

## 5.4. Análisis y comparación de los parámetros cinéticos considerando tres y cuatro reacciones

Al comparar las Figuras 5-3, 5-4 y 5-5 con las 5-7, 5-8 y 5-9 se observa que con la reacción adicional incluida entre 127 y 227 °C se obtiene una mejor representación de la pérdida de masa y su derivada. Un sistema de cuatro reacciones que sean físicamente justificadas y que represente de manera adecuada los datos puede ser aceptado. En este trabajo se selecciona como apropiado el sistema de cuatro reacciones.

Teniendo en consideración las derivadas de la pérdida de masa experimental y la calculada con cuatro reacciones, se determina que la mejor aproximación se obtuvo para el experimento en el que se emplea una tasa de calentamiento de 3 K/min. Sin embargo para éste experimento la pérdida de masa es simulada de manera adecuada sólo hasta 400 °C. Para el experimento realizado a 10 K/min se obtuvo un buen ajuste tanto para la pérdida de masa como para la derivada de la misma (máxima diferencia de 16 % y 37 % respectivamente). Entre los parámetros determinados a 3, 5 y 10 K/min los que corresponden a 10 K/min son los que mejor representan el sistema de pirólisis. Además con ellos se obtiene la menor diferencia en relación a la unidad de la suma de las fracciones máxicas de material descompuesto en cada reacción ( $\Delta y=0,01$  en la Tabla 5-2).

El hombro que se presenta entre 127 y 227 °C fue identificado también por Chen et al. [26], Conesa et al. [30], Scott et al. [113] y Thipkhunthod et al. [129] en el mismo intervalo de temperatura para la pirólisis de biosólidos. Sin embargo ellos no atribuyen ésta pérdida de masa a ninguna reacción. Chen [26] y Thipkhunthod et al. [129] sugieren que cerca a 127 °C se presenta eliminación de agua. Esto es posible considerando el agua ligada químicamente, agua de constitución o agua de cristalización. Chen et al. [26] y Shao et al. [115] mencionan que entre 150 y 380 K (174 y 325 °C para Chen et al. [26]) se presentan reacciones de despolimerización. Es posible que este tipo de reacciones acompañadas de remoción de humedad estén originando la presencia del hombro en las curvas de pérdida de masa de los presentes experimentos.

La zona de reacción identificada entre 227 y 397 °C puede ser atribuida a la descomposición de material biodegradable como la hemicelulosa y a la degradación de proteínas. En estudios previos de pirólisis de biosólidos Thipkhunthod et al. [129] propone la descomposición de las proteínas de las bacterias entre 227 y 327 °C. Urban et al. [131] relaciona una de las dos reacciones propuestas en la pirólisis de biosólidos con bacterias muertas. Font et al. [47] encuentra la descomposición de hemicelulosa entre 200 y 300 °C y Shao et al. [115] justifica la pérdida de masa entre 180 y 350 °C con la degradación de material biodegradable.

La descomposición de la celulosa se reporta en el intervalo entre 300 y 400 °C [47]. Sin embargo se puede presentar un corrimiento en la temperatura de descomposición debido a efectos catalíticos del carbonizado. Müller et al. [85] y Shafizadeh [114] mencionan que compuestos inorgánicos presentes en el carbonizado pueden disminuir la temperatura a la que se presentan las reacciones de pirólisis en la biomasa. Adicionalmente Varhegyi et al. [134] y Raveendran et al. [107] aseguran que trazas de material mineral presentes en la biomasa pueden alterar apreciablemente el comportamiento durante la pirólisis. De acuerdo a lo mencionado, la zona de reacción presentada entre 397 y 557 °C se puede asociar a la descomposición de celulosa. También se puede considerar la descomposición de material volátil teniendo en cuenta lo sugerido por Chen et al. [26] y Shao et al. [115] para los intervalos comprendidos entre 325 y 455 °C y 380 y 550 °C respectivamente.

La zona final (temperatura mayor a 557 °C) se caracteriza por una pérdida de masa continua, aún a 927 °C. Ésta pérdida de masa se ha atribuido a la degradación de lignina, de compuestos inorgánicos y de compuestos de elevado peso molecular. Casajaus et al. [21], Scott et al. [113] y Thipkhunthod et al. [128, 129] encontraron la misma tendencia en sus experimentos de pirólisis de biosólidos y la asocian a descomposición de compuestos inorgánicos. Los elementos detectados en los biosólidos estudiados en la presente tesis apoyan la idea de la presencia de compuestos inorgánicos. Además compuestos como óxido de hierro, óxido de silicio y sulfatos cuya presencia se identifica en los biosólidos se descomponen entre 550 y 700 °C y pueden contribuir a la pérdida de masa de los biosólidos sometidos a pirólisis a temperaturas mayores a 800 K. Conesa et al. [30] mencionan la descomposición de los carbonatos de calcio y de magnesio a temperaturas mayores a 527 °C. Thipkhunthod et al. [128] sugiere la descomposición de carbonato de calcio a temperaturas mayores a 700 °C para la pirólisis de biosólidos. Conesa [30] establece que la descomposición final de los biosólidos está asociada a compuestos residuales de la pirólisis como hidrocarburos aromáticos polinucleares (PAHs), policlorobifenilos (PCB) y compuestos organoclorados. Es posible que los lípidos, ceras y aceites contribuyan a la reacción final tal y como lo sugiere Thipkhunthod et al. [129].

En el presente trabajo las temperaturas de cada zona de reacción no coinciden exactamente con las reportadas en la literatura. Shao [115] sugiere que ésto puede ser atribuido a heterogeneidad de las muestras de biosólido.

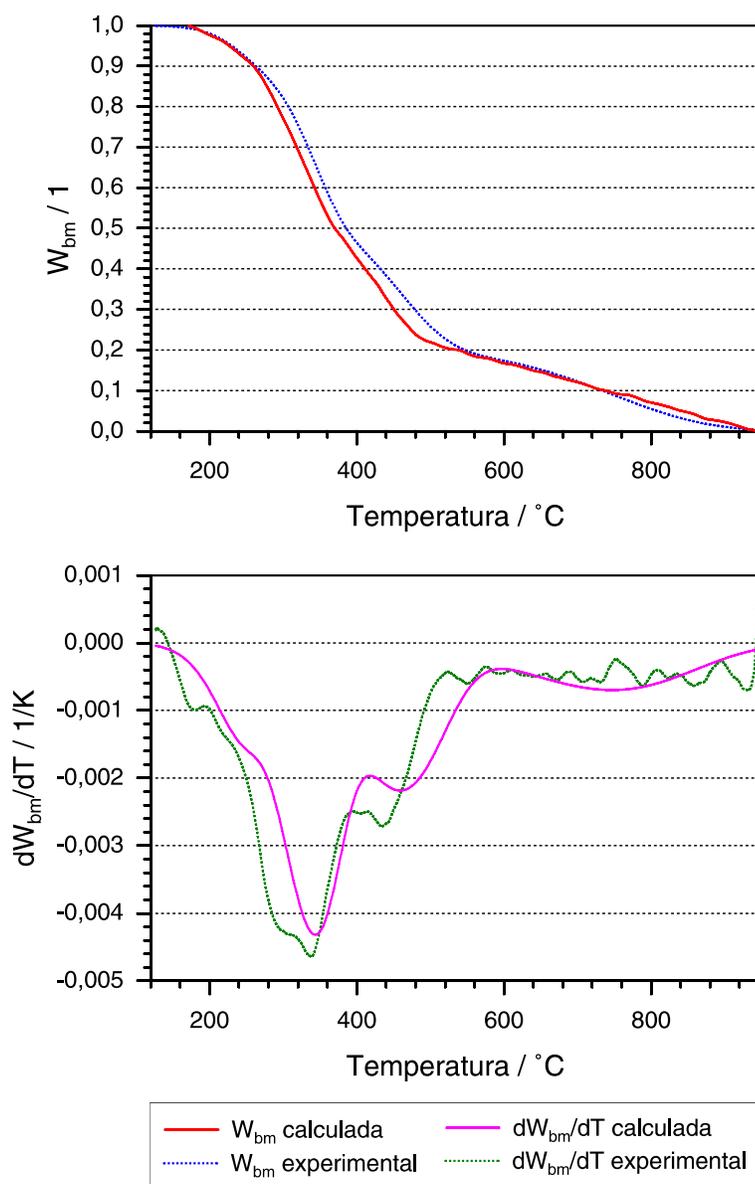
Las curvas de la derivada de la pérdida de masa están asociadas a picos anchos (comparados con los que se presentan en la biomasa ver Figuras 4-10 y 4-11). Los picos anchos indican que las reacciones se llevan a cabo en un intervalo amplio de temperaturas. Posiblemente esta es la razón por la que los parámetros cinéticos tienen valores pequeños. Hasta de 71 kJ/mol para la energía de activación y  $7,8 \text{ s}^{-1}$  para el  $\log k_o$  del pico más largo cuando se consideran tres picos de reacción. En el caso de la pirólisis de cuesco de palma Gómez et al. [57] encuentra energías de activación entre 160 y 422 kJ/mol y valores de  $\log k_o$  entre

11 y  $40 \text{ s}^{-1}$  para el pico análogo al mencionado con anterioridad. Como se mencionó las reacciones que ocurren en los biosólidos posiblemente están relacionadas con la descomposición de celulosa, hemicelulosa y lignina. Las energías de activación reportadas en la literatura [129] para la descomposición de esos compuestos están en los rangos de 82 a 156, 124 a 284 y 19 a 65 kJ/mol respectivamente. Las diferencias en las energías de activación se deben a la naturaleza de los materiales y en el caso de los biosólidos a compuestos adicionales que pueden reaccionar de manera paralela. Adicional a lo anterior se debe tener en cuenta que la presencia de compuestos inorgánicos en el material sometido a pirólisis hace que se obtengan energías de activación menores a las esperadas, según lo reportan diversos autores para la pirólisis de biomasa [85, 126, 135].

