

Evaluación de la Combustión del Residuo de Sacha Inchi (*Plukenetia Volubilis* L) y
Dimensionamiento del Reactor para su Procesamiento

Luis Carlos Alvarez López

Camilo Arturo Oyuela Peñaranda

Trabajo de Grado para Optar el título de Ingeniero Mecánico

Director

Yesid Javier Rueda Ordoñez

Doctor en Ingeniería Mecánica

Co-director

Raúl Andrés Serrano

Ingeniero mecánico.

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingeniería Físico-Mecánicas

Escuela de Ingeniería Mecánica

Bucaramanga

2020

Contenido

	Pág.
Introducción	11
1. Objetivos	14
1.1 Objetivo General.....	14
1.2 Objetivos Específicos.....	14
2. Cuerpo del Trabajo	16
2.1 Referentes Teórico	16
2.1.1 Estado del arte.....	19
3. Materiales y Métodos.....	27
3.1 Preparación de la biomasa y su caracterización.....	27
3.2 Análisis de descomposición térmica.....	29
3.3 Modelado de la descomposición térmica.....	29
3.4 Dimensionamiento del reactor	35
3.4.1 Estequiometria y temperatura de llama adiabática.	35
3.4.2 Combustión experimental.	36
3.4.3 Balances de energía.....	37
3.4.4 Dimensionamiento cámara de combustión.	38

3.4.5 Dimensionamiento intercambiador de calor.	38
4. Resultados y Discusiones.....	40
4.1 Caracterización de la biomasa	40
4.2 Descomposición térmica de la biomasa.....	41
4.3 Modelado cinético.....	42
4.3.1 Determinación de la energía de activación aparente.....	42
4.3.2 Determinación del factor pre exponencial, el modelo de reacción y energía de activación final.	43
4.3.3 Aplicación de método de reacciones paralelas.	46
4.4 Dimensionamiento del reactor	48
4.4.1 Estequiometria y temperatura de llama adiabática.	48
4.4.2 Resultados combustión experimental.	49
4.4.3 Resultados balances de energía.....	50
4.4.4 Dimensionamiento de la cámara de combustión.	50
4.4.5 Dimensionamiento del intercambiador de calor.	51
5 Conclusiones	51
Referencias Bibliográficas	53

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Clasificación de los procesos de conversión termoquímicos.....	20
Tabla 2. Composición elemental de la biomasa.....	21
Tabla 3. Variación del PCI con el contenido de humedad de la biomasa.....	22
Tabla 4. Intervalos de temperatura de la descomposición de materiales lignocelulósico	23
Tabla 5. Energía de activación de diferentes biomásas mediante el método isoconversional.....	26
Tabla 5. Calor específico de los gases de combustión.....	37
Tabla 6. Características físico-químicas y térmicas de la PVL.	40
Tabla 7. Modelos de reacción cinética para $f(\alpha)$ y $g(\alpha)$	43
Tabla 8. Parámetros modelo global	45
Tabla 9. Validación del modelo global	45
Tabla 10. Parámetros modelo de reacciones paralelas.....	48
Tabla 11. Validación del modelo de reacciones paralelas	48
Tabla 12. Temperaturas experimentales de gases de combustión y agua de depósito	49

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Fruto de la Sacha inchi (PVL) y productos que se elaboran de ella.....	12
Figura 2. Representación de la estructura de la biomasa lignocelulósica.....	17
Figura 3. Índices de área cosechada y producción Sacha Inchi en Colombia. Ministerio de Agricultura de Colombia.....	19
Figura 4. Equipos utilizados en la preparación de la biomasa a) Molino de martillos b) Tamizadora eléctrica c) Tamiz número 100.	27
Figura 5. Horno mufla Terrigeno.....	28
Figura 6. Bomba calorimétrica Parr 6200.....	29
Figura 7. Selección de los parámetros w_i y w_f	30
Figura 8. Cámara de combustión, Laboratorio de combustión, Ingeniería Mecánica, UIS.....	36
Figura 9. Factor de corrección para un IC de flujo cruzado no mezclado	39
Figura 10. TGA normalizado(a) y DTG (b) de la PVL.	41
Figura 11. Energía de activación aparente por los métodos de Friedman y Vyazovkin.....	42
Figura 12. Comparación de los modelos de reacción teóricos vs los resultados experimentales.	43
Figura 13. Linealización del $\ln(d\alpha/dt)/(f(\alpha))$ vs $1/T$ [K]	44
Figura 14. Conversión en función de la temperatura.....	45
Figura 14. Modelos de reacciones paralelas $B=2.5$ (a) $B=5$ (b) $B=10$ (c).....	47

Resumen

Título: Evaluación de la Combustión del Residuo de Sacha Inchi (*Plukenetia Volubilis* L) y Dimensionamiento del Reactor para su Procesamiento*

Autores: Camilo Arturo Oyuela Peñaranda, Luis Carlos Alvarez López**

Palabras Claves: Biomasa; Combustión; Termogravimetría; Isoconversional; Reactor.

Descripción:

El objetivo de esta investigación es evaluar el comportamiento de la combustión y de las características del residuo colombiano de la Sacha Inchi (*Plukenetia Volubilis* L (PVL)) mediante un estudio experimental analizado por termogravimetría (TGA). La biomasa estudiada se preparó haciendo un secado inicial de la misma, luego fue triturada en un molino, y finalmente fue tamizada por una malla 100, dejando un tamaño de partícula de 0,150 [mm]. Los experimentos TGA se implementaron en atmósfera inerte (aire sintético, 99,99%), velocidad de flujo de 10 ml / min y con diámetro medio de partícula de 0,150 mm y tres velocidades de calentamiento diferentes de 2,5 °C/min, 5°C/min y 10°C/min en la rampa de temperatura de 25 °C a 900 °C. Para encontrar los parámetros cinéticos se aplicaron los métodos de iso-conversion de Friedman y Vyazovkin, cuyos resultados obtenidos de la cinética del PVL, mostró un comportamiento de reacción complejo, por lo tanto, se propuso a realizar un modelado por el mecanismo de tres reacciones paralelas (IPRS). Finalmente, los resultados obtenidos por el mecanismo de tres reacciones paralelas fueron más precisos, describiendo con un ajuste inferior al 5% por el criterio de desviación media el proceso de descomposición térmica y de las propiedades físico-químicas, se concluye que la PVL es un recurso potencial de la energía térmica, los resultados de la caracterización y su análisis por termogravimetría ofrecen las pautas iniciales para el dimensionamiento y posterior bosquejo preliminar de su reactor para su procesamiento térmico.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Mecánicas. Escuela de ingeniería Mecánica. Director: Yesid Javier Rueda Ordoñez, Doctor en Ingeniería Mecánica. Co-director: Raúl Andrés Serrano, Ingeniero mecánico.

Abstract

Title: Evaluation of the Combustion of the Waste of Sacha Inchi (*Plukenetia Volubilis* L) And Dimensioning of The Reactor for Processing*

Authors: Camilo Arturo Oyuela Peñaranda, Luis Carlos Alvarez López**

Key Words: Biomass; Combustion; Thermogravimetry; Isoconversion; Reactor.

Description:

The aim of this research is to evaluate the combustion behavior and the characteristics of the Colombian waste of the Sacha Inchi (*Plukenetia Volubilis* L (PVL)) by means of an experimental study analyzed by thermogravimetry (TGA). The biomass studied is prepared by preparing an initial drying thereof, then crushed in a mill, and finally sieved by a 100 mesh, leaving a particle size of 0.150 [mm]. The TGA experiments were implemented in an inert atmosphere (synthetic air, 99.99%), flow rate of 10 ml / min and with an average particle diameter of 0.150 mm and three different heating rates of 2.5 ° C / min, 5 ° C / min and 10 ° C / min in the temperature ramp from 25 ° C to 900 ° C. To find the kinetic parameters, the iso-conversion methods of Friedman and Vyazovkin were applied, our results of the kinetics of the PVL, a complex reaction behavior occurred, therefore, it was proposed and modeled by the mechanism of three parallel reactions (IPRS). Finally, the results obtained by the mechanism of three parallel reactions were more precise, describing the thermal decomposition process and the physicochemical properties with a setting of less than 5%, conclude that the PVL is a Resource potential of thermal energy, the results of the characterization and its analysis by thermogravimetry offer the initial guidelines for sizing and subsequent preliminary sketching of your reactor for its thermal processing.

* Bachelor Thesis

** Facultad de Ingenierías Físico-Mecánicas. Escuela de ingeniería Mecánica. Director: Yesid Javier Rueda Ordoñez, Doctor en Ingeniería Mecánica. Co-director: Raúl Andrés Serrano, Ingeniero mecánico.

Introducción

En la búsqueda de obtener formas de energía alternativas, atendiendo al llamado de la ONU (ONU, 2016), hacia la investigación de métodos de producción de energía sustentable previniendo el aumento de los índices de gases efecto invernadero generados por el uso constante de combustibles fósiles, se han analizado alternativas energéticas considerando las posibles fuentes existentes en la tierra, y que a su vez no hagan un impacto negativo al medio ambiente o a la población mundial. Una de ellas, la bioenergía (o energía obtenida con biomasa residual), que representa para Colombia el 26% de energía obtenida sobre la producción de energía a nivel nacional (Cáceres, 2016), un porcentaje muy bajo para la demanda que se tiene por ser un país con un amplio potencial agrícola (Romero & Jaime, 2016).

Una industria, que bien, trae consigo un efecto secundario como lo es gran cantidad de residuos agroindustriales que no están siendo valorados energéticamente como materia prima. Estos residuos son de material biológico caracterizado por su alto contenido energético debido a la acumulación de energía, principalmente en la celulosa después del proceso de fotosíntesis (Carrasco J, 2008).

Como lo que sucede en la producción de la Sacha Inchi, un producto agrícola reciente en Colombia cuya demanda aumentó, según cifras del Ministerio de Agricultura, indican que en el país hay unas mil hectáreas sembradas (Ministerio de Agricultura, 2019), esto debido a sus características en contenidos de nivel nutricional en proteínas y aminoácidos, y que de ella, principalmente se obtiene derivados para uso medicinal, cosméticos y de alta cocina como se presenta en la figura 1.



Figura 1. Fruto de la Sacha inchi (PVL) y productos que se elaboran de ella. Fuente: La opinión (2018), recurado de <https://www.laopinion.com.co/economia/sacha-inchi-le-quita-terreno-la-coca-en-norte-de-santander-164595>

El resultado final después del proceso de extracción de la semilla mediante el descascarado, es la cascará de la Sacha Inchi que nos representa un residuo lignocelulósico, y como objetivo principal de la economía cíclica, será nuestra muestra de análisis con el fin de evaluar su potencial para uso como materia prima para su consecuente conversión energética.

La bioenergía se obtiene principalmente de la biomasa al romper las cadenas de los componentes mayoritarios que esta compone, y la energía que se libera en forma de calor en el proceso de oxidación de la materia orgánica puede ser aprovechado para un consecuente proceso industrial, como puede ser un secador industrial, o en calderas de biomasa, mediante intercambiadores de calor, o para aumentar la temperatura de algún fluido como transporte de energía, y también en centrales térmicas de biomasa para la producción de energía eléctrica.

De los diferentes procesos de conversión energética de la biomasa para la obtención de energía en forma de calor o electricidad que nos menciona la literatura; entre ellos la Combustión, la Gasificación, la Pirolisis, la Torrefacción y la Licuefacción (Prahir Basu, 2018). El proyecto está encaminado al análisis de la combustión de la Sacha Inchi mediante la caracterización físico-química de esta, y el estudio cinético de la descomposición térmica de la misma en una atmosfera

de aire sintético con tasas de velocidad de calentamiento de 2,5 , 5 y 10 [$^{\circ}\text{C}/\text{min}$] con el fin de aplicar un método matemático que correlacione la reacción experimental mediante el modelo isoconversional, y el mecanismo de reacciones paralelas , para que así, con estos resultados podamos entender mejor y tener una idea del comportamiento de la descomposición térmica de la Sacha inchi. Finalmente se realiza el dimensionamiento preliminar de un reactor de biomasa de Sacha Inchi. Hay que apreciar que esta información puede servir como la base conceptual para el diseño y optimización de nuevas tecnologías y modelamiento de procesos de conversión termoquímica.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Evaluar la combustión del residuo de Sacha Inchi y dimensionar el reactor para su procesamiento.

1.2 Objetivos Específicos

Determinar las características físicas, químicas, y térmicas del residuo de sachá inchi, siendo estas:

- ✓ Porcentaje de humedad
- ✓ Porcentaje de cenizas (material mineral)
- ✓ Porcentaje de material volátil
- ✓ Porcentaje de carbono fijo
- ✓ Composición elemental (Carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno)
- ✓ Composición química (extractivos, hemicelulosa, celulosa y lignina)
- ✓ Poder calorífico de la muestra

Realizar un análisis cinético del proceso de descomposición térmica en aire sintético del residuo a evaluar, con el fin de obtener:

- ✓ Perfil de descomposición térmica en aire sintético

✓Las reacciones que intervienen en el proceso y sus parámetros relacionados, tales como energía de activación, factor de frecuencia, y función de conversión

Dimensionar un dispositivo para llevar a cabo el proceso de combustión del residuo de sachá inchi para un flujo másico de 100 kg/h.

