

UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Aprovechamiento del bagazo de la caña procedente de la industria panelera, a través del tratamiento hidrotermal.

Leidy Natalia Moreno Chocontá

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Bogotá, Colombia
2024

Aprovechamiento del bagazo de la caña procedente de la industria panelera, a través del tratamiento hidrotermal.

Leidy Natalia Moreno Chocontá

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al título de:

Magister en ciencias Química

Director (a):

Ph. D Ing. Qca, SC. D Catálisis. Carlos Alberto Guerrero Fajardo

Línea de Investigación:

Aprovechamiento energético de subproductos de recursos naturales renovables

Grupo de Investigación:

Aprovechamiento Energético de Recursos Naturales - APRENA

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias, Departamento de Química

Ciudad, Colombia

2024

Dedicado a mi mamá y a la memoria de mi hermano

*El aprendizaje permite que cuerpo y cerebro
atrapen una porción de realidad que antes era
ajena y ahora es usada para construir un nuevo
modelo de interacción con el mundo.*

¡Nunca dejes de aprender!

Hernán Javier Aldana Marcos.

Declaración de obra original

Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.



Nombre: Leidy Natalia Moreno Chocontá

Fecha 30/01/2024

Agradecimientos

En primera instancia a Dios por esta oportunidad, por las personas que conocí y los aprendizajes que me deja esta maravillosa experiencia.

A la Universidad Nacional de Colombia por abrirme las puertas de esta alma mater para continuar mi proceso de formación profesional, a su planta docente, en especial al profesor Juan Carlos Serrato por darme la oportunidad de usar los equipos de su grupo de investigación para llevar a cabo la ejecución de este proyecto. También, expreso mi agradecimiento y respeto a todas las personas de esta comunidad educativa que me brindaron su apoyo y ayuda en algún momento durante este proceso.

Agradezco a cada miembro del grupo de investigación Aprovechamiento Energético de Recursos Naturales, especialmente quiero expresar mi gratitud a mi director Ph.Doctor Carlos Alberto Guerrero Fajardo por permitirme hacer parte de su grupo de investigación, por todo el apoyo brindado y por dirigir este trabajo de investigación. A mi compañera Sophia Lozano por todas las enseñanzas, por compartir sus conocimientos conmigo, por el apoyo, su paciencia, su amistad y por todo el tiempo compartido, me deja grandes aprendizajes a nivel profesional y personal.

A mi madre, mi tía Ana, mi padre, Sami, Ángela y otros miembros de mi familia, a ustedes mi más profundo agradecimiento por su amor, su apoyo incondicional, su infinita paciencia, su ayuda económica y su tiempo; son lo más importante de mi vida. También quiero agradecer a mis hermanas y amigas especialmente a Lau, Sami, Jese, Yenny, Deneb y Annie; su apoyo emocional, sus consejos, su ayuda y su inmenso cariño son un gran impulso para nunca rendirme, ¡las quiero y admiro!

Con mucho amor quiero agradecer a Eibar Ángulo porque con su maravillosa forma de ser y su sabiduría aportó a mi vida una nueva luz e importantes aprendizajes para seguir creciendo. También agradezco a mis compañeras y amigas Evelyn, Jessi y Laurita fueron un apoyo indispensable en los momentos críticos y alegres de este proceso, gracias por escucharme y por sus consejos.

Y a todas aquellas personas que no mencioné y de alguna manera me brindaron su apoyo, ¡gracias!

Resumen

Aprovechamiento del bagazo de la caña procedente de la industria panelera, a través del tratamiento hidrotermal.

El desarrollo sostenible del planeta se enfrenta a amenazas por el agotamiento de los recursos fósiles, con el fin de buscar alternativas que contrarresten las problemáticas generadas por la demanda de energía y materias primas, se ha optado por aprovechar una de las fuentes renovables más abundantes, la biomasa. Colombia, por sus condiciones agroclimáticas se destaca por producir grandes cantidades de biomasa residual. La producción panelera es la segunda agroindustria de mayor importancia social en el país; la caña de azúcar genera alrededor de 7 millones de toneladas anuales de biomasa.

Teniendo en cuenta el contexto anterior, el objetivo de este trabajo fue evaluar las condiciones y parámetros de operación en un sistema hidrotermal para la obtención de productos sólidos y productos químicos. Por este motivo, se realizó un estudio experimental a escala laboratorio de un sistema de reacción de carbonización hidrotermal (HTC), en donde se seleccionaron las temperaturas favorables según la literatura y una estimación preliminar del sistema de reacción, para así evaluar los parámetros: tamaño de partícula y relación biomasa agua en la producción de hidrocarburos y productos químicos de valor agregado presentes en la fase acuosa del proceso hidrotermal.

A partir de los productos obtenidos en las reacciones de conversión hidrotermal, se determinaron las condiciones en las que se obtuvieron los mayores rendimientos de los químicos plataforma, presentes en la fase acuosa; estos parámetros fueron: en una relación biomasa: agua 1:50, temperatura 220 °C, tamaño de partícula 212 μm , tiempo de residencia 1 h y presión autogenerada, con lo cual se obtuvo un rendimiento del 43,015% en base seca de productos acuosos. Así mismo, las condiciones de operación en las cuales se obtuvieron hidrocarburos con mayores contenidos de carbono y morfológicamente más porosas con respecto a la biomasa de partida fueron: relación biomasa agua 1:50, temperatura de reacción 260 °C, tamaño de partícula 600 μm , tiempo de residencia 1 h, y presión autogenerada. El mayor porcentaje de conversión de producto sólido en

X Aprovechamiento del bagazo de la caña procedente de la industria panelera, a través del tratamiento hidrotermal.

base seca fue de 85,85% con un tamaño de partícula de 106 μm y las condiciones descritas anteriormente.