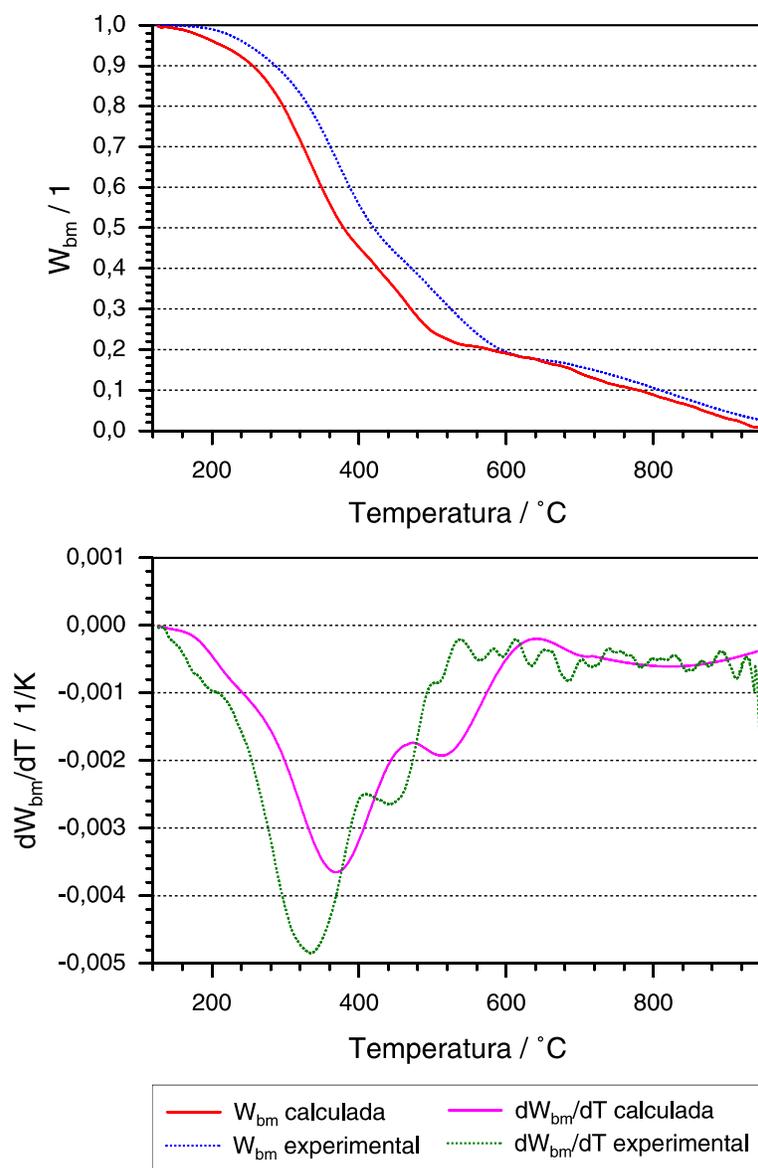
White [140] menciona que los parámetros cinéticos calculados se ven influenciados por las condiciones de procesamiento, la heterogeneidad física y química de las muestras y errores sistemáticos. Estos efectos pueden ser considerados para justificar la variación de los parámetros cinéticos a diferentes tasas de calentamiento. Shao et al. [115] encontraron energías de activación menores a las encontradas en el presente estudio. Para estos investigadores el pico de mayor altura está asociado a un valor de 30 kJ/mol. Lo que indica que las energías de activación pueden variar en un rango amplio para cinéticas asociadas al mismo sistema. En los parámetros cinéticos calculados se observa que al aumentar la tasa de calentamiento el factor preexponencial se incrementa, este fenómeno es igual al identificado por Shao et al. [115]. Sin embargo la variación del factor preexponencial con la tasa de calentamiento es menor a la asociada a la energía de activación. Ferdous [44] presenta evidencia que apoya la idea de que el uso de diferentes velocidades de calentamiento durante la pirólisis de la biomasa tiene un mínimo impacto en el factor de frecuencia.

La energía de activación representa una barrera energética e indica un valor mínimo de energía que debe ser superado para que las moléculas puedan reaccionar. Al aumentar la tasa de calentamiento bajo la cual se efectúa la pirólisis de biosólidos no se observa una tendencia definida de la energía de activación. Los valores de energía de activación permanecen cercanos y tienden a ser constantes como es lo esperado en condiciones ideales. Garn [52] menciona que si la energía de activación calculada considerando la ecuación de Arrhenius varía con las condiciones experimentales es necesariamente cierto que: (1) no hay una única energía de activación que describa el sistema y que consecuentemente la ecuación de Arrhenius no es aplicable al estado sólido, (2) la suposición de que la velocidad sólo depende de la temperatura y la fracción másica remanente es incorrecta. Debido a que en el presente estudio al variar la tasa de calentamiento los parámetros cinéticos (presentados en las Tablas 5-1 y 5-2) difieren poco (14 % en promedio) es posible que un único set de parámetros describan la pirólisis de biosólidos.

Con cada conjunto de parámetros cinéticos ( determinado a diferentes tasas de calentamiento y su promedio, ver Tabla 5-2 ) se analiza la capacidad de simular de manera adecuada la pirólisis a 3, 5 y 10 K/min. Las Figuras 5-10 y 5-11 presentan la simulación de la pirólisis a 5 y 10 K/min considerando los parámetros cinéticos a 3 K/min. La Figura 5-9 presenta la curva experimental y simulada obtenida con una tasa de calentamiento de 3 K/min.

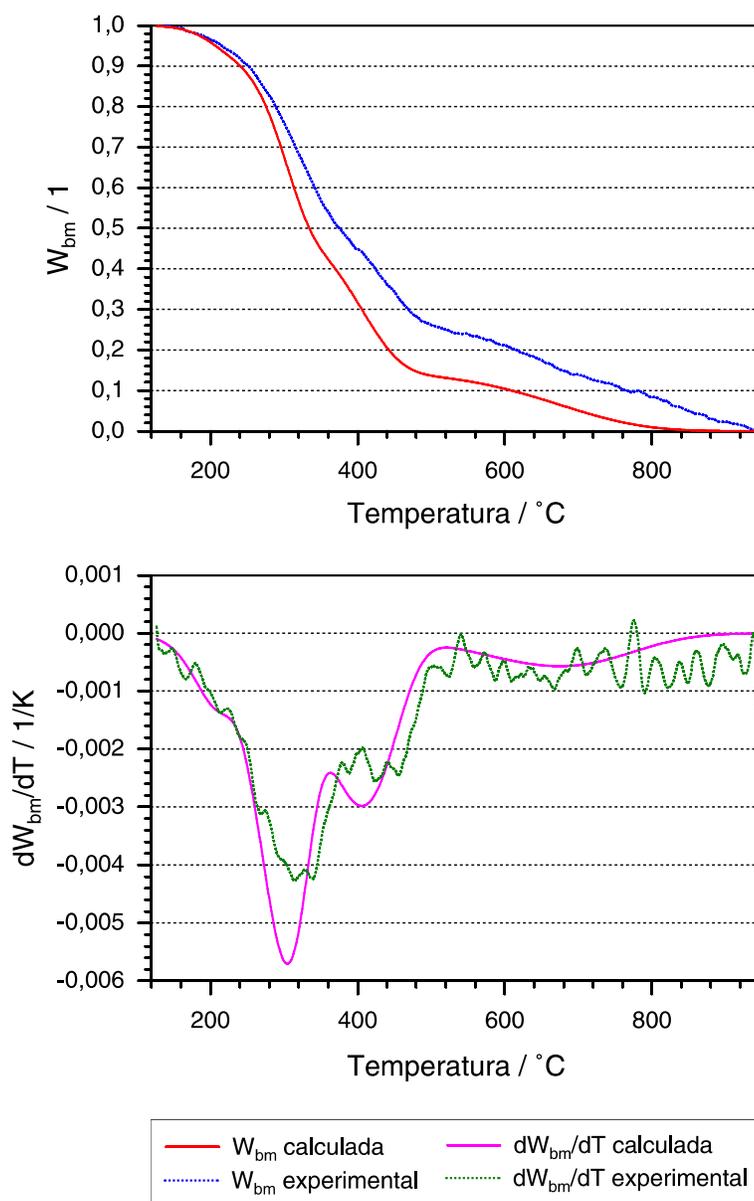


**Figura 5-10:** Curvas experimentales para la pérdida de masa y la derivada de la pérdida de masa de la pirólisis de biosólidos a 5 K/min y las respectivas curvas simuladas con los parámetros obtenidos a 3 K/min considerando cuatro reacciones.

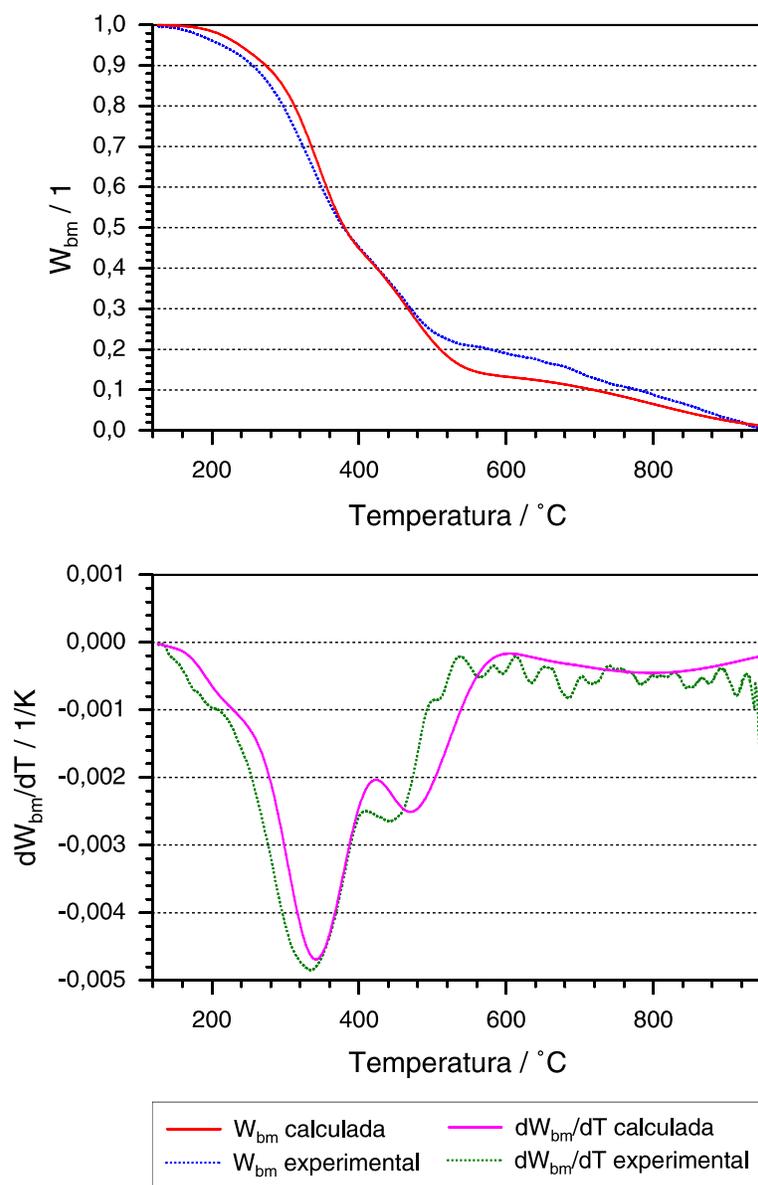


**Figura 5-11:** Curvas experimentales para la pérdida de masa y la derivada de la pérdida de masa de la pirólisis de biosólidos a 10 K/min y las respectivas curvas simuladas con los parámetros obtenidos a 3 K/min considerando cuatro reacciones.

Las Figuras 5-12 y 5-13 presentan la simulación de la pirólisis a 3 y 10 K/min respectivamente considerando los parámetros cinéticos a 5 K/min. La Figura 5-8 presenta la curva experimental y simulada obtenida con una tasa de calentamiento de 5 K/min.