2. Cuerpo del Trabajo

2.1 Referentes Teórico

Hoy en día, Colombia es uno de los principales países sudamericanos, después de Brasil, en investigar y aplicar procesos industriales en términos de transición energética. También, posee la sexta matriz de energía más limpia del mundo, debido a que la energía hidroeléctrica es la principal fuente de energía (Revista Dinero, 2017). La biomasa como fuente de energía en Colombia también tiene un alto potencial energético, pero solamente corresponde al 9% de la energía total (Fedebiocombustible, 2019).

Se considera biomasa a todo el material orgánico de origen natural y residual que nos ofrece una fuente de energía renovable. Su contenido energético proviene por la captación de energía solar en el proceso de fotosíntesis de las plantas lo que la transforma en energía química para la formación de la estructura de los tejidos vegetales de las plantas para su crecimiento, como se puede observar en la figura 2, que nos representa los componentes mayoritarios de las estructuras vegetales de las plantas (Celulosa, Hemicelulosa y Lignina) (Fernández J, 2003).

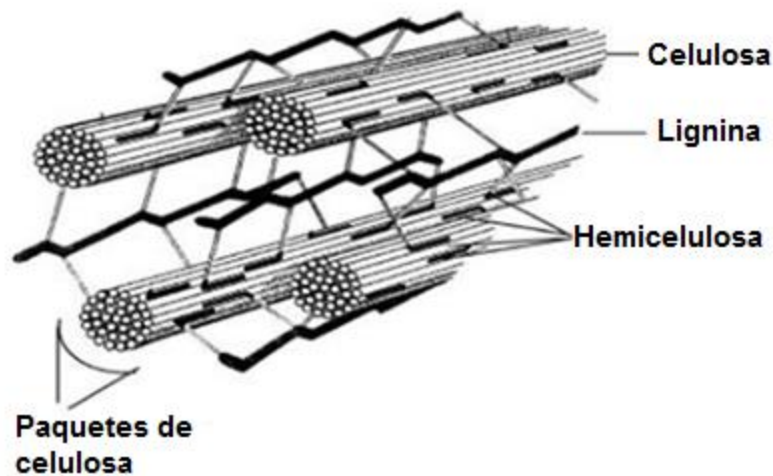


Figura 2. Representación de la estructura de la biomasa lignocelulósica. (Kamm & Gruber, 2006)

La celulosa es un polímero de glucosa, compuesto por largas cadenas de unidades de (1,4)-D-glucopiranosas, su estructura de β -configuración consiste en cadenas enlazadas por hidrogeno tanto intramoleculares e intermoleculares (McKendry Peter, 2002). La hemicelulosa se compone de la mezcla de monosacáridos de Penta-carbono (xilosa, arabinosa) y Hexa-carbonos (manosa, glucosa, galactosa) y azúcares acetilados, su estructura difiere por la forma amorfa en la que se conecta y forma redes que proporcionan resistencia, enlazándose con microfibras de celulosa y retículas de lignina (Isikgor & Becer, 2015). La lignina es un conjunto de estructura amorfa, enlazados en una red tridimensional, de polímeros fenilpropanoides dimetoxiladas (jeringil, S), monometoxiladas (guaiacil, G) y no metoxiladas (p-hidroxifenilo, H), que agrega resistencia y rigidez a la pared celular y a las fibras (Martínez, Ángel T., et al. 2005).

Para la valoración de la biomasa como fuente de energía se realizan procesos de caracterización y diferentes análisis en laboratorios químicos. Caracterizar la biomasa es una labor de investigación importante para un país, con el fin de tener una base de datos que muestre la

información necesaria sobre el objeto de estudio. Para caracterizar la biomasa se realizan procedimientos químicos o físicos con el fin de encontrar los valores experimentales que se comprueban mediante normas ASTM.

Entre los diferentes análisis tenemos, el análisis elemental que es un factor importante para la determinación de otros procesos, en un proceso de combustión, los porcentajes de Carbono (C), Hidrogeno (H), Nitrógeno (N), Azufre (S), Cloro (Cl) y Oxígeno (O), son necesarios para determinar la cantidad de aire que se necesita para que exista combustión completa y conocer los productos que se generan de la reacción de combustión.

La fracción de material volátil de la biomasa nos representa la porción de gases y vapores al descomponerse las cadenas de los componentes mayoritarios de la biomasa como la celulosa, formando cadenas de hidrocarburos ligeros que al oxidarse producen una llama. Después de liberarse el material volátil, nos queda una fracción de carbono fijo representada como las brasas que seguirán reaccionando sin necesidad de haber llama hasta que finalmente se descomponga completamente y quede la fracción de cenizas que son los residuos inorgánicos resultado de todo el proceso de combustión.

La combustión es un proceso de reacción exotérmica de oxidación, en donde un carburante, en nuestro caso el oxígeno, hace reaccionar los componentes de la biomasa a altas temperaturas (HC, C), cuyo producto de la reacción es energía liberada en forma calor, dióxido de carbono (CO_2), agua (H_2O) y cenizas. En un proceso de combustión real debemos tener aire en exceso muy por encima del estequiométrico para que todo el combustible sea oxidado, esto dejara un residuo de cenizas que contendrá minerales que seguirán en reacción si se alcanzan temperaturas muy elevadas. Esto se puede observar en las curvas realizando un análisis de termogravimetría (TGA) (Carrasco, J 2007).

Entonces, se presenta a la Sacha inchi como la muestra de investigación a trabajar en el proyecto por su importancia de innovación en la industria agrícola, en la figura 3, se presenta el área cosechada y la producción de Sacha Inchi en Colombia, lo que nos ayuda a apreciar la factibilidad del residuo de la biomasa como fuente de energía térmica en un proceso de combustión.

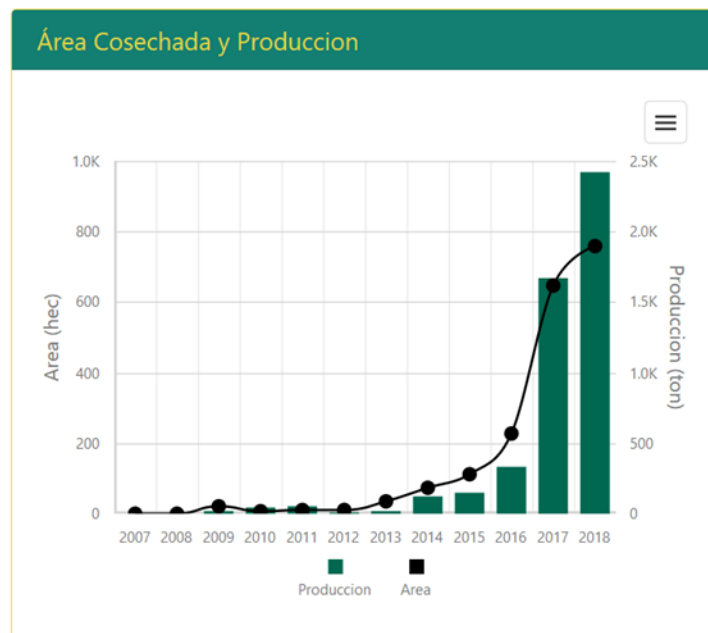


Figura 3. Índices de área cosechada y producción Sacha Inchi en Colombia. Ministerio de Agricultura de Colombia. Tomado de: <https://www.agronet.gov.co/estadistica/Paginas/home.aspx?cod=1>

2.1.1 Estado del arte. La biomasa representa en Colombia una alternativa viable y renovable para la producción de calor y energía por medio de diferentes procesos de conversión para su aprovechamiento energético como se presenta en la tabla 1 (Arauzo, J. et al, 2014). Además, Colombia es un gran país agro-industrial productor de biomasa, y recientemente, un lado

positivo del posconflicto colombiano, es el aumento del cultivo en los campos y las zonas rurales de Santander y N. de Santander de Sacha Inchi (o Nuez del Perú, *Plukenetia Volubilis*) (La opinión, 2018), esto ya que la nuez de la Sacha Inchi es un alimento nutricional rico en aminoácidos y ácidos grasos además de su contenido de omega 3 y omega 6 (Hamaker, B. R, et al, 1992). Pero una consecuencia de esto, es el aumento en biomasa residual caracterizada por una dura y leñosa, cascara que cubre la nuez. Este material residual del proceso de descascarado está siendo desechado, sin ser valorado su potencial energético. Por eso, nuestro propósito será el análisis cinético de la descomposición térmica de este material para el desarrollo de procesos subsiguiente de combustión para la generación de energía en forma de calor.

Tabla 1. *Clasificación de los procesos de conversión termoquímicos*

Proceso termoquímico	Características del proceso	Productos principales
Combustión	Con exceso de aire $700 \leq T [^{\circ}C] \leq 1400$	Gases a elevadas temperaturas
Gasificación	Oxidación parcial $500 \leq T [^{\circ}C] \leq 1300$	CO+H ₂ +CH ₄ (Gas de síntesis)
Pirólisis	Ausencia de oxígeno $300 \leq T [^{\circ}C] \leq 600$	Bio oils y Biochar (Aceite de pirólisis)

Fuente: (Steven, C. & Brown R., 2011)

La cascara de la Sacha Inchi está compuesto de material lignocelulósico, principalmente de largas cadenas de polímeros de celulosa, hemicelulosa, y lignina (componentes mayoritarios), como se ilustra en la figura, también contiene en pequeña cantidad otros extractivos, no extractivos, humedad y minerales que le aporta una mayor importancia (componentes minoritarios) (Benítez, 2014).

En la siguiente tabla se presentan los valores nominales para las biomásas en su análisis de composición elemental, Steven & Brown realización estudios de diferentes biomásas y encontraron unos rangos en los cuales se pueden encontrar los valores típicos, aun así, las biomásas

difieren en sus contenidos debido a sus características propias de sus componentes, esto nos servirá de guía para la caracterización de la Sacha Inchi.

Tabla 2.

Composición elemental de la biomasa

Elemento	Porcentaje de peso en base seca
Carbono (C)	30-60%
Oxígeno (O)	30-40%
Hidrogeno (H)	5-6%
Nitrógeno (N), Azufre (S), Cloro (Cl)	<1%

Fuente: (Steven, C. & Brown R.C., 2011)

El análisis próximo nos entrega entonces los valores porcentuales de la composición en peso de la biomasa, el desarrollo de este análisis nos permite identificar la fracción inerte de la biomasa (humedad y cenizas), y la fracción en la que la energía química de la biomasa se encuentra almacenada (material volátil y carbono fijo). Se espera entonces obtener para la caracterización de la biomasa, el contenido de humedad de la biomasa, el contenido de material volátil presente en la biomasa, el contenido de carbono fijo y el contenido de cenizas (ASTM, 1993). El análisis de poder calorífico determina el potencial energético de la biomasa, se estiman entonces los valores del poder calorífico superior e inferior pero primordialmente el superior (PCS), debido a que el contenido de humedad presente en la biomasa se considera circunstancial en el proceso de combustión (ASTM, 1993).

En los procesos de combustión, el porcentaje de contenido de humedad se debe controlar para adecuar la reacción y así obtener una combustión balanceada, el contenido de humedad debe ser inferior al 15%, para evitar el aumento de la formación de gases de vapor de agua y CO₂, cenizas y aprovechar al máximo el contenido energético de la biomasa (Tipanluisa, Luis., 2015). Se presenta también entonces los resultados realizados por Tinpaluisa, en donde se comprende

como la cantidad de humedad presente en la biomasa en este caso la cascarilla del arroz puede llegar a afectar el rendimiento energético de esta, por lo cual, nos recalca la importancia de hacer un pre tratamiento de secado a la biomasa para así poder aprovechar al máximo su material volátil y obtener el mayor poder calorífico.

Tabla 3.

Variación del PCI con el contenido de humedad de la biomasa.

Humedad (%)	PCI (MJ/Kg)
6.4	13.50
10	12.89
15	12.05
20	11.21
30	9.53

Fuente: (Tinpaluisa, Luis., 2015)

Otro análisis importante al momento de trabajar con biomasa, es el análisis cinético de la descomposición térmica, en otras palabras, evaluar la velocidad de reacción de la biomasa a medida que aumenta su temperatura. En un proceso de combustión, donde se quema lo orgánico, la energía se obtiene al romper las cadenas de los componentes mayoritarios, lo inorgánico o componentes minoritarios influye en el proceso de combustión y se transforma en ceniza. (García, V. B., 2016).

