez, S., Díaz, M., Llorca, T., ... Faizi, M. F. (2016). POTENCIAL ENERGÉTICO DE LA BIOMASA RESIDUAL AGRÍCOLA EN COLOMBIA. *Revista CENIC. Ciencias Biológicas*, 152(3).

Funke, A., & Ziegler, F. (2010). Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. 4(2), 160–177. <https://doi.org/10.1002/bbb.198>

García, R., Pizarro, C., Lavín, A. G., & Bueno, J. L. (2011). Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. *Bioresource Technology*, 103(1), 249-258. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.10.004>

Glassman, I., & Yetter, R. A. (2008). Combustion Ed. 4 Glassman. In *Journal of Experimental Psychology: General* (Vol. 136, Issue 1).

Guo, Z., Liu, M., He, H., Song, F., Chen, X., Guo, F., Chen, J., Lu, S., Sang, S., & Wu, J. (2024). Co-pyrolysis and co-combustion characteristics of low-rank coal and waste biomass: Insights into interactions, kinetics and synergistic effects. *Journal Of The Energy Institute*, 101918. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2024.101918>

Hourlier, D. Thermal decomposition of calcium oxalate: beyond appearances. *J Therm Anal Calorim* 136, 2221–2229 (2019). <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7888-1>

Inventario Nacional de PCB | Portal CVC. (s. f.). https://www.cvc.gov.co/documentos/Inventario_Nacional_de_PCB

JULIO FABIO DE LA CRUZ GÓMEZ, ALEXIS ALBERTO RAMÍREZ OROZCO, ANALIZADOR TERMOGRAVIMÉTRICO PARA EL ESTUDIO DEL CARBÓN, Tesis Maestría, Universidad Tecnológica de Pereira (2024).

Kumar, M., Oyedun, AO y Kumar, A. (2017). *Una revisión sobre el estado actual de varias tecnologías hidrotermales sobre materia prima de biomasa. Departamento de Ingeniería Mecánica, 10-263 Centro de Innovación en Ingeniería Donadeo .*

Krzywański, J., Rajczyk, R., & Nowak, W. (2014). Model Research of Gas Emissions From Lignite and Biomass Co-Combustion in a Large Scale CFB Boiler. *Chemical And Process Engineering New Frontiers*, 35(2), 217-231. <https://doi.org/10.2478/cpe-2014-0017>

Naktiyok, J., Bayrakçeken, H., Özer, A. K., & Gülaboğlu, M. Ş. (2017). Investigation of combustion kinetics of Umutbaca-lignite by thermal analysis technique. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 129, 531-539.

Martínez, K. (2022). Torrefacción, densificación y combustión de residuos agrícolas de corte de caña de azúcar (RAC). [Tesis Doctoral en Ingeniería, Universidad del Valle].

Melo, L. F., Cuartas, C. A., & Castaño, C. A. (2015). *Dinámica fluvial y vegetación ribereña en ecosistemas tropicales*. *Revista Colombiana de Ecología*, 19(2), 45–57.

Obernberger, I. (2005). Ash related problems in biomass combustion plants. Technische Universiteit Eindhoven.

Okolie, J. A., Nanda, S., Dalai, A. K., & Kozinski, J. A. (2019). Optimization and modeling of process parameters during hydrothermal gasification of biomass model compounds

to generate hydrogen-rich gas products. *International Journal Of Hydrogen Energy*, 45(36), 18275-18288. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.132>

Pecha, M. B., & Garcia-Perez, M. (2020). Pyrolysis of lignocellulosic biomass: oil, char, and gas. En Elsevier eBooks (pp. 581-619). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-815497-7.00029-4>

Reza, M. T., Rottler, E., Herklotz, L., & Wirth, B. (2015). Hydrothermal carbonization (HTC) of wheat straw: Influence of feedwater pH prepared by acetic acid and potassium hydroxide. *Bioresource Technology*, 182, 336–344. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.024>

Rojas, A., & Barraza, J. (2007). Caracterización morfológica del carbonizado de carbones pulverizados: estado del arte. *Revista Facultad Ingeniería Universidad Antioquia*, 41.

Romero Salvador, A. (2010). APROVECHAMIENTO DE LA BIOMASA COMO FUENTE DE ENERGÍA ALTERNATIVA A LOS COMBUSTIBLES FÓSILES. *Revista académica de ciencias exactas físicas naturales (españa)*, 331-345.

Rousset, P., Pétrissans, M., Petterson, M., & Gérardin, P. (2012). Effect of heat treatment on the chemical composition and FT-IR spectra of *Pinus sylvestris* sawdust. *Wood Science and Technology*, 46, 221–232.

Saadatkah, N., Carillo Garcia, A., Ackermann, S., Leclerc, P., Latifi, M., Samih, S., ... & Chaouki, J. (2020). Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98(1), 34-43.

Sarmiento J, (2021). Reactividad a la combustión de residuos agrícolas de corte de caña de azúcar (rac) carbonizados hidrotérmicamente

Sabogal, O. S., Valin, S., Thiery, S., & Salvador, S. (2021). Design and thermal characterization of an induction-heated reactor for pyrolysis of solid waste. *Process Safety And Environmental Protection*, 173, 206-214. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.07.018>

Shen, D., Gu, S., Luo, K., Wang, S., & Fang, M. (2010). *The pyrolytic behavior of cellulose in lignocellulosic biomass: A review*. *RSC Advances*, 101(2), 937–947. <https://doi.org/10.1039/b910824e>

Slopiecka, K., Bartocci, P., & Fantozzi, F. (2012). Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis. *Applied Energy*, 97, 491-497. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.12.056>

Sumio Watanabe. 2013. A widely applicable Bayesian information criterion. *J. Mach. Learn. Res.* 14, 1 (January 2013), 867–897.

Varma, A. K., & Mondal, P. (2016). Physicochemical Characterization and Pyrolysis Kinetic Study of Sugarcane Bagasse Using Thermogravimetric Analysis. *Journal of Energy Resources Technology, Transactions of the ASME*, 138(5), 1–11. <https://doi.org/10.1115/1.4032729>

Wang, T., Zhai, Y., Zhu, Y., Li, C., & Zeng, G. (2018). A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90, 223-247.

Wang, Q., Zhao, W., Liu, H., Jia, C., & Xu, H. (2012). Reactivity and kinetic analysis of biomass during combustion. *Energy Procedia*, 17, 869–875. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.02.181>

Zhang, S., Chen, T., Li, W., Dong, Q., & Xiong, Y. (2016). Physicochemical properties and combustion behavior of duckweed during wet torrefaction. *Bioresource Technology*, 218, 1157–1162. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.07.086>