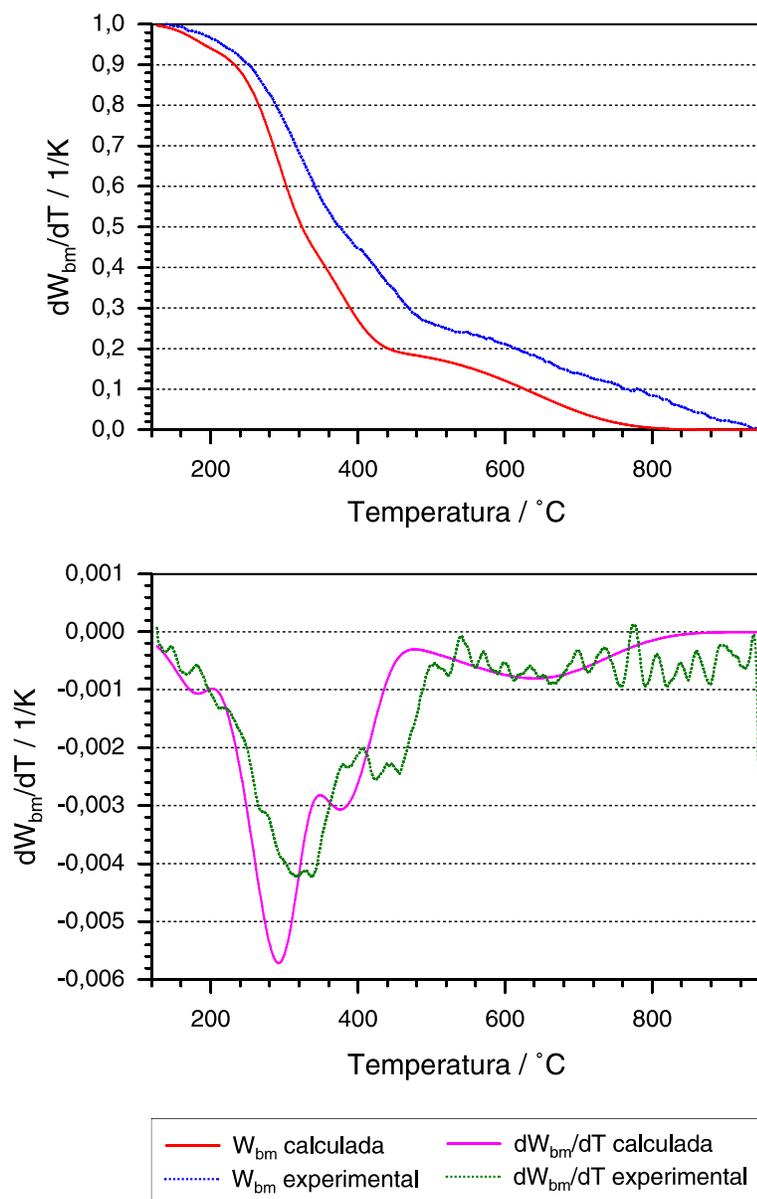


**Figura 5-12:** Curvas experimentales para la pérdida de masa y la derivada de la pérdida de masa de la pirólisis de biosólidos a 3 K/min y las respectivas curvas simuladas con los parámetros obtenidos a 5 K/min considerando cuatro reacciones.

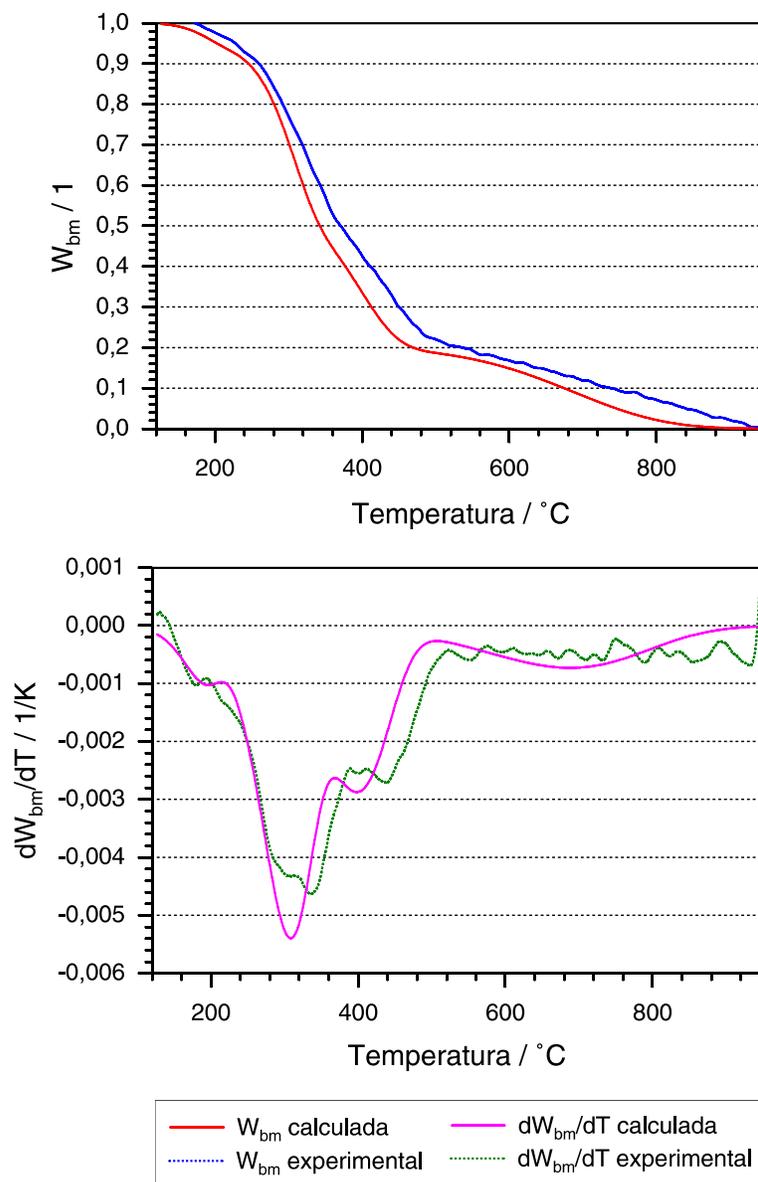


**Figura 5-13:** Curvas experimentales para la pérdida de masa y la derivada de la pérdida de masa de la pirólisis de biosólidos a 10 K/min y las respectivas curvas simuladas con los parámetros obtenidos a 5 K/min considerando cuatro reacciones.

Las Figuras 5-14 y 5-15 presentan la simulación de la pirólisis a 3 y 5 K/min respectivamente considerando los parámetros cinéticos a 10 K/min. La Figura 5-7 presenta la curva experimental y simulada obtenida con una tasa de calentamiento de 10 K/min.

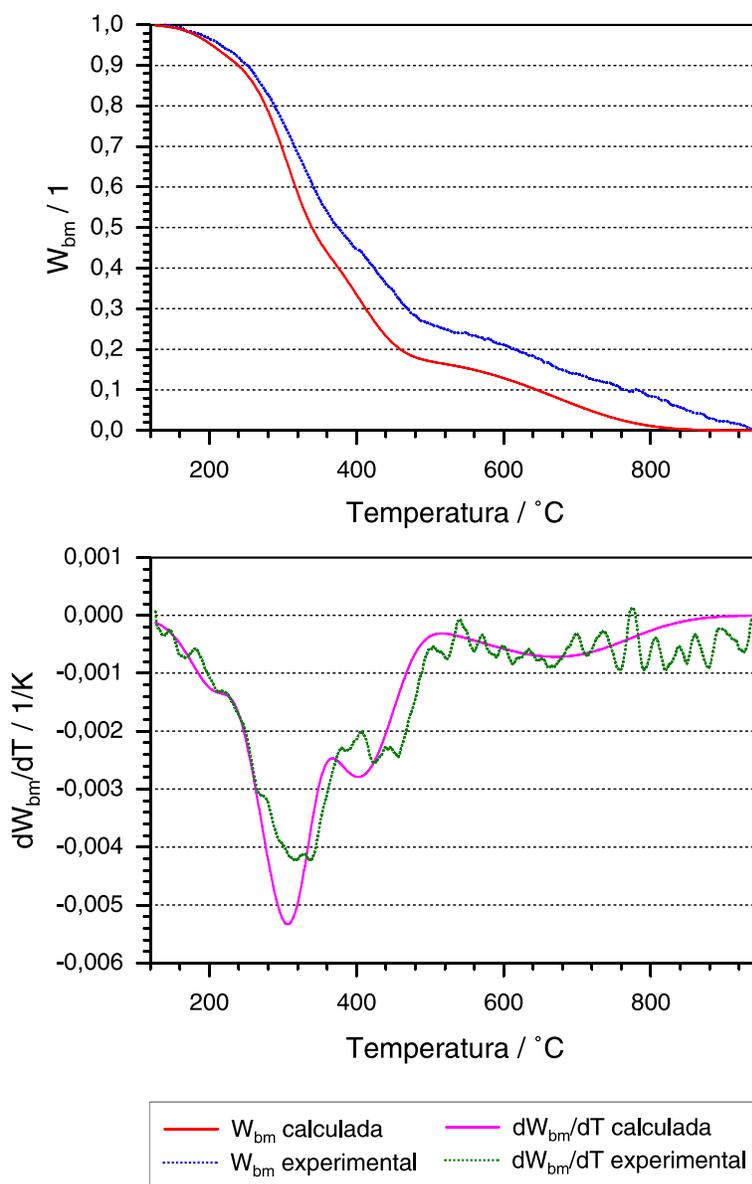


**Figura 5-14:** Curvas experimentales para la pérdida de masa y la derivada de la pérdida de masa de la pirólisis de biosólidos a 3 K/min y las respectivas curvas simuladas con los parámetros obtenidos a 10 K/min considerando cuatro reacciones.

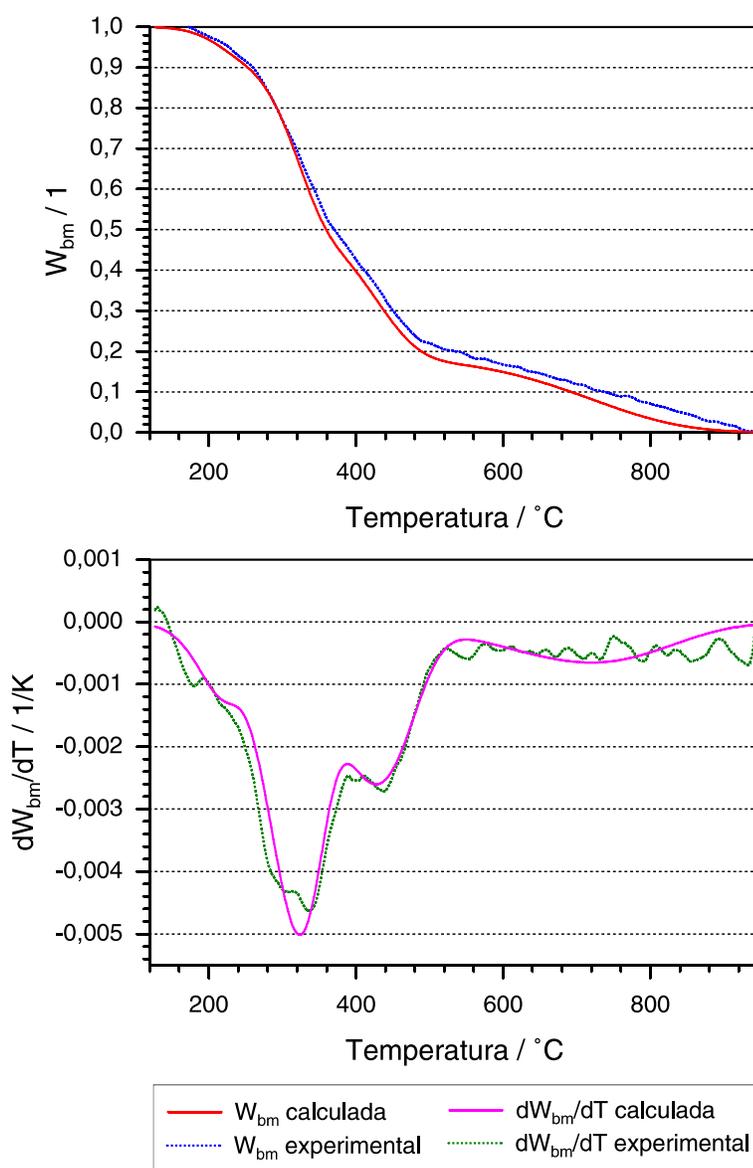


**Figura 5-15:** Curvas experimentales para la pérdida de masa y la derivada de la pérdida de masa de la pirólisis de biosólidos a 5 K/min y las respectivas curvas simuladas con los parámetros obtenidos a 10 K/min considerando cuatro reacciones.