La descomposición térmica de la biomasa medida mediante un análisis termogravimétrico TGA, presenta fases en donde la biomasa refleja cambios en la masa, dichos cambios se dan por las reacciones químicas o transformaciones físicas que sucede al tiempo del análisis. La tabla nos presenta los resultados que se obtuvieron en los estudios de descomposición de residuos agrícolas en donde se muestran las fases o etapas presentes en su análisis (Raveendran, 1996).

En un análisis de termogravimetría la biomasa es llevada desde una temperatura ambiente de 25 [°C] hasta 900 [°C] y se presentan las siguientes etapas. A medida que aumenta la temperatura, empieza la etapa de la deshumidificación o evaporación del contenido de agua que está en la biomasa se cumple en los rangos de 25 a 150 °C, en esta etapa la humedad y los extractivos acuosos presentes en la biomasa se evaporan formando en su mayoría vapor de agua, la desorción y sublimación de los materiales volátiles de la biomasa esta presenta dos rangos para volátiles altos, entre el rango de 200-350 °C, en este rango se descompone principalmente la hemicelulosa y para los volátiles bajos entre el rango de 300-450 en donde se registra la mayor descomposición de la celulosa , finalmente entre los rangos de 250-500 y 500-600 °C, se registra la descomposición de la lignina, la última etapa de la descomposición en el rango de 500-900 °C es la etapa de formación de cenizas, encontramos el porcentaje de la cantidad de cenizas, el material final después de la descomposición, que varía su rango dependiendo del material orgánico e inorgánico presente en la biomasa (Widman, 2001; Yang et al, 2007; Liu et al 201; Cai et al., 2013.

Tabla 4.

Intervalos de temperatura de la descomposición de materiales lignocelulósicos

Etapa I	< 150 [°C]	Deshumidificación de la biomasa
Etapa II	100 – 250 [°C]	Descomposición de los extractivos acuosos y extractables
Etapa III	250 – 350 [°C]	Descomposición primaria de la Hemicelulosa
Etapa IV	350 – 500 [°C]	Descomposición primaria de la Celulosa y secundaria de la Lignina
Etapa V	>500 [°C]	Descomposición primaria de la Lignina

Fuente: (Raveendran, 1996)

En el análisis de la cinética de la descomposición térmica de combustibles sólidos, el análisis por termogravimetría (TGA) es usado para obtener los datos cinéticos experimentales, y

el análisis cinético isoconversional es la forma más efectiva para procesamiento de los datos de la TGA, calculando las energías de activación de la biomasa lignocelulósico. Entre los principales métodos utilizados en el mundo científico para la obtención de los parámetros cinéticos respecto de las curvas termogravimétricas, tenemos varios autores que han propuestos soluciones alternativas como el método de Ozawa (Ozawa, 1965), quien realiza una aproximación al método integral similar a la realizada por Doyle, pero más simplificada (Doyle, 1980). Este método fue rápidamente mejorado por el método de Ozawa, Flynn y Wall (Flynn, Wall; 1966) Para el método es necesario realizar varios ensayos con el DSC a diferentes tasas de velocidades de calentamiento y así obtener la pendiente de la representación del $\ln(b)$ frente a $1/T$ que es $-E_a/R$, de modo que se puede obtener fácilmente la energía de activación. (Lázaro, David; 2015)

El método Isoconversional de Friedman, implementa la derivada de degradación de material con respecto al cambio de temperatura, a partir de los datos diferenciales obtenidos del análisis termo gravimétrico permite obtener una estimación de las energías de activación en función del grado de conversión sin la necesidad de establecer supuesto inicial sobre el método cinético de la reacción (Friedman, 1964). El método de Friedman busca determinar la energía de activación y el factor pre exponencial a través de la forma linealizada de su ecuación, lo anterior genera una distorsión en los resultados puntuales y por ende la regresión lineal de cada conversión determinada (Zhujun Dong et al, 2008)..

Por tal motivo, los modelos de isoconversión lineal integral pueden llegar a generar errores en la estimación de la energía de activación cuando producen variaciones significativas de la energía de activación según el grado de conversión (Vyazovkin, 2001). Se propone entonces el método de Vyazovkin quien propone un método isoconversional no lineal avanzado, lo que

permite con mayor precisión determinar la energía de activación según el grado de conversión (Vyazovkin, 2000).

Cuando las estimaciones anteriores son para reacciones más complejas, se realiza un estudio más crítico teniendo en cuenta las reacciones en paralelo independientemente, analizando cada componente de la reacción en detalle; debido a que cada una, la hemicelulosa, la celulosa y la lignina, reaccionan en determinados rangos de temperatura y luego al adicionarse se conoce la reacción total del proceso (Y. J. Rueda-Ordóñez¹, K. Tannous, 2016). En las reacciones de estado sólido, podemos encontrar modelos desde primer orden hasta tercer orden para componentes como la lignina (Joan J. Manyà, Enrique Velo, Luis Puigjaner, 2002); **Error! No se encuentra el origen de la referencia.** Estos modelos se proponen para la determinación más cercana de los parámetros de las energías de activación y los factores pre-exponenciales y dos parámetros adicionales relacionados con la composición de la biomasa. Se espera entonces que los resultados calculados sean comparados con los datos de la literatura y los determinados por termogravimetría en el aire (J.J.M.Orfão, F.J.A.Antunes, J.L.Figueiredo; 1999).

En el estudio de la cinética de la descomposición térmica de la biomasa, es importante utilizar el modelo de reacción que mayor se ajuste a los datos obtenidos en la termogravimetría, de tal forma que la comparación entre los datos experimentales y los datos obtenidos tengan un sentido definido de la reacción. Es por ello que, la metodología de reacciones paralelas independientes, cuantas más reacciones se consideren, mejor será el ajuste con los datos experimentales (Vyazovkin et al., 2011).

Podemos entonces encontrar en la literatura, como diferentes autores han aplicado métodos de isoconversión para la determinación de los parámetros cinéticos de los modelos de reacción de biomasa residual, los cuales nos permiten servir de base para nuestra investigación ya que nos

permite hacer una comparación entre las diferentes biomásas y la que se presenta en esta investigación.

En la tabla 5 se presentan los parámetros de los trabajos realizados por diferentes autores para la determinación de la energía de activación de diferentes biomásas, estos fueron recopilados por los autores en su trabajo de investigación donde quieren mostrar los resultados que se obtienen por los métodos de Friedman, Vyazovkin, Ozawa & Flynn, Braun & Reynolds para las energías de activación de distintas biomásas por el método isoconversional. Se recalca la importancia de la precisión en el desarrollo de los modelos matemáticos en donde se presenta un valor de desviación media menor del 5%, además del análisis por el cual, debido a la variación de la energía de activación a lo largo de la conversión, el comportamiento obedece a una vía de reacción de varios pasos.

Tabla 5.

Energía de activación de diferentes biomásas mediante el método isoconversional.

Autor	Material	Ea (kJ/mol)
Da Silva et al. (2018)	Eucalyptus Benthamii	142.98a 133.31b
	Eucalyptus Dunii	147.71a 137.98b
	Slash pine	155.46a 145.70b
Mishra and Mohanty (2018)	Areca nut husk	184.61a 179.47b 171.24b
	Pine Sawdust	168.58a 179.29b 171.66b
	Sal Sawdust	181.53a 156.58b 148.88b
Lee et al. (2017)	EFB	169.76a 169.36b
	PKS	205.34a 205.70b

3. Materiales y Métodos

3.1 Preparación de la biomasa y su caracterización

Para este proyecto se seleccionó la cascara de la sachá inchi o PVL (*Plukenetia volubilis* L.) como muestra, para su análisis se le realizó un tratamiento, la PVL fue triturada mediante un molino de martillos (Standar Model N03, WILEY MILL) y posteriormente tamizada mediante una tamizadora eléctrica (Portable Sieve Shaker, Modelo RX-244) a un tamaño de partícula aproximado de 150 μm usando un tamiz número 100 bajo la norma ASTM E-11, equipos y elementos ubicados en la Facultad de Ingeniería Química de la UIS mostrados en la figura 4, con el fin de estandarizar la muestra para los análisis siguientes.



Figura 4. Equipos utilizados en la preparación de la biomasa a) Molino de martillos b) Tamizadora eléctrica c) Tamiz número 100.

Se llevaron a cabo los siguientes procedimientos para estandarizar la muestra, el contenido de humedad (Hd), cenizas (Cz), materia volátil (MV) y carbono fijo (CF) fueron calculados siguiendo la norma ASTM E1756-08, ASTM E1755-01 y ASTM E872-82 respectivamente,

usando el horno mufla ubicado en el laboratorio de combustión de la escuela de ingeniería mecánica de la UIS mostrado en la figura 5, siendo el carbono fijo (CF) calculado por diferencia de porcentajes.



Figura 5. Horno mufla Terrigeno

El análisis de composición elemental fue calculado mediante la norma ASTM D5373 – 16 mediante el equipo SDCHN435 Carbon Hydrogen & Nitrogen Analyser marca SUNDY ubicado en el edificio de laboratorios pesados.

El poder calorífico inferior (PCI) fue calculado mediante la norma ASTM D240-09 y usando una bomba calorimétrica Parr 6200 ubicada en los laboratorios de la sede Guatiguara UIS mostrada en la figura 6, y el poder calorífico superior (PCS) mediante la ecuación (1), siendo H el porcentaje de hidrogeno en la muestra.



Figura 6. Bomba calorimétrica Parr 6200

$$PCI = PCS - 2.260 * \left(\frac{9H}{100} + \frac{Hd}{100} \right) \quad (1)$$

3.2 Análisis de descomposición térmica

Se realizaron análisis de termogravimetría (TGA) en una maquina TGA5500 ubicada en la escuela de ingeniería química, usando una atmosfera de aire sintético 4.7 marca FID. Realizadas a tres diferentes velocidades de calentamiento (β) de 2.5 °C/min, 5 °C/min y 10 °C/min, entre aproximadamente 25 y 900 °C y usando muestras de 10.975 ± 0.114 mg.

3.3 Modelado de la descomposición térmica

Se tomaron los datos de temperatura y masa obtenidos de las TGA en intervalos de 5 segundos, suavizados usando el método de Savitzky Golay mediante el software Origin Pro, se realizó la derivada de la TGA para conseguir la DTG y usando las ecuaciones (2) y (3) se halló una masa y DTG normalizados, respectivamente.

$$w = \frac{m}{m_i} \quad (2)$$

$$\frac{dw}{dt} = \frac{dm}{dt} * \frac{1}{m_i} \quad (3)$$

Donde w es la masa normalizada, m_i es la masa inicial, m es la masa en el tiempo dado, dm/dt es la derivada de la masa respecto al tiempo y dw/dt la derivada de la masa respecto al tiempo normalizada.

Se realizó la determinación del parámetro alfa (α) que corresponde a la unidad de conversión experimental de masa durante la reacción y su derivada ($d\alpha/dt$) la velocidad de reacción, mediante las ecuaciones (4) y (5).

$$\alpha = \frac{w_i - w}{w_i - w_f} \quad (4)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = -\frac{dw}{dt} * \frac{1}{w_i - w_f} \quad (5)$$

Donde α es la variable de conversión de la reacción y w_i y w_f son los límites de inicio y final de descomposición de volátiles, tomados de la gráfica α vs T, de manera que se dé la mayor semejanza a una recta pendiente, como se muestra en la figura 7.

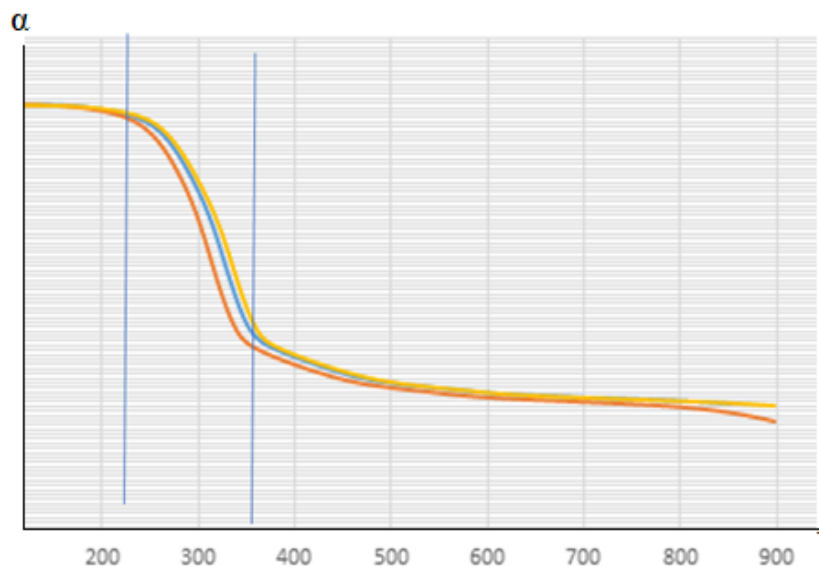


Figura 7. Selección de los parámetros w_i y w_f

Para la solución de este modelado se trabajó con la ecuación de Arrhenius (6) la cual representa la velocidad teórica de conversión de masa en la reacción y será usada en dos diferentes

mecanismos para hallar los parámetros necesarios para el modelado y entendimiento de la reacción. Donde R es la constante universal de los gases 8.314 [J/K*mol] y T[K] la temperatura absoluta dada en el tiempo.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A * f(\alpha) * \exp\left(\frac{-E\alpha}{R*T}\right) \quad (6)$$

Con el fin de entender el modo de reacción se usaron dos mecanismos diferentes, el mecanismo iso-conversional y el de reacciones paralelas independientes (IPRS).

Mecanismo Iso-conversional

En este mecanismo se usaron dos métodos para hallar la energía de activación aparente más estable para las tres velocidades de calentamiento, el método integral de Vyazovkin y el método diferencial de Friedman, aplicado a 19 niveles de conversión desde 0.05 hasta 0.95 con un paso de 0.05, este mecanismo tiene en cuenta todas las reacciones que pasan como una única reacción global.

Método de Vyazovkin

El método integral de Vyazovkin es un método integral no lineal usado para resolver la ecuación de Master Plot (7) que no puede ser resuelta por métodos convencionales, con la finalidad de así obtener una energía de activación aparente, la cual será comparada con la obtenida mediante el método de Friedman y así disponer de la energía de activación más estable según su desviación estándar.

$$g(\alpha) = \int \frac{1}{f(\alpha)} * d\alpha = \frac{A*E}{R*\beta} * \left\{ - \left[\frac{\exp(x)}{x} \right] + \int_{-\infty}^x \frac{\exp(x)}{x} * dx \right\} = \frac{A*E}{R*\beta} * P(x) \quad (7)$$

La ecuación de octavo grado (8) presentada por Pérez-Maqueda & Criado (2000) es usada para resolver $P(x)$ en la ecuación de Master Plot (7) desde que una solución analítica no es posible.

$$P(x) = \frac{\exp(-x)}{x} * \frac{x^7 + 70x^6 + 1886x^5 + 24920x^4 + 170136x^3 + 577584x^2 + 844560x + 357120}{x^8 + 72x^7 + 2024x^6 + 28560x^5 + 216720x^4 + 880320x^3 + 1794240x^2 + 1572480x + 403200} \quad (8)$$

En donde la variable X está definida por la ecuación (9).

$$X = \frac{Ea}{R*T} \quad (9)$$

El método de integración no lineal de Vyazovkin se puede apreciar en la ecuación (10).

$$I[Ea, T(t_\alpha)]_\alpha = P(x) * \frac{Ea}{R} \quad (10)$$

En donde al usar la minimización de la ecuación principal (11), por Vyazovkin (2000) se puede hallar una energía de activación aparente para cada uno de los 19 niveles de conversión.

$$\Phi = \sum_i^n \sum_{i \neq j}^n \frac{I(Ea, T_i(t_\alpha)) * \beta_j}{I(Ea, T_j(t_\alpha)) * \beta_i} \quad (11)$$

Para tres velocidades de calentamiento se puede apreciar la ampliación de la ecuación (11) en la ecuación (12).

$$\Phi = \frac{I(Ea, T(t_\alpha))_{\beta_1} \cdot \beta_2}{I(Ea, T(t_\alpha))_{\beta_2} \cdot \beta_1} + \frac{I(Ea, T(t_\alpha))_{\beta_1} \cdot \beta_3}{I(Ea, T(t_\alpha))_{\beta_3} \cdot \beta_1} + \frac{I(Ea, T(t_\alpha))_{\beta_2} \cdot \beta_1}{I(Ea, T(t_\alpha))_{\beta_1} \cdot \beta_2} + \frac{I(Ea, T(t_\alpha))_{\beta_2} \cdot \beta_3}{I(Ea, T(t_\alpha))_{\beta_3} \cdot \beta_2} + \frac{I(Ea, T(t_\alpha))_{\beta_3} \cdot \beta_1}{I(Ea, T(t_\alpha))_{\beta_1} \cdot \beta_3} + \frac{I(Ea, T(t_\alpha))_{\beta_3} \cdot \beta_2}{I(Ea, T(t_\alpha))_{\beta_2} \cdot \beta_3} \quad (12)$$

Método de Friedman

El método diferencial de Friedman proviene de aplicar logaritmo natural a ambos lados de la ecuación de Arrhenius (6) resultando así la ecuación (13).

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(A) + \ln[f(\alpha)] - \frac{Ea}{R*T} \quad (13)$$

Para hallar la energía de activación aparente por este método se graficó el $\ln(d\alpha/dt)$ vs $[1/T]$ en temperatura absoluta, se halló la pendiente de estas gráficas, se multiplicó por la constante R y por -1.

Determinación de la función de conversión

Habiendo determinado la energía de activación más estable para los 19 niveles de conversión mediante la desviación estándar, procedemos a aplicar la ecuación (14) que es la solución integral de la ecuación de Arrhenius(6) a la cual se le aplicó un tratamiento matemático, que consiste en dividir la misma ecuación por el valor intermedio de esta $\alpha = 0,5$ con el fin de simplificar ciertos factores como la energía de activación y el factor pre-exponencial aún desconocidos y así hallar la función de conversión más próxima a la real. Donde $g_\alpha/g_{0.5}$ representa la parte teórica y $P_x/P_{0.5}$ representa la parte experimental

$$\frac{g_\alpha}{g_{0.5}} = \frac{\frac{E*A}{\beta*R}P_x}{\frac{E*A}{\beta*R}P_{0.5}} = \frac{P_x}{P_{0.5}} \quad (14)$$

Determinación del factor pre-exponencial

Se aplicó la linealización de la ecuación de Arrhenius (6) como se muestra en la ecuación (15), se graficó $\ln[(d\alpha/dt) / f(\alpha)]$ vs $[1/T]$ a la cual mediante tratamiento matemático se obtiene la energía de activación verdadera y el factor pre exponencial.

$$\ln\left(\frac{\frac{d\alpha}{dt}}{f(\alpha)}\right) = \ln(A) - \frac{E}{R*T} \quad (15)$$

Mecanismo de reacciones paralelas

El mecanismo de reacción se rige bajo la ecuación (16) derivada de la ecuación de Arrhenius mediante la cual se consideran las fracciones másicas de volátiles (F_i) y en donde (j) es el número de reacciones.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \sum_i^j F_i * \frac{d\alpha_i}{dt} = \sum_i F_i * A_i * f(\alpha_i) * \exp\left(\frac{E_i}{R*T}\right) \quad (16)$$

Para la aplicación de la generación de datos mediante los modelos matemáticos, se usa una temperatura inicial T_0 de 125 [°C] que demarca el fin de la etapa de secado y el comienzo de la etapa de descomposición térmica usando el método de Runge-Kutta (Runge C, 1985) (Kutta W, 1901) (Butcher J C, 1963).

Las curvas obtenidas para cada velocidad de calentamiento son comparadas con las experimentales mediante la desviación estándar (DE) promedio mostrada en la ecuación (17), siendo necesario que esta se encuentre por debajo del 5% propuesto por los autores, para asegurar así la fiabilidad del método.

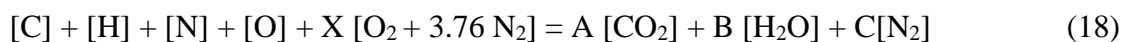
$$DE = \sqrt{\frac{\sum_i^n (Y_{experimental} - Y_{teorico})^2}{N}} \frac{1}{Y_{max}} * 100 \quad (17)$$

Donde Y es $d\alpha/dt$, N es el número de datos y Y_{max} el dato mayor entre los datos experimentales, todo para cada tasa de calentamiento.

3.4 Dimensionamiento del reactor

Para el dimensionamiento del reactor, se considerará un reactor de combustión de biomasa, que servirá para calentar aire que será utilizado en el mismo proceso de secado de la Sacha Inchi, el cual requiere aire a una temperatura de 60 °C.

3.4.1 Estequiometria y temperatura de llama adiabática. La estequiometria usada para la reacción de un biocombustible basado en su composición elemental esta mostrado en la ecuación (18) la cual servirá para calcular la cantidad de aire necesario para una combustión completa.



La relación aire combustible AC que define cuanto más de aire se requiere por unidad de combustible, está dada en la ecuación (19). (Cengel, Yungus 1996).

$$AC = \frac{m_{aire}}{m_{comb}} \quad (19)$$

Donde m_{aire} es la cantidad de masa de aire en Kg implicada en la combustión y m_{comb} la cantidad de combustible en Kg.

Con el propósito de hallar la temperatura de llama adiabática para tener un punto de referencia de que tanto puede subir la temperatura se usa la ecuación de entalpia de combustión (20).

$$H_{pro} = H_{reac} \quad (20)$$

Donde H_{pro} es la entalpia de los productos y H_{reac} es la entalpia de los reactivos, mediante la iteración de esta ecuación se halla la temperatura de llama adiabática, siendo esta la única incógnita.

3.4.2 Combustión experimental. Con el objetivo de tener una mejor apreciación de las variables relacionadas con los cálculos del porcentaje de calor cedido de la biomasa al aire para el proceso, se usó una cámara de combustión ubicada en el laboratorio de combustión de la escuela de ingeniería mecánica en la Universidad industrial de Santander, fabricada por Industrias Acuña Limitada(INAL),mostrada en la figura 8 en la cual se quemó 150 gramos de biomasa con aire en exceso del 150% garantizado por la curva del ventilador, la cual está directamente relacionada con el ángulo de apertura de la válvula tipo mariposa de este, el calor proveniente de los gases de combustión fueron usados para calentar el agua del depósito. Con el fin de obtener: temperatura de los gases de combustión y ΔT_{agua} , el cual para propósitos del dimensionamiento del reactor se considerará el calor útil proporcional a la cantidad de biomasa quemada.



Figura 8. Cámara de combustión, Laboratorio de combustión, Ingeniería Mecánica, UIS.

3.4.3 Balances de energía. Partiendo de los datos conocidos de variación de la temperatura del depósito de agua, procedemos a usar la ecuación (21) (Maradey Juan F, 2002).

$$Q_{\text{agua}} = m_{\text{agua}} * C_{p_{\text{agua}}} * \Delta T_{\text{agua}} \quad (21)$$

En donde Q_{agua} es el calor ganado por el agua y por lo tanto calor útil aprovechado de la combustión, m_{agua} es la masa de agua contenida en el depósito, calculada mediante el caudal de la bomba y el tiempo de llenado y el ΔT_{agua} es la temperatura ganada por el agua del depósito al momento de finalizar el experimento de combustión.

Asumiendo el calor útil entregado al agua como el calor perdido por los gases de combustión desde la temperatura de contacto con el depósito hasta la temperatura de salida de los gases a el medio ambiente y despreciando perdidas de calor menores durante el trayecto de los gases de combustión se usó la ecuación (22) para encontrar el ΔT_{gases} .

$$Q_{\text{gases}} = m_{\text{gases}} * C_{p_{\text{gases}}} * \Delta T_{\text{gases}} \quad (22)$$

Donde m_{gases} lo hallamos a partir de la estequiometria para la cantidad de biomasa requerida 100 [kg/h], $C_{p_{\text{gases}}}$ hallado mediante la ecuación (23) teniendo en cuenta la estequiometría y la tabla 5.

$$C_{p_{\text{gases}}} = \sum 1000 * X_i * C_{p_i} / M_i \text{ [Kj/Kg K]} \quad (23)$$

Tabla 5.

Calor específico de los gases de combustión **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**

Especie	a	b	c	d	R2
CO2	8.4277E-01	8.7053E-04	-5.6089E-07	1.4008E-10	99.98
CO	1.0013E+00	3.1139E-04	-8.8802E-08	2.7868E-12	99.98
O2	8.8848E-01	4.3785E-04	-2.7872E-07	7.3791E-11	99.99
H2	1.4590E+01	-1.2178E-03	3.2626E-06	-1.0615E-09	99.97

N2	9.9946E-01	2.5683E-04	-1.9049E-08	-2.3532E-11	99.90
H2O	1.8087E+00	5.9791E-04	1.7216E-07	-1.0735E-10	99.99

Partiendo de que el calor transferido por los gases de combustión a través del intercambiador elevará la temperatura del aire para el proceso de secado desde 25 °C hasta 60 °C procedemos a hallar la cantidad de aire que podemos calentar mediante la ecuación (24).

$$Q_{\text{aire}} = m_{\text{aire}} * C_{p_{\text{aire}}} * \Delta T_{\text{aire}} \quad (24)$$

Siendo $C_{p_{\text{aire}}}$ el calor específico del aire calculado a la temperatura media y ΔT_{aire} la ganancia de temperatura del aire para su posterior uso en el proceso de secado de la sachá Inchi.

3.4.4 Dimensionamiento cámara de combustión. Para un óptimo dimensionamiento de la cámara de combustión se consideró únicamente que su tamaño fuera el suficiente para el flujo de biomasa que recibirá.