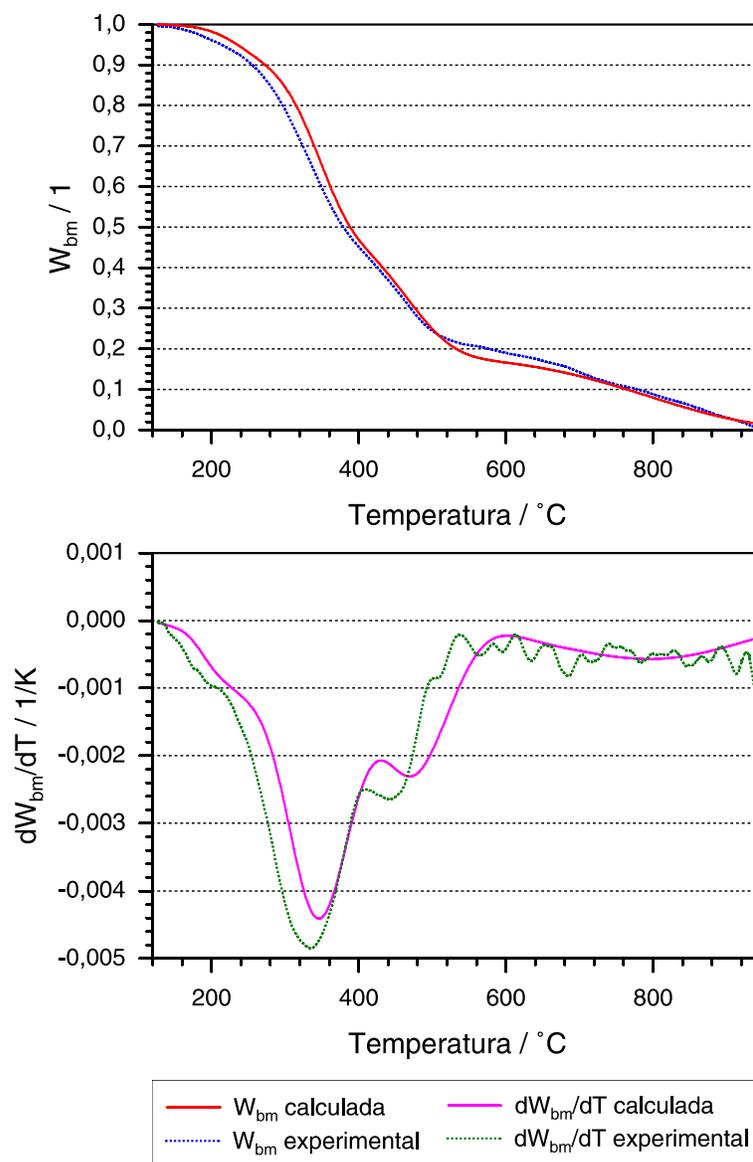
Las Figuras **5-16**, **5-17** y **5-18** presentan la simulación de la pirólisis a 3, 5 y 10 K/min respectivamente considerando los parámetros cinéticos promedio. Se observa que a mayor tasa de calentamiento la curva simulada se ajusta mejor a la experimental. Esto se debe a que al emplear 3 K/min de tasa de calentamiento la fracción de material descompuesto alcanzada a 277 °C es mucho menor a la predicha por la simulación y alcanzada con 5 y 10 K/min, cuya efecto se ve acumulado y se traduce en mayores discrepancias a lo largo de toda la pirólisis. Esto se debe a que a 3 K/min las reacciones se dan de manera más lenta permitiendo que ocurran reacciones paralelas a la descomposición las cuales no se traducen en pérdida de masa.



**Figura 5-16:** Curvas experimentales para la pérdida de masa y la derivada de la pérdida de masa de la pirólisis de biosólidos a 3 K/min y las respectivas curvas simuladas con los parámetros promedio considerando cuatro reacciones.



**Figura 5-17:** Curvas experimentales para la pérdida de masa y la derivada de la pérdida de masa de la pirólisis de biosólidos a 5 K/min y las respectivas curvas simuladas con los parámetros promedio considerando cuatro reacciones.



**Figura 5-18:** Curvas experimentales para la pérdida de masa y la derivada de la pérdida de masa de la pirólisis de biosólidos a 10 K/min y las respectivas curvas simuladas con los parámetros promedio considerando cuatro reacciones.

La Tabla 5-3 presenta la máxima diferencia encontrada entre la curva experimental y la simulada con cada conjunto de parámetros considerando cuatro reacciones.

**Tabla 5-3:** Diferencia máxima entre curva experimental y simulada para la derivada de la pérdida de masa y para la pérdida de masa

Set de parámetros	Diferencia máxima / %					
	$\frac{dW_{bm}}{dT}$ <sup>1</sup>			$W_{bm}$ <sup>2</sup>		
	10 K/min	5 K/min	3 K/min	10 K/min	5 K/min	3 K/min
10 K/min	38	62	66	13	27	45
5 K/min	165	14	45	28	36	47
3 K/min	54	27	28	36	25	96
Promedio	43	17	36	8	48	37

<sup>1</sup> Derivada de la pérdida de masa

<sup>2</sup> Pérdida de masa

Para diferentes temperaturas se determina la diferencia entre las curvas experimentales y las simuladas considerando los parámetros obtenidos con 3, 5 y 10 K/min. La Tabla 5-3 muestra que la mayor diferencia se presentó cuando se simuló la derivada de la pérdida de masa a 10 K/min a partir de los parámetros obtenidos a 5 K/min. La diferencia antes citada es de 165 % la cual es grande comparada con otros valores asociados a sistemas de pirólisis reportados en la literatura. Gomez et al. [57] presenta una máxima diferencia de aproximadamente 84 % entre la derivada de la pérdida de masa experimental y la calculada para la pirólisis de cuesco de palma.

La Tabla 5-4 presenta los promedios de las diferencias máximas encontradas al simular la pirólisis de biosólidos a las tres tasas de calentamiento trabajadas y considerando cuatro set de parámetros diferentes (datos presentados en la Tabla 5-3). Las menores diferencias fueron obtenidas al efectuar la simulación considerando los parámetros promedio y las mayores diferencias se obtuvieron con los parámetros obtenidos a 5 K/min. Al modelar considerando los parámetros promedio y a 10 y 5 K/min se obtuvieron mayores diferencias entre las curvas simulada y experimental para la derivada de la pérdida de masa en comparación a la diferencia obtenida con la pérdida de masa. En conclusión se puede decir que el set de parámetros que mejor representa la pirólisis de biosólidos entre 3 K/min y 10 K/min corresponde al promedio presentado en la Tabla 5-2.

**Tabla 5-4:** Promedio de las diferencias máximas entre curva experimental y simulada para la derivada de la pérdida de masa y para la pérdida de masa

Set de parámetros	Promedio / %		
	$\frac{dW_{bm}}{dT}$ <sup>1</sup>	$W_{bm}$ <sup>2</sup>	Global <sup>3</sup>
10 K/min	55	28	42
5 K/min	61	37	49
3 K/min	36	52	44
Promedio	32	31	31,5

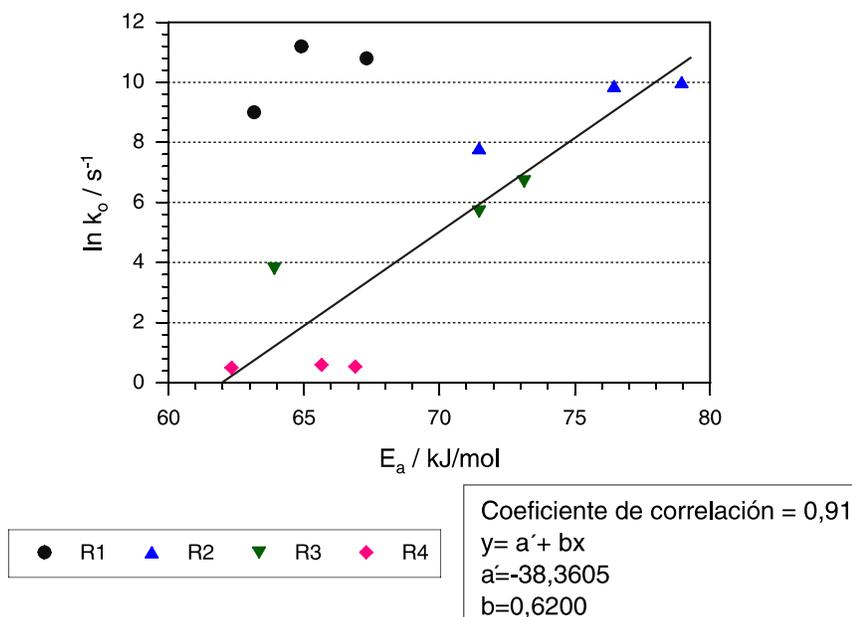
<sup>1</sup> Derivada de la pérdida de masa

<sup>2</sup> Pérdida de masa

<sup>3</sup> Promedio de las diferencias máximas tanto de la pérdida como de la derivada de la pérdida de masa.

Siendo consecuente con lo expresado anteriormente, se puede concluir que es válido establecer un set de parámetros cinéticos que represente en el rango de tasas de calentamiento estudiado la pirólisis de biosólidos de la PTAR El Salitre y adicionalmente se puede decir que la ecuación de Arrhenius es válida para el sistema estudiado.

La Figura 5-19 muestra que los parámetros cinéticos calculados en la presente investigación se relacionan de manera directa, al aumentar la energía de activación el factor preexponencial también se ve incrementado. Este efecto se aprecia para la mayoría de reacciones, excepto para la primera reacción (R1) en donde el dato correspondiente a 67 kJ/mol no sigue la tendencia esperada. Lo cual puede ser atribuido a errores experimentales y a dificultades en la determinación de la temperatura a la que se presenta el pico (éste pico corresponde a una aproximación a partir del hombro de la curva a 127 °C). También se debe considerar que el primer pico esta asociado a reacciones de despojamiento de agua ligada químicamente y no a reacciones de pirólisis lo cual podría explicar la discrepancia obtenida. Es posible que el orden de reacción ( $n = 1$ ) considerado o/y la expresión de la velocidad de reacción que depende de la concentración empleada para determinar los parámetros cinéticos no describa de manera adecuada el primero pico. Adicionalmente de acuerdo a lo planteado por Garn [52] en el caso en el que exista más de una energía de activación en el intervalo de temperatura del primer pico, la ecuación de Arrhenius no podría ser aplicada y la energía de activación determinada a partir de la ecuación de Arrhenius estaría desviada del valor real.

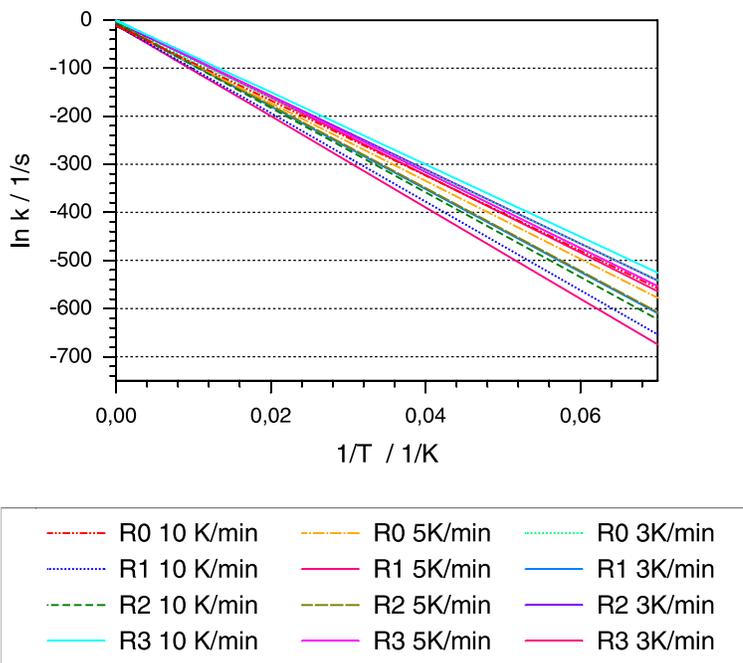


**Figura 5-19:** Parámetros de Arrhenius para las cuatro reacciones (R1, R2, R3 y R4) a 3 K/min , 5 K/min y 10 K/min.

De acuerdo a lo mencionado en la Sección 2.6 con respecto al efecto de compensación cinético (*KCE*) es de esperarse que la relación entre  $\ln k_o$  y  $E_a$  sea lineal.

La Figura 5-19 muestra los resultados de la regresión lineal realizada entre  $\ln k_o$  y  $E_a$  despreciando los datos correspondientes a la reacción uno. Se obtuvo un coeficiente de correlación lineal de 0,91. Lo cual sugiere la existencia de un *KCE* para la pirólisis de biosólido cuando no se tiene en consideración el hombro que se presenta alrededor de 200 °C.

Para confirmar la presencia de un *KCE* real para la pirólisis de biosólido a partir de los datos obtenidos con  $k_o$  y  $E_a$  se hace lo sugerido por Agrawal [5] y expuesto en la sección 2.6. Se analizan los datos de  $\ln k(T)$  en función del inverso de la temperatura. Los resultados se pueden apreciar en la Figura 5-20. se observa que todas las líneas convergen a un solo punto, sin embargo el punto de convergencia no tiene sentido físico debido a que se encuentra para un valor de temperatura que tiende a infinito. Según lo mencionado por Agrawal [5] cuando se obtienen gráficas similares a la obtenida en la presente investigación no existe un *KCE* real.



**Figura 5-20:**  $\ln k$  en función del inverso de la temperatura para las cuatro reacciones (R1, R2, R3 y R4) a 3 K/min , 5 K/min y 10 K/min.



## 6 Perspectivas

Los resultados de la presente investigación son un aporte a la comprensión de la pirólisis de los biosólidos de la PTAR El Salitre. Adicionalmente permiten definir algunas rutas y opciones de valorización de los biosólidos y sus productos de pirólisis.

Los resultados de la caracterización del carbonizado de la pirólisis demuestra que el níquel, el arsénico y el cadmio fueron retenidos en este. De acuerdo a lo reportado en la literatura y presentado en el marco teórico, los metales pesados que son retenidos en el carbonizado no son transferidos a las plantas y los inconvenientes asociados a la lixiviación de los metales pesados como los presentes en las cenizas de biosólidos son inexistentes para el carbonizado cuando este es aplicado al suelo.

Adicionalmente, los elementos considerados nutrientes agrícolas no removidos en su totalidad (calcio, potasio, magnesio, hierro, manganeso y cobre) y quedan disponibles en el carbonizado, lo cual sugiere que éste puede ser empleado como abono en agricultura.

Después de algunos procesos de purificación y del mejoramiento e inclusión de algunos procesos (como síntesis de Fischer-Tropsch), el producto líquido de la pirólisis del biosólido podría emplearse como un combustible alternativo o como materia prima para la síntesis de compuestos químicos.

El gas de pirólisis es susceptible de ser usado como fuente de energía. Sin embargo, se deben evaluar técnicas para reducir el contenido de compuestos de azufre y nitrógeno de este gas antes de ser empleado con fines energéticos.

Una opción para valorizar los biosólidos sería implementar la pirólisis como una etapa adicional al tratamiento que se le realiza a este producto secundario en la PTAR El Salitre y emplear como fuente energética una fracción del biogas generado en la planta de tratamiento de agua residual y la energía almacenada en los productos volátiles de la pirólisis.



## 7 Conclusiones

Los biosólidos tienen una composición compleja debido a la fuente de donde provienen, específicamente los biosólidos de la PTAR El Salitre son ricos en hierro, silicio, calcio, sodio y azufre. La presencia de hierro y silicio se debe posiblemente a trazas de sedimentos como rocas y arena presentes en el biosólido. Entre los metales pesados que son regulados para el uso de biosólidos en la agricultura, únicamente el selenio no fue identificado. Arsénico, cadmio, mercurio y plomo están en concentraciones inferiores a los límites establecidos por la Unión Europea y por la EPA (*United States Environmental Protection Agency*). La concentración de zinc está por debajo del límite establecido por la Unión Europea para el uso de biosólidos en suelos. Sin embargo si se considera la concentración límite de zinc en biosólidos de calidad excepcional (EQ) para su aplicación en suelos establecido por la agencia de protección ambiental de los Estados Unidos (EPA), se encuentra que el zinc está 39 % por encima del límite establecido [39, 42]. Además la concentración de zinc y cobre en el biosólido de la PTAR El Salitre analizado está por encima de los límites establecidos en República Checa, Eslovenia y Finlandia. El zinc está 56 % por encima del límite de República Checa, 225 % por encima del límite de Eslovenia y 160 % por encima del límite establecido por Finlandia. El cobre está 26 % por encima del límite de República Checa, 109 % por encima del límite de Eslovenia y 5 % por encima del límite establecido por Finlandia. En cuanto a la concentración de cromo ésta supera los límites establecidos en República Checa, Dinamarca y Eslovenia en un 4,5 %, 109,0 %, 39,3 % respectivamente.

El azufre contenido en los biosólidos de la PTAR El Salitre está por encima del que presenta el carbón bituminoso del Cerrejón, la biomasa e incluso biosólidos de otras plantas de tratamiento residual lo cual puede constituir un inconveniente si se desea someter los biosólidos de la PTAR El Salitre a un tratamiento termoquímico por las emisiones de compuestos de azufre que se podrían presentar. El porcentaje de oxígeno presente en los biosólidos está por debajo del de muchos tipos de biomasa indicando que posiblemente los biosólidos de la PTAR El Salitre tienen menos compuestos oxigenados (por ejemplo carbohidratos) que la biomasa.

El poder calorífico de los biosólidos en base seca es menor al del carbón (diferencia de 50 % aproximadamente) y está cercano al de otros biosólidos y biomasa (diferencias de 7 %). Los biosólidos tienen un contenido de ceniza alto (alrededor 50 % en base seca) comparado con el que presenta la biomasa y en el carbón. El contenido de materia volátil de los biosólidos de la PTAR El Salitre está cerca (diferencia máxima de 16 %) de los valores reportados en la literatura para biosólidos de origen similar (municipales y digeridos). El porcentaje de cenizas disminuye al incrementar la temperatura a la cual fueron obtenidas.

Bajo las condiciones mediante las cuales se obtuvieron cenizas en la presente investigación, a temperaturas mayores de 550°C los biosólidos siguen reaccionando y a medida que se incrementa la temperatura de obtención de cenizas aumenta la liberación de metales alcalinos. Algunas reacciones de descomposición están asociadas a compuestos que contienen azufre. Esto se hace evidente ya que al aumentar la temperatura de obtención de cenizas la proporción de azufre se ve reducida. Al analizar los biosólidos y sus cenizas mediante Fluorescencia de Rayos X se encuentra que bajo las condiciones experimentales en las que se trabajó las cenizas tienen una mayor concentración de sodio, fósforo, magnesio y silicio que los biosólidos. Sodio, fósforo, magnesio y silicio corresponden a las especies que fueron retenidas en mayor proporción; en las cenizas a 1000 °C aproximadamente 90, 95, 85 y 80 % en masa respectivamente fue retenido.

Sílice, óxidos de hierro, calcio, aluminio y magnesio; fosfato de calcio y fosfato de aluminio fueron detectados tanto en los biosólidos como en las cenizas mediante Difracción de Rayos X.

La fracción más alta de los productos de la pirólisis basados en la norma ISO 647 corresponde a la del líquido (60,1 %), seguida por la del sólido (26,7 %) considerando base libre de agua y de cenizas. El líquido producido mediante pirólisis tiene el poder calorífico más alto (37,65 MJ/kg) , seguido por el gas en base seca (11,8 MJ/kg). Sin embargo, cuando se tiene en cuenta el agua contenida en los biosólidos originales el poder calorífico superior del líquido es de 11,3 MJ/kg y la distribución del poder calorífico de los productos de la pirólisis está inclinada hacia el gas. Cuando se considera el agua contenida en los biosólidos iniciales el 51 % de la energía almacenada en los productos está asociada al gas. Para aprovechar biosólidos se requiere una etapa previa de secado y se debe considerar la distribución energética en base húmeda.

A partir de los resultados termogravimétricos se puede concluir que los factores más influyentes en la pirólisis de biosólidos son la tasa de calentamiento y el diámetro de partícula. Al disminuir la tasa de calentamiento los picos de reacción (en curva de la derivada de la pérdida de masa) se desplazan hacia la izquierda.

El modelo de reacciones paralelas e independientes permite ajustar de manera adecuada el comportamiento de pirólisis de biosólidos de la PTAR El Salitre. Al considerar cuatro reacciones en lugar de tres se obtiene una mejor aproximación a la curva experimental. La pirólisis de biosólidos realizada a una tasa de calentamiento entre 3 y 10 K/min puede ser modelada de manera adecuada considerando un sólo set de parámetros, el más apropiado esta constituido por los parámetros promedio (parámetros promedio a partir de 3, 5 y 10 K/min).

Las zonas de reacción estudiadas son comparables con las que se presentan en la biomasa. La primera reacción (hombro alrededor de 127 °C) que se presenta en la pirólisis de biosólidos de la PTAR El Salitre se relaciona con remoción de humedad y reacciones de despolimerización. La zona de reacción entre 227 y 397 °C se asocia a descomposición de material biodegradable incluyendo hemicelulosa y proteína de bacterias. El intervalo de temperatura comprendido entre 397 y 557 °C puede asociarse a la descomposición de celulosa. a diferencia del comportamiento de la biomasa convencional, a temperaturas mayores a 557 °C se presenta pérdida de masa en los biosólidos la cual puede asociarse a descomposición y reacción de compuestos inorgánicos como óxidos de hierro, calcio y sulfatos. además de descomposición de ceras y aceites.



## **8 Anexo: Condiciones bajo las cuales se efectúa la Cromatografía de gases**

El análisis cromatográfico se realiza con un cromatógrafo GC-2010 plus marca Shimadzu, provisto de un detector de conductividad térmica (TCD) y un detector de ionización de llama (FID). El detector de conductividad térmica opera a 100 °C y el de ionización de llama a 200 °C.

El gas de pirólisis pasa a través de dos columnas empacadas. Una de ellas es HayeSep N (columna empacada) de 2,44 m de longitud, diámetro interior de 2 mm y malla 80/100.

La otra columna es tamiz molecular 5 Å de 3 m de longitud, diámetro interior de 2,1 mm y malla 80/100. El gas de arrastre empleado es argón con un flujo de 30 mL/min. La temperatura del horno es de 75 °C. La temperatura de inyección es de 150 °C y el volumen es 1,0  $\mu$ L.