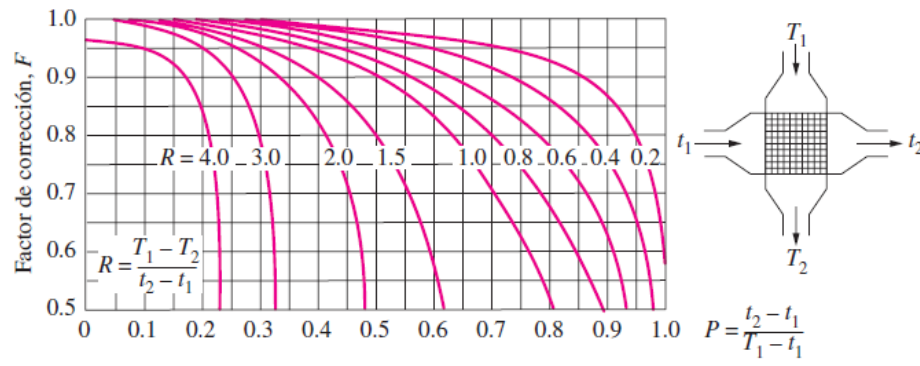
3.4.5 Dimensionamiento intercambiador de calor. Teniendo en cuenta las temperaturas de entrada y salida de ambos fluidos en el intercambiador, gases de combustión y aire para secado se procede a calcular el intercambiador de calor mediante la ecuación (25) con el objetivo de hallar un área de transferencia de calor que sirva para seleccionar el intercambiador.

$$Q_{\text{IC}} = U * A_s * \Delta T_{\text{mlf}} \quad (25)$$

Siendo U el coeficiente de transferencia de calor global, A_s el área superficial del intercambiador que se desea hallar y ΔT_{mlf} la temperatura media logarítmica corregida dada por la ecuación (26).

$$\Delta T_{\text{mlf}} = F * \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln\left(\frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}\right)} \quad (26)$$

Donde F es el factor de corrección para un intercambiador de calor con flujo cruzado de un solo paso con los dos fluidos no mezclados, como se puede apreciar en la figura 9.



c) Flujo cruzado de un solo paso con los dos fluidos de flujo *no mezclado*

Figura 9. Factor de corrección para un IC de flujo cruzado no mezclado (Cengel & Afshin, 2011).

4. Resultados y Discusiones

4.1 Caracterización de la biomasa

Después de caracterizar la PVL, se tabularon los resultados obtenidos de los análisis elemental, próximo, último y de poder calorífico de la muestra presentados en la tabla 8, estos resultados se pueden llegar a comparar con los resultados de autores en la literatura en donde se presentan características similares a la PVL, de los resultados obtenidos por el análisis próximo podemos observar que la cáscara de la PVL posee una gran cantidad de material volátil lo cual hace necesario tener en cuenta, debido a que se requiere producir una combustión completa de estos volátiles, con el fin, de reducir las pérdidas de eficiencia y mayor nivel de emisiones en la cámara de combustión. En el análisis elemental, se observa el contenido de carbono y nitrógeno como componentes mayores. En el análisis último podemos ver que la PVL por su contenido de C y HC, tiene un potencial energético en comparación con otras biomásas comparadas en la literatura. El poder calorífico es bueno comparado con otras biomásas de la literatura, lo que hace a la cáscara de la PVL un buen combustible.

Tabla 6.

Características físico-químicas y térmicas de la PVL.

Análisis Próximo (%) en base seca	
Hd	11.3223 ± 0.7140
MV	83.6662 ± 0.1077
Cz	8.5759 ± 0.0562
CF	7.7580
Análisis Elemental (%) en base seca y libre de cenizas	
C	42.46
H	5.29

N	1.85
O	50.40
Calorimetría (MJ/Kg)	
PCI	15.7788 ± 0.0301
PCS	17.1106 ± 0.0358
Composición Lignocelulósica (%)	
Lignina	12.1 ± 0.6
Celulosa	57.2 ± 0.8
Hemicelulosa	23.2 ± 0.7

4.2 Descomposición térmica de la biomasa

Las curvas de la descomposición térmica TGA y DTG de la PVL, se presentan en la figura 10, el proceso de descomposición térmica se realiza en una atmosfera de aire sintético 4.7 marca FID a tres velocidades de calentamiento diferentes. De la curva podemos observar las diferentes etapas de la descomposición térmica de la PVL, en donde la deshumidificación ocurre entre los 25 a 105 °C, la desvolatilización ocurre entre los 200 a 500 °C, y la etapa de carbonización que ocurre a <500°C, en este proceso de carbonización es donde se produce la ceniza. La mayor pérdida de masa se registra entre los 200 a 350 °C, corresponde al 45% de la masa, y se alcanza a una temperatura máxima de 260, 270 y 280 °C a cada velocidad de calentamiento $\beta=2.5, 5$ y 10 respectivamente.

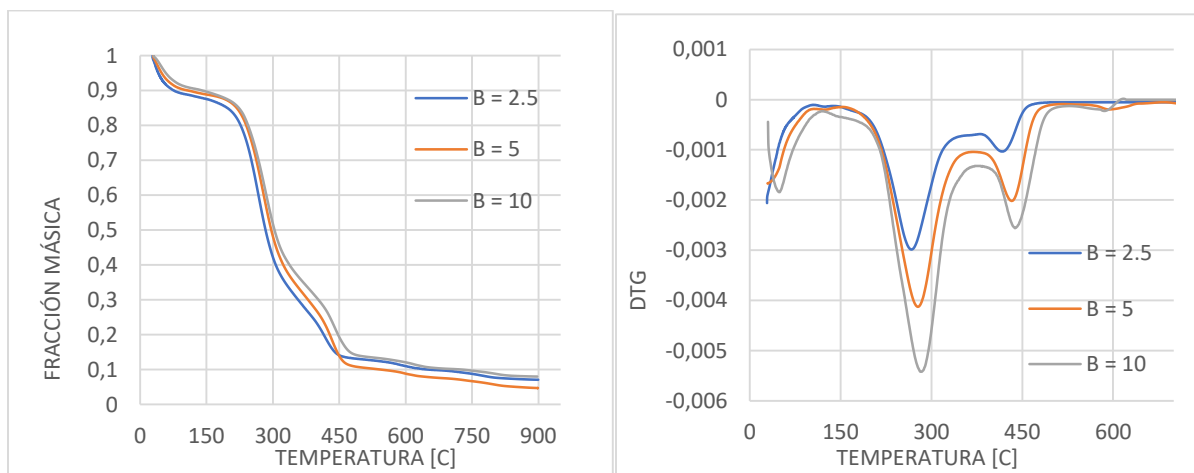


Figura 10. TGA normalizado(a) y DTG (b) de la PVL.

Analizando la figura 10(a) se puede encontrar que en la etapa de carbonización que sucede entre los 400° C en adelante, se observa una variación sustancial del porcentaje de masa, lo cual se debe a un fenómeno de cenizas voladoras (Fang y Jia, 2012), debidas a la formación de óxidos y silicatos a partir de minerales presentes en esta tales como el calcio. (Giron et al., 2013).

4.3 Modelado cinético

Mediante los métodos de reacción global y de reacciones paralelas se calcularon los parámetros necesarios para modelar la ecuación de Arrhenius.

4.3.1 Determinación de la energía de activación aparente. Realizando el análisis isoconvensional para el modelado cinético de la descomposición de la PVL, mediante los métodos de Friedman y Vyazovkin, se obtuvieron los resultados de los parámetros de energía de activación aparente presentados en la figura 11, entre los cuales el más estable fue el de Vyazovkin.

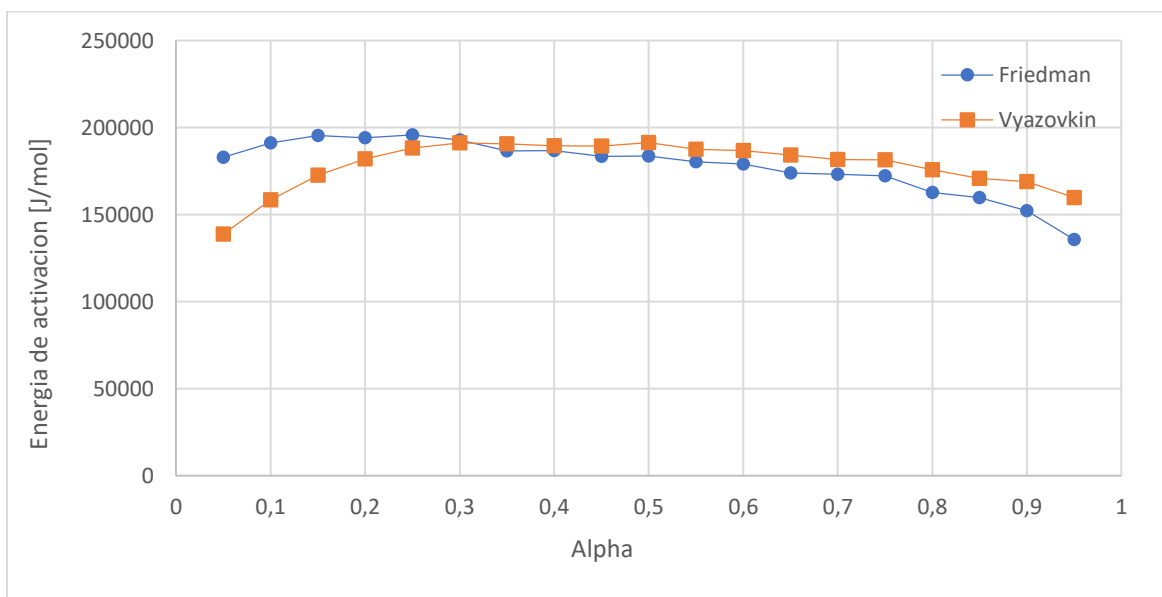


Figura 11. Energía de activación aparente por los métodos de Friedman y Vyazovkin.

4.3.2 Determinación del factor pre exponencial, el modelo de reacción y energía de activación final. La figura 12 muestra los diferentes modelos teóricos de reacción y experimentales para las tres tazas de calentamiento, para la cual el modelo D3 fue el más cercano entre los modelos de la tabla 7. a los 3 experimentales con un error promedio de 3.23% siendo 0.64%, 2.58% y 6.46% para cada una de las 3 velocidades de calentamiento respectivamente.

Tabla 7.

Modelos de reacción cinética para $f(\alpha)$ y $g(\alpha)$

Símbolo	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
F1	$1 - \alpha$	$-\ln(1 - \alpha)$
D1	$1/2\alpha$	α^2
D2	$[-\ln(1 - \alpha)]^{-1}$	$(1 - \alpha)\ln(1 - \alpha) + \alpha$
D3	$(3/2)(1 - \alpha)^{2/3}[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
D4	$(3/2)[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1] - 1$	$(1 - 2\alpha/3) - (1 - \alpha)^{2/3}$

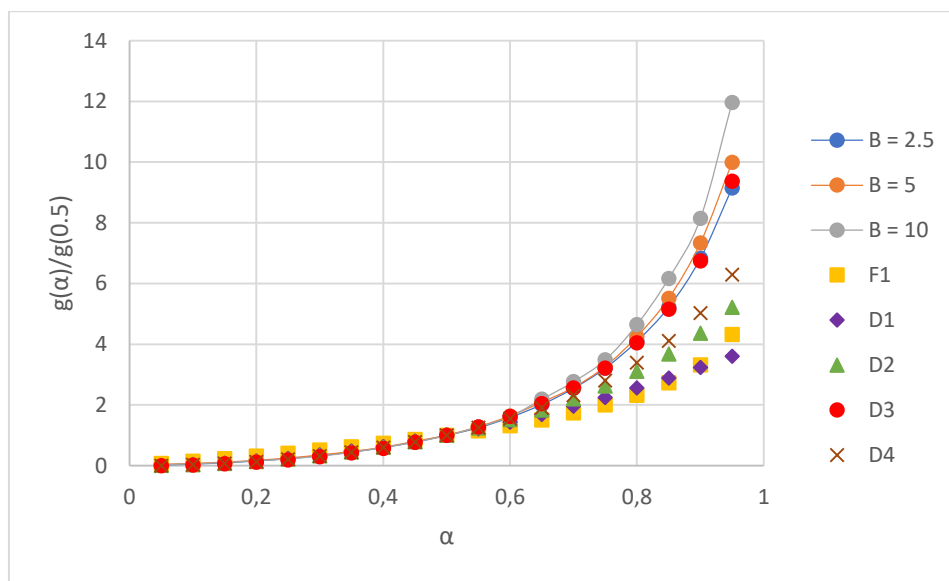


Figura 12. Comparación de los modelos de reacción teóricos vs los resultados experimentales.