# Bibliografía

- [1] ABBASI, T. ; ABBASI, S.A.: Biomass energy and the environmental impacts associated with its production and utilization. En: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010), Nr. 3, p. 919–937
- [2] ACCHAR, W. ; DULTRA, E.J.V.: Thermal analysis and X ray diffraction of untreated coffee's husk ash reject and its potential use in ceramics. En: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 111 (2013), Nr. 2, p. 1331–1334
- [3] ACUEDUCTO, AGUA Y ALCANTARILLADO DE BOGOTA ..: Guía conceptual sobre la PTAR Salitre. . [www.acueducto.com.co/wpsv61/wps/html/resources/PTAR/guia\\_](http://www.acueducto.com.co/wpsv61/wps/html/resources/PTAR/guia_)
- [4] ACUEDUCTO, AGUA Y ALCANTARILLADO DE BOGOTA .. *PTAR SALITRE FASE I. Planta de tratamiento de aguas residuales.* [www.acueducto.com.co/wpsv61/wps/html/resources/PTAR/Plegable\\_tecnico.pdf](http://www.acueducto.com.co/wpsv61/wps/html/resources/PTAR/Plegable_tecnico.pdf). Revisado el 18 de Junio de 2013
- [5] AGRAWAL, Ravindra.: On the compensation effect. En: *Journal of Thermal Analysis* 31 (1986), Nr. 1, p. 73–86
- [6] AGRAWAL, Ravindra.: Analysis of non-isothermal reaction kinetics: Part 1. Simple reactions. En: *Thermochimica Acta* 203 (1992), p. 93–110
- [7] AGUAS, de Bogotá ..: *Invitación para realizar propuesta de Disposición y Aprovechamiento del Biosólido generado por la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales el Salitre.* 2012
- [8] BALDERRAMA, F ; SÁNCHEZ, V ; PÉREZ, M: Estudio de la descomposición térmica de sulfatos de hierro. En: METROPOLITANA, Universidad A. (Ed.): *MEMORIAS del XXI Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva*, Casa abierta al tiempo, 2012, p. 311–319
- [9] BASU, P.: *Combustion and Gasification in Fluidized Beds.* Taylor & Francis, 2006
- [10] BENOIT, P.M.D. ; FERRILLO, R.G. ; GRANZOW, A.H.: Kinetic applications of thermal analysis. En: *Journal of Thermal Analysis* 30 (1985), Nr. 4, p. 869–877
- [11] BIRD, R.B. ; STEWART, W.E. ; LIGHTFOOT, E.N.: *Fenómenos de transporte: un estudio sistemático de los fundamentos del transporte de materia, energía y cantidad de movimiento.* Reverté, 1982

- [12] BLASI, C ; BRANCA, C ; TEISLEV, B: Development of a novel reactor for the oxidative degradation of straw. En: *Bioresource Technology* 91 (2004), Nr. 3, p. 263–271
- [13] BOIE, W.: *Vom Brennstoff zum Rauchgas: Feuerungstechnisches Rechnen mit Brennstoffkenngrößen und seine Vereinfachung mit Mitteln der Statistik*. B.G. Teubner, 1957
- [14] BRAZAUSKIENE, D ; PAULAUSKAS, V ; SABIENE, N: Speciation of Zn, Cu, and Pb in the soil depending on soil texture and fertilization with sewage sludge compost. En: *Journal of soils and sediments* 8 (2008), Nr. 3, p. 184–192
- [15] BRIDGWATER, A.: *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*. Wiley, 2008
- [16] BRIGHT, D.A. ; HEALEY, N.: Contaminant risks from biosolids land application: Contemporary organic contaminant levels in digested sewage sludge from five treatment plants in Greater Vancouver, British Columbia. En: *Environmental Pollution* 126 (2003), Nr. 1, p. 39–49
- [17] BROWN, M.E.: Steps in a minefield. En: *Journal of Thermal Analysis* 49 (1997), Nr. 1, p. 17–32
- [18] BROWN, M.E. ; MACIEJEWSKI, M. ; VYAZOVKIN, S. ; NOMEN, R. ; SEMPERE, J. ; BURNHAM, A. ; OPFERMANN, J. ; STREY, R. ; ANDERSON, H.L. ; KEMMLER, A. ; KEULEERS, R. ; JANSSENS, J. ; DESSEYN, H.O. ; LI, Chao-Rui ; TANG, Tong B. ; RODUIT, B. ; MALEK, J. ; MITSUHASHI, T.: Computational aspects of kinetic analysis: Part A: The ICTAC kinetics project-data, methods and results. En: *Thermochimica Acta* 355 (2000), p. 125–143
- [19] BUDRUGEAC, P. ; PETRE, A ; SEGAL, E.: Some problems concerning the evaluation of non-isothermal kinetic parameters. En: *Journal of Thermal Analysis* 47 (1996), Nr. 1, p. 123–134
- [20] CARBÓ, M.T.D. ; MARCO, D.J.Y.: *Aproximación al análisis instrumental de pigmentos procedentes de obras de arte*. Universidad Politécnica de Valencia, 2006
- [21] CASAJUS, C. ; ABREGO, J. ; MARIAS, F. ; VAXELAIRE, J. ; SÁNCHEZ, J.L. ; GONZALO, A.: Product distribution and kinetic scheme for the fixed bed thermal decomposition of sewage sludge. En: *Chemical Engineering Journal* 145 (2009), Nr. 3, p. 412–419
- [22] CASTELLS, X: *Tratamiento y valorización energética de residuos*. Ediciones Díaz de Santos, 2005
- [23] CASTELLS, X.E.: *Energía, Agua, Medioambiente, territorialidad y Sostenibilidad*. Editorial Díaz de Santos, S.A., 2012

- [24] CASTRO, F: *Evaluación del comportamiento térmico de carbones del Cerrejón, carbones coquizantes y sus mezclas en la producción de coque metalúrgico*, Universidad Nacional de Colombia, Maestría en Ciencias- Química, 2011
- [25] CHAN, K. Y. ; ZWIETEN, L. V. ; MESZAROS, I. ; DOWNIE, A. ; JOSEPH, S.: Agronomic values of greenwaste biochar as a soil amendment. En: *Soil Research* 8 (2007), p. 629–634
- [26] CHEN, X ; JEYASEELAN, S: Study of sewage sludge pyrolysis mechanism and mathematical modeling. En: *J. Environ. Eng.* 127 (2001), p. 585–593
- [27] CHIMENOS, J.M ; SEGARRA, M ; FERNÁNDEZ, M.A ; ESPIELL, F: Characterization of the bottom ash in municipal solid waste incinerator. En: *Journal of Hazardous Materials* 64 (1999), Nr. 3, p. 211–222
- [28] CHORNET, E. ; ROY, C.: Compensation effect in the thermal decomposition of cellulosic materials. En: *Thermochimica Acta* 35 (1980), Nr. 3, p. 389–393
- [29] COBO, M ; GÁLVEZ, A ; CONESA, J ; MONTES, C: Characterization of fly ash from a hazardous waste incinerator in Medellín, Colombia. En: *Journal of Hazardous Materials* 168 (2009), Nr. 2–3, p. 1223–1232
- [30] CONESA, J.A. ; MARCILLA, A. ; PRATS, D. ; PASTOR, M. R.: Kinetic study of the pyrolysis of sewage sludge. En: *Waste Management Research* 15 (1997), Nr. 3, p. 293–305
- [31] CORDOBA, L: *Evaluación de la calidad microbiológica y las características físicas y químicas que determinan el potencial agronómico del biosólido dispuesto en parcelas en el monorelleno El Corzo*, Universidad Pontificia Javeriana, Tesis de Doctorado, 2012
- [32] DÁGUER: Gestión de biosólidos en Colombia. En: *ACODAL 202* (2005)
- [33] DAI, J.-Y. ; CHEN, L. ; ZHAO, J.-F. ; MA, N.: Characteristics of sewage sludge and distribution of heavy metal in plants with amendment of sewage sludge. En: *Journal of Environmental Sciences (China)* 18 (2006), Nr. 6, p. 1094–1100
- [34] DIEBOLD, J.: A unified, global model for the pyrolysis of cellulose. En: *Biomass and Bioenergy* 7 (1994), p. 75–85
- [35] DÍEZ, Y: *Tratamientos térmicos asistidos con microondas en procesos de valorización energética*, Universidad de Oviedo. Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, Tesis Doctoral, 2010
- [36] DOUGLAS, S. ; CROUCH, S. ; HOLLE, J.: *Principios del Análisis Instrumental*. 6. Cengage Learning Editores, 2008

- [37] DUBE, B.K ; TEWARI, K. ; CHATTERJEE, J. ; CHATTERJEE, C.: Excess chromium alters uptake and translocation of certain nutrients in *citrullus*. En: *Chemosphere* 53 (2003), Nr. 9, p. 1147–1153
- [38] DÜMPELMANN, R ; RICHARZ, W ; STAMMBACH, M.: Kinetic studies of the pyrolysis of sewage sludge by TGA and comparison with fluidized beds. En: *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 69 (1991), Nr. 4, p. 953–963
- [39] EPA: *Standards for the Use or Disposal of Sewage Sludge*. [www.epa.gov](http://www.epa.gov) : Environmental Protection Agency, 1993
- [40] EPA: *A Plain English Guide to the USEPA Part 503 Biosolids Rule*. [www.epa.gov](http://www.epa.gov) : Environmental Protection Agency, 1994
- [41] EPA: *Guide To Field Storage of Biosolids and Other Organic By-Products Used in Agriculture and for Soil Resource Management*. [www.epa.gov](http://www.epa.gov) : Environmental Protection Agency, 2000
- [42] EPA: *Biosolids management handbook. EPA Región VIII*. [www2.epa.gov/sites/production/files/documents/handbook1.pdf](http://www2.epa.gov/sites/production/files/documents/handbook1.pdf), 2013. 43 p.
- [43] EPM, Empresas Públicas de Medellín ...: *Plantas de agua EPM*. Consultado 19 de Julio de 2014. [www.epm.com.co/site/home/institucional/nuestrasplantas/agua.aspx](http://www.epm.com.co/site/home/institucional/nuestrasplantas/agua.aspx)
- [44] FERDOUS, D ; BEJ, SK ; THRING, RW.: Pyrolysis of lignins experimental and kinetic study. En: *Energy Fuels* (2002), p. 1405–1412
- [45] FERNANDO, H.J.: *Handbook of Environmental Fluid Dynamics*. Vol. 1: *Handbook of Environmental Fluid Dynamics, Volume One: Overview and Fundamentals*. Taylor & Francis, 2012
- [46] FLYNN, J.H.: Temperature dependence of the rate of reaction in thermal analysis. En: *Journal of thermal analysis* 36 (1990), Nr. 4, p. 1579–1593
- [47] FONT, R. ; FULLANA, A. ; CONESA, J.: Kinetic models for the pyrolysis and combustion of two types of sewage sludge. En: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 74 (2005), p. 429 –438
- [48] FONT, R. ; GOMEZ, M.F. ; FULLANA, A.: Skin effect in the heat and mass transfer model for sewage sludge drying. En: *Separation and Purification Technology* 77 (2011), Nr. 1, p. 146–161
- [49] FREE, HF ; MCGILL, CR ; ROWARTH, JS ; HEDLEY, MJ: The effect of biochars on maize (*Zea mays*) germination. En: *New Zealand Journal of Agricultural Research* 53 (2010), Nr. 1, p. 1–4