Los resultados obtenidos de la figura 12 mostraron que la función que más se aproxima a las teóricas es la D3, de la cual se sacaron datos para cada una de las tazas de calentamiento y los

19 niveles para así construir la figura 13 y hallar la energía de activación y el factor pre-exponencial(A), mediante la multiplicación de la pendiente por -1 y por la constante universal de los gases calculamos la energía de activación y mediante el inverso del logaritmo de la intersección calculamos el factor pre-exponencial.

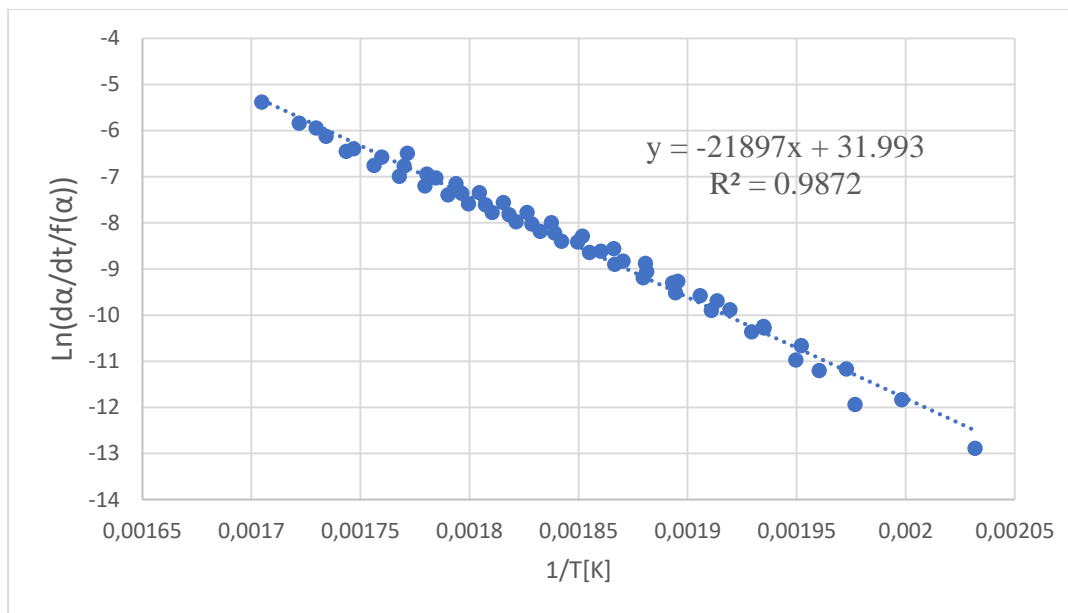


Figura 13. Linealización del $\ln(da/dt)/f(\alpha)$ vs $1/T [K]$

Habiendo hallado los valores para la energía de activación, factor pre-exponencial y función de ajuste $f(\alpha)$ procedemos a mostrar los datos obtenidos en la tabla 8 y los porcentajes de desviación para cada tasa de calentamiento en la tabla 9 y la comparación teórica experimental en la figura 14, siendo los datos teóricos(teo) y experimentales(exp).

Tabla 8.

Parámetros modelo global

Parámetros Resultante Modelo Global	
$F(\alpha) = D3 = (3/2) * (1-\alpha)^{(2/3)} [1-(1-\alpha)^{(1/3)}]^{-1}$	
Ea APARENTE (VYAZOVKIN) [KJ/MOL]	178.415
Ea APARENTE (FRIEDMAN) [KJ/MOL]	178.043
Ea VERDADERA (GLOBAL) [KJ/MOL]	182.051
FACTOR PRE-EXPONENCIAL [1/S]	$7.84 * 10^{13}$

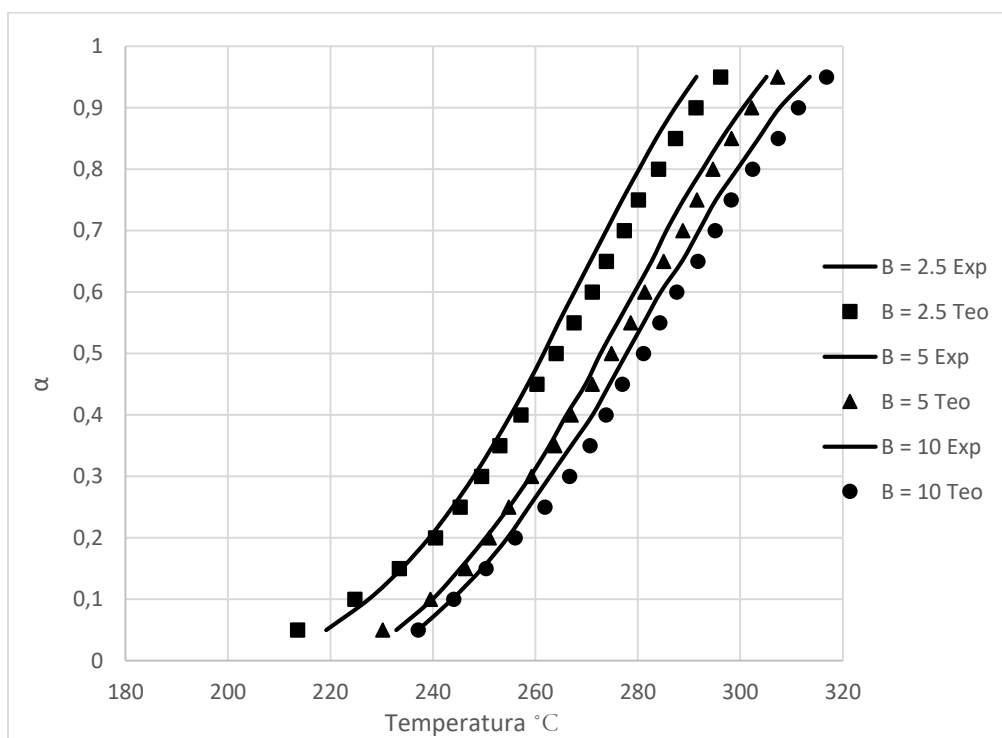


Figura 14. Conversión en función de la temperatura

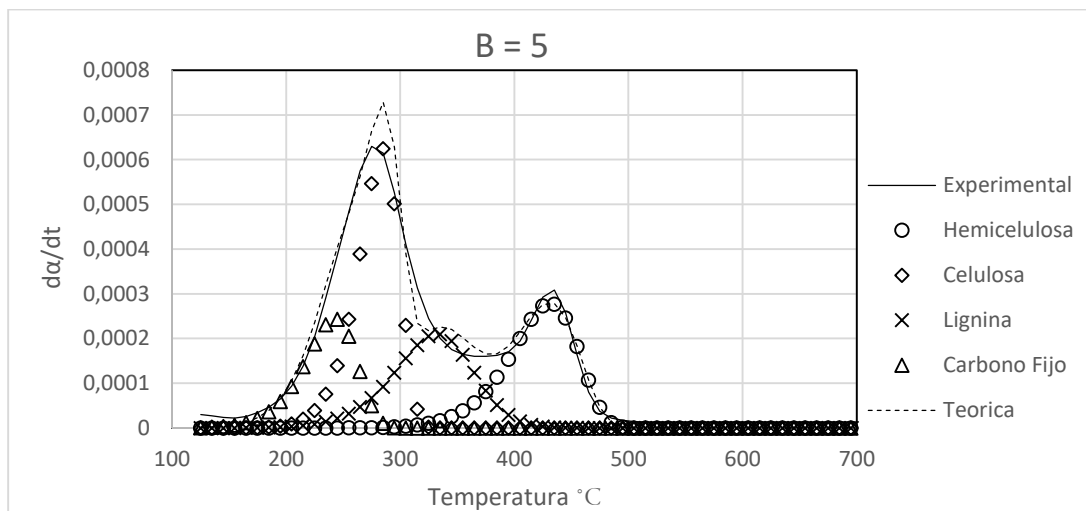
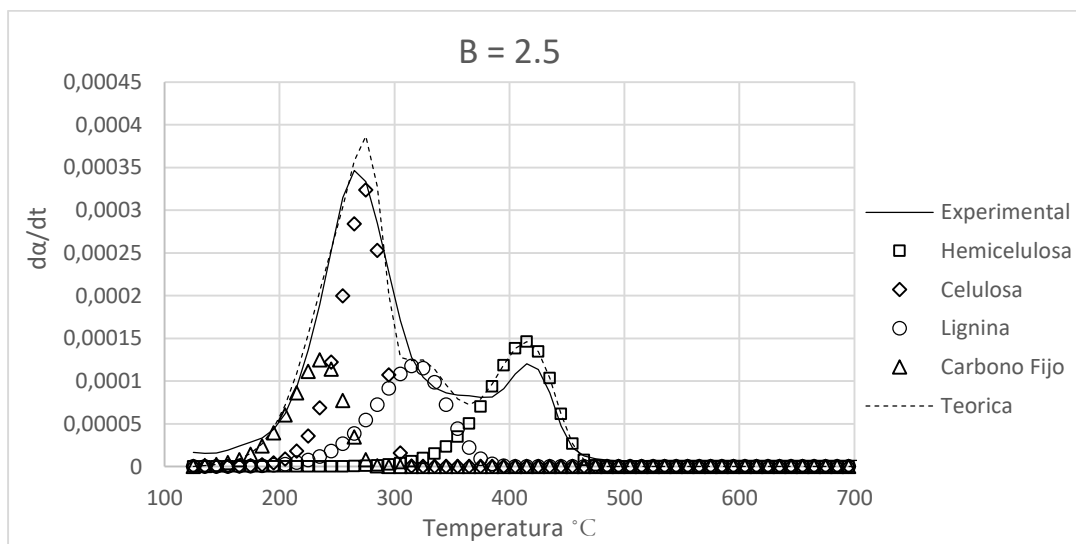
Tabla 9.

Validación del modelo global

Validación del modelo global			
β [°C/min]	2.5	5	10
Error [%]	2.58	2.14	3.76

Visualizando la curva de la termogravimetría de la PVL, en la gráfica se observa la separación de la reacción en la etapa de desvolatilización, característica de la PVL, lo que conlleva a realizar un estudio de reacción con un mecanismo más complejo como lo es el de reacciones paralelas, para así poder apreciar completamente la reacción.

4.3.3 Aplicación de método de reacciones paralelas. Teniendo en cuenta la morfología de las gráficas experimentales de $d\alpha/dt$ vs T, se usó un modelo de reacciones paralelas de 4 reacciones, siendo estas hemicelulosa, celulosa, lignina y carbono fijo.



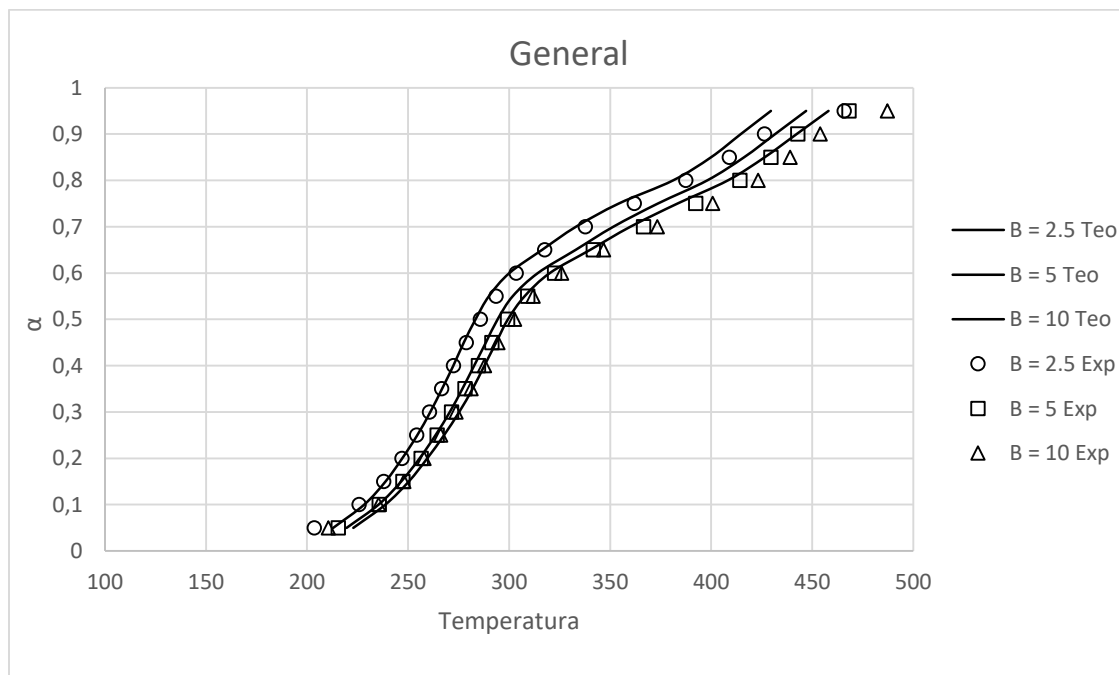
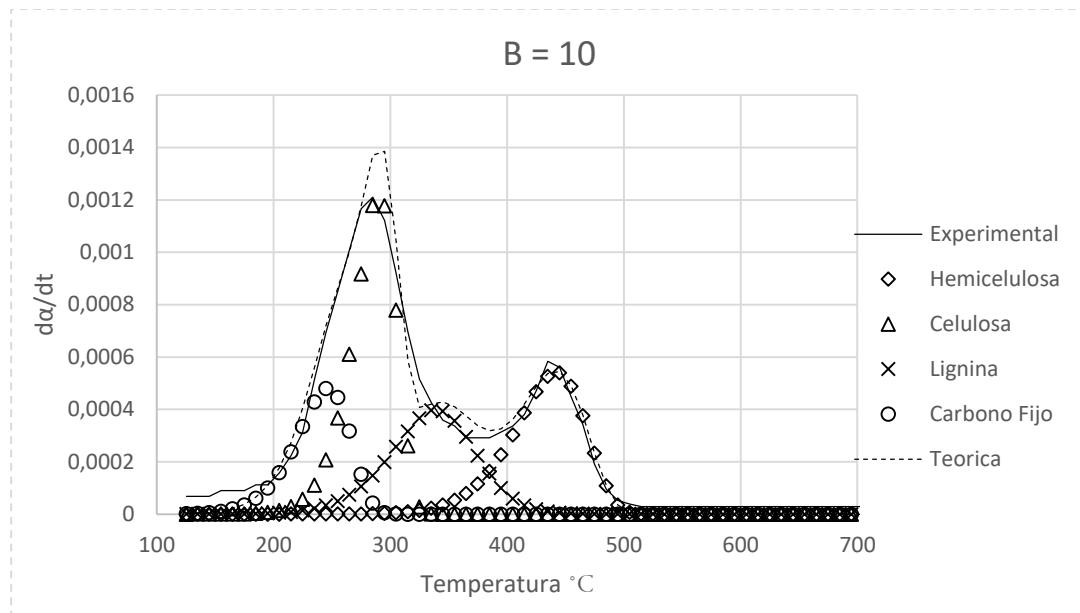