- [50] GALWEY, A ; BROWN, M: Arrhenius parameters and compensation behaviour in solid-state decompositions. En: *Thermochimica Acta* 300 (1997), Nr. 1, p. 107–115
- [51] GARN, P.: The kinetic compensation effect. En: *Journal of Thermal Analysis* 10 (1976), Nr. 1, p. 99–102
- [52] GARN, P: Kinetic parameters. En: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 13 (1978), p. 581–593
- [53] GARRUÉS, J ; NOGUÉS, F ; RESEAU, A ; GALINDO, D: *Energía de la Biomasa*. 1. Prensas Universitarias de Zaragoza, 2010
- [54] GASCO, G. ; LOBO, M.C.: Composition of a Spanish sewage sludge and effects on treated soil and olive trees. En: *Waste Management* 27 (2007), Nr. 11, p. 1494–1500
- [55] GHALY, AE ; SNOW, A ; FABER, BE: Treatment of grease filter washwater by chemical coagulation. En: *Canadian Biosystems Engineering* 48 (2006), p. 6–15
- [56] GILL, R.: *Igneous Rocks and Processes: A Practical Guide*. Wiley, 2010
- [57] GÓMEZ, A ; KLOSE, W ; RINCÓN, S: *Pirólisis de biomasa- cuesco de palma de aceite*. Kassel university press GmbH, 2008. 133 p.
- [58] GUTIERREZ, O ; GONZALEZ, M ; SIXTO, A: Transformación catalítica del gas natural. producción de acero por reducción directa de mineral de hierro. En: *Información Tecnológica* 5 (1994), Nr. 2, p. 50–58
- [59] HILL, J.C.: *Chemistry: The Central Science*. Prentice Hall, 2000
- [60] HOSSAIN, M ; STREZOV, V ; CHAN, Y ; NELSON, P: Agronomic properties of wastewater sludge biochar and bioavailability of metals in production of cherry tomato (*Lycopersicon esculentum*). En: *Chemosphere* 78 (2010), Nr. 9, p. 1167–1171
- [61] HOWELL, BA ; RAY, JA: Comparison of isothermal and dynamic methods for the determination of activation energy by thermogravimetry. En: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 83 (2006), Nr. 1, p. 63–66
- [62] HUAPENG, N ; SHENGRONG, L ; JUNFENG, S ; MEIJUAN, Y: Characteristics of heavy metal accumulation on fly ash- and sewage sludge-amended calcific soil. En: *Chinese Journal of Geochemistry* 31 (2012), Nr. 2, p. 181–186
- [63] IEEP: *Report on the Implementation of the Sewage Sludge Directive 86/278/EEC*. Institute for European Environmental policy, 2009. 40 p.
- [64] INCROPERA, F.P. ; DEWITT, D.P.: *Fundamentos de transferencia de calor*. Prentice Hall, 1999

- [65] INGUANZO, M ; DOMÍNGUEZ, A ; MENÉNDEZ, J.A ; BLANCO, C.G ; PIS, J.J: On the pyrolysis of sewage sludge: the influence of pyrolysis conditions on solid, liquid and gas fractions. En: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 63 (2002), Nr. 1, p. 209–222
- [66] JING, P ; LIU, Y ; KAYOKO, M ; XIAN, B ; XIAO, Y ; XIAN, Y ; TAKAYUKI, T: Nitrogen transformations during fast pyrolysis of sewage sludge. En: *Fuel* 104 (2013), p. 1–6
- [67] JOZWIAK, W.K. ; KACZMAREK, E. ; MANIECKI, T.P. ; IGNACZAK, W. ; MANIUKIEWICZ, W.: Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres. En: *Applied Catalysis A: General* 326 (2007), Nr. 1, p. 17–27
- [68] KANUNGO, S.B. ; MISHRA, S.K.: Thermal dehydration and decomposition of  $\text{FeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . En: *Journal of thermal analysis* 46 (1996), Nr. 5, p. 1487–1500
- [69] KARAYILDIRIM, T ; YANIK, J ; YUKSEL, M ; BOCKHORN, H: Characterisation of products from pyrolysis of waste sludges. En: *Fuel* 85 (2006), Nr. 10, p. 1498–1508
- [70] KHAN, M. R. ; MCMAHON, M. ; DECANIO, S. J.: Sewage sludge: a fascinating feedstock for clean energy. En: *New york symposium* 34 (1991), Nr. 4, p. 1653–1661
- [71] KHOPKAR, S.M: *Basic concepts of analytical chemistry*. 2. New age international, Publishers, 1998
- [72] KISTLER, R C. ; WIDMER, F. ; BRUNNER, P: Behavior of chromium, nickel, copper, zinc, cadmium, mercury, and lead during the pyrolysis of sewage sludge. En: *Environmental Science & Technology* 21 (1987), Nr. 7, p. 704–708
- [73] KNOWLES, O.A. ; ROBINSON, B.H. ; CONTANGELO, A. ; CLUCAS, L.: Biochar for the mitigation of nitrate leaching from soil amended with biosolids. En: *Science of the Total Environment* 409 (2011), Nr. 17, p. 3206–3210
- [74] KOGA, N. ; TANAKA, H.: A kinetic compensation effect established for the thermal decomposition of a solid. En: *Journal of Thermal Analysis* 37 (1991), Nr. 2, p. 347–363
- [75] LAPUERTA, J. J.; Rodríguez J.: Comparison between the kinetics of devolatilisation of forestry and agricultural wastes from the middle-south regions of Spain. En: *Biomass and Bioenergy* 31 (2007), p. 13–19
- [76] LUK, H.W.-K. ; DARVELL, B.W.: Effect of burnout temperature on strength of phosphate-bonded investments. En: *Journal of Dentistry* 25 (1997), Nr. 2, p. 153–160
- [77] MACIEJEWSKI, M.: Somewhere between fiction and reality. En: *Journal of Thermal Analysis* 38 (1992), Nr. 1-2, p. 51–70

- [78] MANGUT, V. ; SABIO, E. ; GANÁN, J. ; GONZÁLEZ, J.F. ; RAMIRO, A. ; GONZÁLEZ, C.M. ; ROMÁN, S. ; AL-KASSIR, A.: Thermogravimetric study of the pyrolysis of biomass residues from tomato processing industry. En: *Fuel Processing Technology* 87 (2006), Nr. 2, p. 109–115. International Congress on Energy and Environment Engineering and Management
- [79] MANON, V ; BAEYENS, J ; BREMS, A ; JANSSENS, B ; DEWIL, R: Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. En: *Renewable Energy* 35 (2010), Nr. 1, p. 232–242
- [80] MENDOZA, L: *Pirólisis de biosólidos y degradación de sus alquitranes*, Universidad Nacional de Colombia, Tesis de Maestría en Ingeniería Mecánica, 2010
- [81] MINISTERIO, de Ambiente Vivienda y Desarrollo Territorial .. *Reglamento Técnico del Sector de Agua Potables y Saneamiento Básico, RAS 2000*. 1998
- [82] MINISTERIO, de Ambiente Vivienda y Desarrollo Territorial .. *Por el cual se establecen criterios para el uso de los biosólidos generados en plantas de tratamiento de aguas residuales municipales*. 2014
- [83] MONDAL, K. ; LORETHOVA, H. ; HIPPO, E. ; WILTOWSKI, T. ; LALVANI, S.B.: Reduction of iron oxide in carbon monoxide atmosphere reaction controlled kinetics. En: *Fuel Processing Technology* 86 (2004), Nr. 1, p. 33–47
- [84] MONTERO, A ; CARVAJAL, T ; COGOLLO, P: Caracterización de arena para su posible uso como dosímetros de radiación por EPR. En: *Revista Colombiana de Física* 42 (2010), Nr. 3, p. 358–362
- [85] MÜLLER-HAGEDORN, M. ; BOCKHORN, H. ; KREBS, L. ; MÜLLER, U.: A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species. En: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 68 (2003), Nr. 0, p. 231–249
- [86] NARAYAN, R ; ANTAL, M: Thermal Lag, Fusion, and the Compensation Effect during Biomass Pyrolysis. En: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 35 (1996), Nr. 5, p. 1711–1721
- [87] NIESSEN, W.R.: *Combustion And Incineration Processes*. Marcel Dekker Incorporated, 2002 (Combustion And Incineration Processes 25)
- [88] NIJIE, J ; QINHUI, W ; ZHONGYANG, L ; TAO, J ; XIAOMIN, L ; KEFA, C: Experiments on the effect of the pressure on the mineral transformation of coal ash under the different reaction atmosphere. En: *Frontiers of Chemical Engineering in China* 4 (2010), Nr. 4, p. 394–399

- [89] OLSZAK, M ; MOZEJKO, J: Thermodynamic functions of activated complexes created in thermal decomposition processes of sulphates. En: *Thermochimica Acta* 344 (2000), Nr. 1-2, p. 73–79
- [90] ÖZÇİMEN, D ; ERSOY-MERİÇBOYU, A: Characterization of biochar and bio-oil samples obtained from carbonization of various biomass materials. En: *Renewable Energy* 35 (2010), Nr. 6, p. 1319–1324
- [91] OZLEM, O ; METE, K: Fixed-bed pyrolysis of rapeseed (*Brassica napus* L.). En: *Biomass and Bioenergy* 26 (2004), Nr. 3, p. 289–299
- [92] PADMAKUMAR, G.P. ; SRINIVAS, K. ; UDAY, K.V. ; IYER, K.R. ; PATHAK, P ; KESHAVA, S.M. ; SINGH, D.N.: Characterization of aeolian sands from Indian desert. En: *Engineering Geology* 139 (2012), p. 38–49
- [93] PELOVSKI, Y. ; PETKOVA, V.: Investigation on Thermal Decomposition of FeS<sub>2</sub> and BaO<sub>2</sub> Mixtures Part II. En: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 56 (1999), Nr. 1, p. 101–108
- [94] PENA, M: *Caracterización de cenizas de algunos carbones colombianos in situ por retrodispersión Gamma-Gamma*, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de Maestría en Ciencias Química, 2011
- [95] PÉREZ, G.R. ; RESTREPO, J.J.R.: *Fundamentos de limnología neotropical*. Editorial Universidad de Antioquia, 2008 (Ciencia y tecnología)
- [96] PICKERING, W: *Química analítica moderna*. Editorial Reverté, 1980
- [97] POSADA, F ; POVEDA, J: La toxicidad por exceso de Mn y Zn disminuye la producción de materia seca, los pigmentos foliares y la calidad del fruto en fresa (*Fragaria* sp. cv. Camarosa). En: *Agronomía Colombiana* 23 (2005), Nr. 2, p. 283–289
- [98] PRAKASH, N ; KARUNANITHI, T: Kinetic modeling in biomass pyrolysis a review. En: *Journal of Applied Sciences Research* 4 (2008), Nr. 12, p. 1627–1636
- [99] QINGMIN, M ; XIAOPING, C: Numerical Modeling of Pyrolysis of Sawdust in a Packed Bed. En: *Cleaner Combustion and Sustainable World* (2013), p. 209–215
- [100] QUINCHÍA, A ; CARMONA, D: Factibilidad de disposición de los biosólidos generados en una planta de tratamiento de aguas residuales combinada. En: *Revista EIA* (2004), Nr. 2, p. 89–108

- [101] QUINTANA, J: *Estudio para la viabilidad técnica de compostaje a partir de biosólido seco proveniente de la planta de tratamiento de aguas residuales PTAR-Cañaveralejo Cali*, Universidad de San Buenaventura Cali. Facultad de Ingeniería. Programa de ingeniería agroindustrial, Tesis de Doctorado, 2012
- [102] RAMALHO, R ; REVERTÉ (Ed.): *Tratamiento de aguas residuales*. Vol. 2. 1996
- [103] RAMIREZ, H.: *Caracterización y modelamiento del perfil de temperatura al interior de un horno de pirólisis para biomasa*, Universidad Nacional de Colombia, Trabajo de pregrado, 2009
- [104] RAMÍREZ, P.R. ; PÉREZ, A.M.: Evaluación del potencial de los biosólidos procedentes del tratamiento de aguas residuales para uso agrícola y su efecto sobre el cultivo de rabano rojo (*Raphanus sativus* L.). En: *Revista Facultad Nacional de Agronomía* 59 (2006), Nr. 2, p. 3543–3556
- [105] RAMÍREZ, P.R. ; VELÁSQUEZ, P.D ; ACOSTA, B.E: Efecto de la aplicación de biosólidos en el crecimiento de Jacaranda mimosifolia (*Gualanday*) en las condiciones físicas y químicas de un suelo degradado. En: *Revista Facultad Nacional de Agronomía Colombiana* 60 (2007), Nr. 1, p. 3751–3770
- [106] RATTO, S ; MARBÁN, L ; MAGNAVACCA, C: Metales pesados por aplicación de biosólidos en un hapludol de Tucumán, República Argentina. En: *Ciencia del suelo (Argentina)*. 18 (2000), Nr. 1, p. 59–63
- [107] RAVEENDRAN, K. ; GANESH, A. ; K.C., Khilar: Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics. En: *Fuel* 74 (1995), p. 1812–1822
- [108] ROBERTS, A: Magnetic properties of sedimentary greigite ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ). En: *Earth and Planetary Science Letters* 134 (1995), Nr. 3 4, p. 227–236
- [109] RONDON, M. ; RAMIREZ, A. ; HURTADO, M.: Charcoal additions to high fertility ditches enhance yields and quality of cash crops in Andean hillsides of Columbia. (2004)
- [110] SÁNCHEZ, M.E. ; MENÉNDEZ, J.A. ; DOMÍNGUEZ, A. ; PIS, J.J. ; MARTÍNEZ, O. ; CALVO, L.F. ; BERNAD, P.L.: Effect of pyrolysis temperature on the composition of the oils obtained from sewage sludge. En: *Biomass and Bioenergy* 33 (2009), Nr. 6-7, p. 933–940
- [111] SARDÓN, J d. ; GARCÍA, de F.: *Energías renovables para el desarrollo*. Thomson Paraninfo, 2003 (Cooperación Internacional)

- [112] SATO, Taichi ; SATO, Keiichi: Thermal decomposition of precipitates from aqueous aluminium phosphate solution by reaction with alkali. En: *Thermochimica Acta* 148 (1989), p. 295–300
- [113] SCOTT, S ; DENNIS, J ; DAVIDSON, J ; . HAYHURST, A: Thermogravimetric measurements of the kinetics of pyrolysis of dried sewage sludge. En: *Fuel* 85 (2006), Nr. 9, p. 1248–1253
- [114] SHAFIZADEH, F ; LIBRARY, Tall Timbers Research S. (Ed.): *Advances in carbohydrate chemistry. Pyrolysis and combustion of cellulosic materials*. 1968. 419 p.
- [115] SHAO, J ; YAN, R ; CHEN, H ; WANG, B ; LEE, D ; LIANG, D: Pyrolysis Characteristics and Kinetics of Sewage Sludge by Thermogravimetry Fourier Transform Infrared Analysis. En: *Energy & Fuels* 22 (2008), Nr. 1, p. 38–45
- [116] SHARP, J.H.: Differential Thermal Analysis. En: *R.C. MacKenzie* 2 (1972), p. 44–47
- [117] SHIE, Je ; CHANG, C ; LIN, J ; WU, C ; LEE, D: Resources recovery of oil sludge by pyrolysis: kinetics study. En: *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 75 (2000), Nr. 6, p. 443–450
- [118] SHUAI, L ; MENGMEG, W ; QIAO, Y ; ZHENLE, Y ; BEN, G ; YUN, Y ; MINGHOU, X: Release of organic sulfur as sulfur-containing gases during low temperature pyrolysis of sewage sludge. En: *Proceedings of the Combustion Institute* (2014)
- [119] SINCLAIR, A ; SLAVICH, P ; ZWIETEN, L ; DOWNIE, A: Productivity and nutrient availability on a Ferrosol: biochar, lime and fertiliser. En: *Proceedings of the 24th Annual Conference of the Grassland Society of NSW*, 2008
- [120] SKOOG, D.A. ; CROUCH, S.R. ; HOLLER, F.J. ; ANZURES, M.B.: *Principios de analisis instrumental / Principles of Instrumental Analysis*. Cengage Learning Latin America, 2008
- [121] SPIVEY, J.J. ; DOOLEY, K.M.: *Catalysis*. Royal Society of Chemistry, 2011 (Specialist Periodical Reports)
- [122] STEINER, C ; WENCESLAU, G ; LEHMANN, J ; NEHLS, T ; VASCONCELOS, J ; ZECH, W: Long term effects of manure, charcoal and mineral fertilization on crop production and fertility on a highly weathered Central Amazonian upland soil. En: *Plant Soil* 291 (2007), p. 275–291
- [123] SUKARTONO ; UTOMO, W.H. ; KUSUMA, Z. ; NUGROHO, W.H.: Soil fertility status, nutrient uptake, and maize (*Zea mays* L.) yield following biochar and cattle manure application on sandy soils of Lombok, Indonesia. En: *Journal of Tropical Agriculture* 49 (2011), p. 47–52

- [124] TAOZE, L ; BANGYU, L ; ZHANG, W.: Nutrients and Heavy Metals in Biochar Produced by Sewage Sludge Pyrolysis: Its Application in Soil Amendment. En: *Pol. J. Environ. Stud.* 23 (2014), Nr. 1, p. 271–275
- [125] TAY, J.H ; CHEN, X.G ; JEYASEELAN, S ; GRAHAM, N: A comparative study of anaerobically digested and undigested sewage sludges in preparation of activated carbons. En: *Chemosphere* 44 (2001), Nr. 1, p. 53–57
- [126] TENG, H ; WEI, Y: Thermogravimetric Studies on the Kinetics of Rice Hull Pyrolysis and the Influence of Water Treatment. En: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 37 (1998), Nr. 10, p. 3806–3811
- [127] THIPKHUNTHOD, P ; MEEYOO, V ; RANGSUNVIGIT, P ; KITTYANAN, B ; SIEMANOND, K ; RIRKSOMBOON, T: Predicting the heating value of sewage sludges in Thailand from proximate and ultimate analyses. En: *Fuel* 84 (2005), Nr. 7, p. 849–857
- [128] THIPKHUNTHOD, P ; MEEYOO, V ; RANGSUNVIGIT, P ; KITTYANAN, B ; SIEMANOND, K ; RIRKSOMBOON, T: Pyrolytic characteristics of sewage sludge. En: *Chemosphere* 64 (2006), Nr. 6, p. 955–962
- [129] THIPKHUNTHOD, P ; MEEYOO, V ; RANGSUNVIGIT, P ; RIRKSOMBOON, T: Describing sewage sludge pyrolysis kinetics by a combination of biomass fractions decomposition. En: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 79 (2007), p. 78–85
- [130] TREYBAL, R.E.: *Operaciones de transferencia de masa*. McGraw-Hill, 1980
- [131] URBAN, D.L. ; ANTAL, M. J.: Study of the kinetics of sewage sludge pyrolysis using DSC and TGA. En: *Fuel* 61 (1982), p. 799–806
- [132] VAMVUKA, D ; PASADAKIS, N ; KASTANAKI, E ; GRAMMELIS, P ; KAKARAS, E: Kinetic modeling of coal/agricultural by-product blends. En: *Energy & fuels* 17 (2003), Nr. 3, p. 549–558
- [133] VARGAS, J. ; PERLMUTTER, D.: Interpretation of coal pyrolysis kinetics. En: *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 25 (1986), Nr. 1, p. 49–54
- [134] VÁRHEGYI, G ; ANTAL, Jr ; JAKAB, P: Kinetic modeling of biomass pyrolysis. En: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 42 (1997), p. 267–272
- [135] VARHEGYI, G ; ANTAL, M ; SZEKELY, F ; JAKAB, E: Simultaneous thermogravimetric-mass spectrometric studies of the thermal decomposition of biopolymers. 1. Avicel cellulose in the presence and absence of catalysts. En: *Energy & Fuels* 2 (1988), Nr. 3, p. 267–272

- [136] VYAZOVKIN, Sergey ; WIGHT, Charles A.: Isothermal and non-isothermal kinetics of thermally stimulated reactions of solids. En: *International Reviews in Physical Chemistry* 17 (1998), Nr. 3, p. 407–433
- [137] VYAZOVKIN, S.V ; LESNIKOVICH, A.I: Estimation of the pre-exponential factor in the isoconversional calculation of effective kinetic parameters. En: *Thermochimica Acta* 128 (1988), p. 297–300
- [138] WANG, Liang ; SKJEVRAK, Geir ; HUSTAD, Johan E. ; GRONLI, Morten G.: Sintering characteristics of sewage sludge ashes at elevated temperatures. En: *Fuel Processing Technology* 96 (2012), p. 88–97
- [139] WANG, Z.W.: Molecular Mechanisms of Neurotransmitter Release. En: *Muscle Nerve* (2008), p. 581–601
- [140] WHITE, J ; JAMES, W ; BENJAMIN, L.: Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. En: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 91 (2011), Nr. 1, p. 1–33
- [141] WILLEMS, M. ; PEDERSEN, B. ; JORGENSEN, S. S.: Composition and Reactivity of Ash from Sewage Sludge. En: *Ambio* 5 (1976), Nr. 1, p. 32–35
- [142] XINGZHONG, Y ; HUAJUN, H ; GUANGMING, Z ; HUI, L ; JINGYU, W ; CHUNFEI, Z ; HUINA, Z ; XIAOKAI, P ; ZHIFENG, L ; ZHANTAO, L: Total concentrations and chemical speciation of heavy metals in liquefaction residues of sewage sludge. En: *Bioresource Technology* 102 (2011), Nr. 5, p. 4104–4110
- [143] YILMAZ, V: Crystallization kinetics of  $\text{SiO}_2$  MgO  $_3\text{CaO}$   $\text{P}_2\text{O}_5$   $\text{Al}_2\text{O}_3\text{ZrO}_2$  glass. En: *Materials Science* 25 (2007), Nr. 3, p. 609–617
- [144] ZAMORA, Saniger J. M.: Thermal evolution of porous anodic aluminas: a comparative study. En: *Revista Mexicana de Física* 51 (2005), p. 502–509
- [145] ZULUAGA, Juan A.: Los biosólidos: una solución o un problema? En: *Producción + Limpia* 2 (2007), Nr. 2, p. 57–71

# Declaración

Me permito afirmar que he realizado la presente tesis de manera autónoma y con la única ayuda de los medios permitidos y no diferentes a los mencionados en la propia tesis. Todos los pasajes que se han tomado de manera textual o figurativa de textos publicados y no publicados, los he reconocido en el presente trabajo. Ninguna parte del presente trabajo se ha empleado en ningún otro tipo de tesis.

Bogotá, D.C.

---

Martha Patricia Aragonéz González