Figura 14. Modelos de reacciones paralelas B=2.5(a) B=5(b) B=10(c) General(d)

Para el modelo desarrollado se consiguieron los parámetros resultantes mostrados en la tabla 10, donde X es la fracción de aporte de cada una de las reacciones.

Tabla 10.

Parámetros modelo de reacciones paralelas

Parámetros Resultantes Modelo de Reacciones Paralelas				
	HC	C	L	CF
f(α)	(1- α) ⁿ	(1- α) ⁿ	(1- α) ⁿ	(1- α) ⁿ
n	1	1	1.236 ± 0,096	1
Ea [KJ/mol]	137.71	142.75	97.27	94.93
Log(A)	7.687 ± 0,070	11.079 ± 0.089	5.846 ± 0.112	7.185 ± 0.161
X	0.2545	0.35	0.2233	0.1722

Los resultados obtenidos cuentan con una desviación estándar promedio menor al 5% como se muestra en la tabla 11 y abarcan la mayor parte de la reacción por lo cual funciona adecuadamente para el modelado matemático de esta reacción.

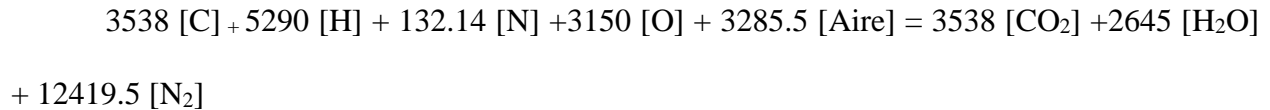
Tabla 11. *Validación del modelo de reacciones paralelas*

Validación del Modelo de Reacciones Paralelas				
β [°C/min]	2.5	5	10	Promedio
Error [%]	4.7088	4.6252	4.8249	4.7196

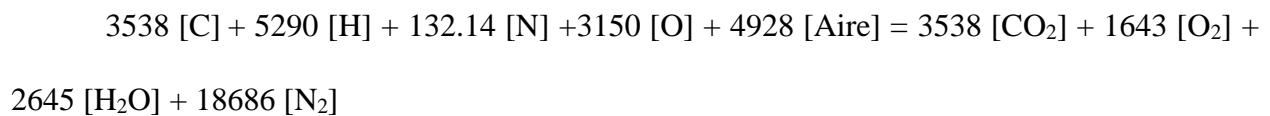
4.4 Dimensionamiento del reactor

Para el adecuado procesamiento de la PVL se requiere el cálculo de ciertos parámetros presentados en la siguiente sección.

4.4.1 Estequiometria y temperatura de llama adiabática. Se determinó la estequiometria teórica para los 100 Kg de biomasa, para la cual se encontraron los siguientes resultados en moles:



Determinando así para 100 Kg/h de PVL se requieren 95.168 kg/h de Aire y se obtiene una relación aire/combustible de 0.9517, teniendo en cuenta que las reacciones no suceden de manera teórica, se considera un aire en exceso equivalente al 150%, para el cual obtenemos la siguiente reacción.



Obteniendo así un requerimiento de aire de 142,751 kg/h y una relación aire combustible de 1.427.

Para el cálculo de temperatura de llama adiabática se usó la ecuación de entalpia de combustión y el poder calorífico hallado anteriormente, iterando se encontró que la temperatura de llama adiabática es aproximadamente 726,85[°C]

4.4.2 Resultados combustión experimental. Mediante el triplicado de pruebas de quemado de 150 gramos de biomasa PVL, con aire 150% exceso se obtuvieron los resultados mostrados en la tabla 12.

Tabla 12.

Temperaturas experimentales de gases de combustión y agua de depósito

	Tmax gases	Tmax agua
Prueba 1	267 °C	54 °C
Prueba 2	278 °C	52 °C
Prueba 3	272 °C	51 °C
Promedio	272.33 °C	52.33 °C

4.4.3 Resultados balances de energía. Visualizando la curva característica de la bomba de agua, una Pearl PSP05H66 y despreciando la altura o cabeza debido a la pequeña distancia entre la bomba y el depósito, se obtiene un caudal de agua de 35 [L/min], se tomó el tiempo de llenado del depósito, aproximadamente 30 segundos, y con esto se obtuvo la masa de agua.

$$m_{\text{agua}} = 17.5 \text{ [L]} = 17.5 \text{ Kg}$$

$$Q_{\text{agua}} = 17.5 * 4.186 * (52,33-25)$$

$$Q_{\text{agua}} = 2002 \text{ KJ}$$

Teniendo en cuenta que el calor obtenido por el agua es proporcional a la biomasa suministrada, podemos asumir que para 100 kg/h de combustible, se obtendría un calor de 1334 MJ/h

Habiendo hallado el calor proporcionado por la biomasa en su totalidad procedemos a calcular la temperatura de los gases de combustión a la salida del intercambiador

$$Q_{\text{gases}} = 779 * 1.143 * (271.3 - T_{\text{gs}})$$

Obteniendo así una T_{gs} de 232.68 °C. Se calculó la cantidad de aire para secado que se puede calentar de 25 a 60 °C mediante los 100 Kg/h de biomasa.

$$Q_{\text{aire}} = m_{\text{aire}} * 1.007 * (60 - 25)$$

$m_{\text{aire}} = 973 \text{ [Kg/h]}$ de aire para secado. Esta gran cantidad de aire solo refleja el enorme potencial térmico que produce la combustión de la PVL y permite plantearse otros escenarios para el aprovechamiento de ese calor.

4.4.4 Dimensionamiento de la cámara de combustión. Para un flujo másico de 0.028 kg/s de PVL, un flujo másico de aire en exceso de 0.0334 m³/s una densidad de lecho de 220 kg/m³

calculada mediante un ensayo de volumen en una probeta, y un tiempo de quemado experimental aproximado de 10 minutos, se optó por un volumen de cámara de combustión de 0,125 m³ siendo esta cubica de 50 cm de lado, contando con una capa interna de ladrillo refractario de 10 cm de espesor para minimizar las pérdidas de calor por las paredes.

4.4.5 Dimensionamiento del intercambiador de calor. Teniendo los deltas de temperatura de los fluidos $\Delta T_g = 271,3 - 232,68 = 38,68$ [°C] y $\Delta T_a = 60 - 25 = 35$ °C podemos hallar el factor de corrección $F = 0,98$ y con este el ΔT_{lmf} .

$$\Delta T_{lmf} = 0,98 * \frac{36,68 - 35}{\ln\left(\frac{36,68}{35}\right)} = 36,07 \text{ °C}$$

Usando un intercambiador de calor de flujo cruzado de coeficiente de transferencia 1000 w/m² procedemos a calcular el área superficial de este.

$$A_s = \frac{370740}{1000 * 36,07} = 10,27 \text{ m}^2$$

5 Conclusiones

La Sacha Inchi, es una planta que posee un potencial muy amplio en la industria agrícola, por el alto contenido de omega 3 que contiene su aceite. Obtener una base de la caracterización de su cáscara (PVL) resultó útil para analizar al material como fuente de energía térmica.

Por ello, se resalta el alto nivel energético de esta la PVL al considerarse leñosa, dura y con un gran potencial debido a su alto poder calorífico de hasta 17 MJ/Kg.

Se destaca también los porcentajes de material volátil de la cáscara lo que la hace factible para su uso como combustible.

El comportamiento de la descomposición cinética de la Sacha Inchi refleja que corresponde a una reacción compleja, por lo que resultó útil trabajar no solo utilizando un mecanismo isoconversional, dado que de forma global no se obtendrían resultados acordes, el mecanismo de reacciones paralelas resultó eficiente para obtener los parámetros que definen la reacción, cuyos valores de desviación son menores del 5%, que es el valor límite propuesto aceptado para los resultados por los mismos autores.

La PVL, entrega una cantidad de energía suficiente en su descomposición térmica que permite ser utilizada para procesos industriales. El dimensionamiento del reactor para su combustión concluye en un dispositivo de un tamaño moderado que permite su fácil instalación en cualquier planta de procesamiento de Sacha Inchi.

Por lo cual se concluye que todos los objetivos fueron alcanzados satisfactoriamente.

Referencias Bibliográficas

American Society for Testing and Materials (ASTM), Annual book of ASTM STANDARDS (1993), vol. 15.01.

Arauzo, J., Bimbela, F., Ábrego, J., Sánchez, J.L., y Gonzalo, A. (2014), Introducción a las tecnologías de aprovechamiento de biomasa. Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España.

Benítez B., Ricardo, Coronel T., Carolina, Hurtado Ordoñez, Zully Adriana, y Martín F., Jaime, Composición química de la cáscara de sachá inchi (*Plukenetia Volubilis*) y alternativas para su aprovechamiento como subproducto agroindustrial. Universidad Autónoma de Occidente, El Hombre y la Máquina No. 46, (enero-junio, 2014), [Fecha de consulta: 26 de julio de 2019] Recuperado de: <http://red.uao.edu.co/handle/10614/10673>, ISSN 0121-0777

Borge, David. (2007) Estudio y caracterización cinética del proceso de volatilización de combustibles sólidos mediante análisis termogravimétrico. Valladolid (España).

Budrugeac P., Critical Analysis of the Isoconversional Methods for Evaluating the Activation Energy: I. Theoretical Background, J. Therm. Anal. Cal. vol. 63, pp. 457- 463, (2001).

Butcher J.C., Coefficients for the study of Runge-Kutta integration processes, J. Australian Math. Soc., Vol. 3 (1963), pp. 185-201

Cáceres Martínez, Louis Edwards; (2016), Technical evaluation of available residual biomass in Colombia for its thermochemical conversion in fluidized bed reactors, (Tesis de pregrado), Universidad Nacional de Colombia, Colombia.

- Carrasco García Juan E. (2007) Combustión directa de la biomasa, Master en Energías Renovables y Mercado Energético (Madrid) Disponible en: http://api.eoi.es/api_v1_dev.php/fedora/asset/eoi:45279/componente45278.pdf
- Casal, M. et al. The influence of quematical structure on the kinetics of coal pyrolysis. *International Journal of Coal Geology*. Vol 195, pp. 415 – 422 (2018).
- Cengel, Y. A.; Boles, M.A.: *Termodinamica*. Mc Graw-Hill, 1996.
- Cengel Y. A.; Afshin J G; *Transferencia de calor y masa*, 4 Edición. (2011)
- Cerda, Emilio. *Energía obtenida a partir de biomasa*. Universidad complutense de Madrid (2012)
- Criado J. M., Sánchez-Jiménez P. E., Pérez-Maqueda L.A., *Critical Study of the Isoconversional Methods of Kinetic Analysis*, *J. Therm. Anal. Cal.* , vol. 92, pp. 199-203, (2008).
- Da Silva, J., Alves, J., Galdino, W., Andersen, S., & de Sena, R. (2018). Pyrolysis kinetic evaluation by single-step for waste wood from reforestation. *Waste Management*, 72, 265-273. doi:10.1016/j.wasman.2017.11.034
- Dinero (2019, 15 de abril), Lo que Colombia le enseña al mundo en transición energética, *Dinero*, recuperado de <https://www.dinero.com/pais/articulo/situacion-de-la-transicion-energetica-en-colombia/269645>
- Doyle, C.,D., *Appl. Polymer Sci.*, Vol 5, pp: 285 (1961) Flynn, J., Wall, L.A., *J Polym Lett* (1966); Vol 4, pp: 232
- Evaluaciones Agropecuarias del Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural. Área, Producción y Rendimiento Nacional por Cultivo del año 2015 al 2018. Cultivo: Sacha inchi. Ministerio de agricultura. Colombia. Tomado de: <https://www.agronet.gov.co/estadistica/Paginas/home.aspx?cod=1>

- Fedebiocombustible (2017), En Colombia tenemos un gran potencial de producir energía por medio de biomasa: MinMinas., Federación Nacional de Biocombustibles de Colombia, Bogotá – Colombia. Recuperado de: [http://www.fedebiocombustibles.com/nota-web-id-2792-titulo-en-colombia-tenemos-un-gran-potencial-de-producir-energ%C3%ADa-por-medio-de_biomasa__minminas.htm](http://www.fedebiocombustibles.com/nota-web-id-2792-titulo-en-colombia-tenemos-un-gran-potencial-de-producir-energ%C3%ADa-por-medio-de-biomasa__minminas.htm)
- Fernández, Jesús., (2003), Energías Renovables para todos. Energías Renovables, recuperado de: <http://maestrosdelsaber.com>
- Flynn J.H., Wall L. A., A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. *Polym. Lett.*, 323-328 (1966).
- Friedman, H.L., *J Polym Sci Part C* (1964), Vol 6, pp:183
- Friedman, H.L., *J Polym Lett* (1966); Vol 4, pp:232
- García V. B., Parra, A.C., Prieto, J.A. Corral, J.J., Hernández, J.C., Química de la biomasa vegetal y su efecto en el rendimiento durante la torrefacción: revisión, *Revista mexicana de ciencias forestales* vol.7 no.38 México Nov. / Dic. 2016 ISSN 2007-1132
- Girón R.P., Ruiz B., Fuente E., Gil R.R., Suárez-Ruiz I., Properties of fly ash from forest biomass combustion, Instituto Nacional del Carbón, CSIC, Francisco Pintado Fe, 26, 33011 Oviedo, Spain. (2013)
- Gotor F.J., Criado J.M., Malek J., Koga N., Kinetic analysis of solid-state reactions: the universality of master plots for analyzing isothermal and nonisothermal experiments. *Journal of Physical Chemistry A*, 104 (2000), pp. 10777-10782

- Gou, X. Zhao, X. et al. Tri – Pyrolysis: a thermo-kinetic characterisation of polyethylene, cornstalk, and anthracite coal using TGA – FTIR analysis. *Fuel*. Vol. 252, pag. 392 – 402 (2019).
- Guiamares, Luiz & Guzella, Matheus & Cabezas Gomez, Luben & Teixeira, Flavio. Numerical Determination of the LMTD Correction Factor for Shell and tube 1-2 Heat Exchangers. *Applied Mechanics and Materials*. Vol 789-790, pp. 457-461 (2015)
- Hamaker, B.R., Valles, C., Gilman, R., Hardmeier, R.M., Clark, D., García, H.H., González, A.E., Hohlstad, I., Castro, M., Valdivia, R., Rodríguez, T. y Lescano, M. (1991), Amino Acid and Fatty Acid profiles of the Inca Peanut (*Plukeneta Volubilis*). American Association of Cereal Chemists, inc. *Cereal Chem*. Vol 69(Nº4):(461-463)
- Ibarra, B. Julián., Rueda-Ordóñez, Y., Gelvez A. Omar., Modelado y dimensionamiento de una hornilla de biomasa. 2018. Hal-012700614.
- Ipiña, Alain A., Urrutia, Mariano L., Lazaro U, David., Portilla, Daniel A., Thermal oxidative decomposition estimation combining TGA and DSC as optimization targets for PPMA. *Journal of Physics*, Vol 1107. (2015)
- Isikgor, Furkan H. y Becer, C. Remzi., (2015). Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. Royal Society of Chemistry, (Review Article) *Polym. Chem.*, 2015, 6, 4497-4559, DOI: 10.1039/C5PY00263J
- Jayaraman, K, et al. Pyrolysis, combustión and gasification studies of different sized coal particles using TGA – MS. *Applied Thermal Engineering*. Vol 125, pp. 1446 – 1455 (2017).
- Kamm B., Gruber P. R., and Kamm M., "Biorefineries-industrial processes and products," *Biorefineries industrial processes and products*. Wiley-VCH, Weinheim, 2006.

Kutta, W., Contribución a la integración aproximada de ecuaciones diferenciales totales. *Zeit. Math. Physik*, 46 (1901), 435–452.

La opinión (2018, 25 de octubre), Sacha inchi le quita terreno a la coca en Norte de Santander, La opinión, recuperado de <https://www.laopinion.com.co/economia/sacha-inchi-le-quita-terreno-la-coca-en-norte-de-santander-164595>

Lee, X., Lee, L., Gan, S., Thangalazhy-Gopakumar, S., & Ng, H. (2017). Biochar potential evaluation of palm oil wastes through slow pyrolysis: Thermochemical characterization and pyrolytic kinetic studies. *Bioresource Technology*, 236, 155-163. doi: 10.1016/j.biortech.2017.03.105

Manyà Joan J., Velo Enrique, Puigjaner Luis (2002), Kinetics of Biomass Pyrolysis: a Reformulated Three-Parallel-Reactions Model, *Ind. Eng. Chem. Res.*2003423434-441 <https://doi.org/10.1021/ie020218p>

Maradey Ch., Juan F. Termodinamica aplicada. Ediciones Universidad Industrial de Santander, 2002.

Martínez, Ángel T., Speranza, Mariela., Ruiz-Dueñas, Francisco J., Ferreira, Patricia., Camarero, Susana., Guillén, Francisco., Martínez, María J., Gutiérrez, Ana., del Río, José C., (2005), Biodegradation of lignocellulose: microbial, chemical, and enzymatic aspects of the fungal attack of lignin, *INTERNATIONAL MICROBIOLOGY*(2005) Vol 8: pp (195-204) Disponible en: <http://scielo.isciii.es/pdf/im/v8n3/07%20Martinez.pdf>

Mishra, R. & Mohanty, K. (2018). Pyrolysis kinetics and thermal behavior of waste sawdust biomass using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, 251, 63-74. doi: 10.1016/j.biortech.2017.12.029

- McKendry, Peter. (2002). McKendry, P.: Energy production from biomass (Part 1): Overview of biomass. *Bioresour. Technol.* 83, 37-46. *Bioresource technology.* 83. 37-46. 10.1016/S0960-8524(01)00118-3.
- McKendry, Peter. (2002). Energy Production from Biomass (Part 2). *Bioresource technology.* 83. 47-54. 10.1016/S0960-8524(01)00119-5.
- Naciones Unidas (UN), (2016), 7_Spanish_Why_is_Matters, recuperado de: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/energy/>
- Obernberger, F. Biedermann, W. Widmann, and R. Riedl, “Concentrations of inorganic elements in biomass fuels and recovery in the different ash fractions,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 12, no. 3, pp. 211–224, 1997.
- Órfão J.J.M., Antunes F.J.A., Figueiredo J.L., “Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials – three independent reaction model”, *Fuel*, vol. 78, no. 3, pp. 349-358, Feb, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(98\)00156-2](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(98)00156-2)
- Ozawa, T., A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 38,1881 (1965).
- Ozawa, T., 1965, A new method of analyzing thermogravimetric data *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 38 (1) (1965), pp. 1881-1886
- Perez-Maqueda L.A., Criado J.M., Goto J.F., et al. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2 (2002), pp. 4708-4716
- Prabir Basu, (2018) *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory*, Capitulo 1, pp 1.

- Raveendran, K., Ganesh, Anuradda., C.Khilar, Kartic., (1996) Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components, *Fuel*, Volume 75, Issue 8, June 1996, Pages 987-998
[https://doi.org/10.1016/0016-2361\(96\)00030-0](https://doi.org/10.1016/0016-2361(96)00030-0)
- Romero Serrano, July Alejandra & Jaime Calvera, Cristian Camilo; (2016), Evaluación del potencial energético de la biomasa lignocelulósica proveniente de especies de rápido crecimiento en Colombia, pp 2, (Tesis de pregrado), Universidad Santo Tomas, Facultad de ingeniería ambiental, Colombia.
- Rueda-Ordóñez, Y., & Tannous, K. (2015). Isoconversional kinetic study of the thermal decomposition of sugarcane straw for thermal conversion processes. *Bioresource Technology*, 196, 136-144. doi: 10.1016/j.biortech.2015.07.062
- Rueda-Ordóñez, Y., & Tannous, K. (2018). Drying and thermal decomposition kinetics of sugarcane straw by nonisothermal thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, 264, Characterization and kinetic study of the oil palm wastes 41 131-139. doi: 10.1016/j.biortech.2018.04.064
- Rueda-Ordóñez, Y., Tannous, K., & Olivares-Gómez, E. (2015). An empirical model to obtain the kinetic parameters of lignocellulosic biomass pyrolysis in an independent parallel reactions scheme. *Fuel Processing Technology*, 140, 222-230. doi: 10.1016/j.fuproc.2015.09.001
- Rueda-Ordóñez, Y.J., Baroni, E.G., Tinoco-Navarro, L.K., & Tannous, K., 2015. Modeling the kinetics of lignocellulosic biomass pyrolysis. In: Tannous, K. (Ed.), *Innovative Solutions in Fluid-Particle Systems and Renewable Energy Management*. IGI Global, Hershey, 92–130. doi:10.4018/978-1-4666-8711-0.ch004.
- Runge, C., Sobre la resolución numérica de ecuaciones diferenciales. *Math. Ann.* 46 (1895), 167–178.

Salvi G., La combustión teorías y aplicaciones, 2^a ed. Madrid: DOSSAT, 1975.

Stevens C. and Brown R. C., Thermochemical processing of biomass: conversion into fuels, chemicals and power: John Wiley & Sons, 2011.

Tipanluisa, Luis., Moreno, Gustavo., Guasumba, José., Celi, Santiago. y Molina, Jaime., (2015). Estudio experimental de la combustión de la cascarilla de arroz en una cámara de lecho fijo. Universidad Internacional SEK

Vyazovkin, S., Evaluation of Activation Energy of Thermally Stimulated Solid State Reactions under Arbitrary Variation of Temperature. Journal of Computational Chemistry. Vol. 18, No. 3, 393-402 (1997)

Vyazovkin, S., Modification of the Integral Isoconversional Method to Account for Variation in the Activation Energy. Journal of Computational Chemistry, Vol. 22, No. 2, 178–183 (2001)

Vyazovkin S., Burnham A. K., Criado J. M., Pérez-Maqueda L. A., Popescu C., and Sbirrazzuoli N., "ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data," Thermochim. Acta, vol. 520, no. 1–2, pp. 1–19, 2011.

Vyazovkin S., "Isoconversional kinetics," Handbook of thermal analysis and calorimetry, vol. 5, pp. 503-538, 2008.

Weixuan Wu, Junmeng Cai, and Ronghou Liu, (2013), Isoconversional Kinetic Analysis of Distributed Activation Energy Model Processes for Pyrolysis of Solid Fuels, Industrial & Engineering Chemistry Research (2013) Vol 52 (N° 40), 14376-14383, DOI: 10.1021/ie4021123

- Wood, Willis A. y Kellogg, Scott T., (1988), Biomass Part A: Cellulose and Hemicellulose, Volumen 160, recuperado de: <https://www.sciencedirect.com/bookseries/methods-in-enzymology/vol/160>
- Xiang Fang, Li Jia., Experimental study on ash fusion characteristics of biomass. Institute of Thermal Energy Engineering, School of Mechanical, Electronic and Control Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China. (2012)
- Xinzhi Liu., Shen, Jianfeng., Zhu, Shuguang., Zhang, Houlei., y Tan, Junjie. (2010) The prediction of elemental composition of biomass based on proximate analysis, School of Power Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Xiaolingwei ,Energy Conversion and Management, Volume 51, Issue 5, May 2010, Pages 983-987, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.11.039>
- Zhujun Dong, Yang Yang, Wenfei Cai, Yifeng He, Meiyun Chai, Biaobiao Liu, Xi Yu, Scott W. Banks, Xingguang Zhang, Anthony V. Bridgwater, Junmeng Cai. Theoretical Analysis of Double Logistic Distributed Activation Energy Model for Thermal Decomposition Kinetics of Solid Fuels. Industrial & Engineering Chemistry Research 2018, V57 (23), 7817-7825. DOI: 10.1021/acs.iecr.8b01527