Palabras clave: bagazo de caña panelera, carbonización hidrotermal, tamaño de partícula, relación biomasa agua, hidrocarbones, químicos plataforma.

Abstract

Exploiting sugarcane bagasse generated in the production of panela through the application of a hydrothermal process.

The sustainable development of the planet is facing threats due to the depletion of fossil resources. To find alternatives to counteract the problems generated by the demand for energy and raw materials, it has been decided to take advantage of one of the most abundant renewable sources, biomass. Colombia, due to its agroclimatic conditions, stands out for producing large quantities of residual biomass. Sugarcane production is the second most socially important agroindustry in the country; sugarcane generates around 7 million tons of biomass per year.

Considering the above context, the objective of this work was to evaluate the operating conditions and parameters in a hydrothermal system for obtaining solid products and chemical products. For this reason, an experimental study was carried out at the laboratory scale of a hydrothermal carbonization reaction system (HTC), where favorable temperatures were selected according to the literature and a preliminary estimation of the reaction system was made to evaluate the parameters: particle size and biomass water ratio in the production of hydrocarbons and value-added chemical products present in the aqueous phase of the hydrothermal process.

From the products obtained in the hydrothermal conversion reactions, the conditions under which the highest yields of the platform chemicals present in the aqueous phase were obtained were determined; these parameters were: biomass: water ratio 1:50, temperature 220 °C, particle size 212 µm, residence time 1 h, and self-generated pressure, with which a yield of 43,015% was obtained on a dry basis of aqueous products. Likewise, the operating conditions under which hydrocarbons with higher carbon contents and morphologically more porous with respect to the starting biomass were obtained were: biomass water ratio 1:50, reaction temperature 260 °C, particle size 600 µm, residence time 1 h, and self-generated pressure. The highest percentage conversion of solid product on a dry basis was 85.85% with a particle size of 106 µm and the conditions described above.

Keywords: sugarcane bagasse, hydrothermal carbonization, particle size, biomass water ratio, hydrocarbons, platform chemicals.

Contenido

	Pág.
Resumen.....	IX
Abstract.....	XI
Lista de figuras	XV
Lista de tablas.....	XVII
Lista de Símbolos y abreviaturas.....	XVIII
Introducción	1
1. Capítulo 1. Marco contextual y conceptual	3
1.1 Contexto agrícola en Colombia.....	3
1.1.1 Producción agrícola en Colombia	3
1.1.2 Residuos agroindustriales.....	5
1.2 Cultivo de Caña Panelera en Colombia y Cundinamarca	7
1.2.1 Caña Panelera y producción de panela.....	8
1.3 Biomasa y bagazo de Caña de azúcar Panelera.....	9
1.3.1 Biomasa.....	10
1.3.2 Bagazo de caña de azúcar	10
1.4 Valorización de biomasa	15
1.4.1 Procesos de Valorización de la biomasa	15
1.4.2 Productos de Valorización	18
2. Capítulo 2. Tratamiento Hidrotermal.....	21
2.1 Tratamiento Hidrotermal.....	21
2.2 Tipos de procesos hidrotermales	25
2.3 Carbonización Hidrotermal.....	27
2.4 Alcances de proyecto	33
3. Capítulo 3. Metodología de la investigación	35
3.1 Objetivos	35
3.1.1 Objetivo General	35
3.1.2 Objetivos específicos	35
3.2 Materiales y métodos	36
3.2.1 Etapa 1: Muestreo, pretratamiento primario y caracterización de la biomasa lignocelulósica	36
3.2.1.1 Muestreo de la biomasa bagazo de la caña de azúcar panelera.....	36
3.2.1.2 Pretratamiento primario del bagazo de la caña de azúcar panelera.....	37

3.2.1.3	Técnicas de caracterización de la biomasa.....	38
3.2.2	Etapa 2: Tratamiento hidrotermal aplicado a la biomasa.....	43
3.2.2.1	Ensayos preliminares.	43
3.2.2.2	Diseño experimental.	45
3.2.2.3	Equipo de reacción.....	46
3.2.2.4	Separación de las fases obtenidas.	48
3.2.2.5	Seguimiento a la conversión de la biomasa.	48
3.2.3	Etapa 3: Productos del tratamiento hidrotermal aplicado a la biomasa.	49
3.2.3.1	Productos obtenidos en la fase acuosa.	49
3.2.3.2	Productos obtenidos en la fase sólida.....	51
4.	Capítulo 4. Resultados y discusión	53
4.1	Etapa 1: pretratamiento y caracterización de la biomasa	53
4.1.1	Pretratamiento primario	53
4.1.2	Caracterización de la biomasa.....	55
4.1.2.1	Análisis proximal	55
4.1.2.2	Análisis elemental.....	56
4.1.2.3	Análisis estructural.....	57
4.2	Etapa 2: seguimiento a la conversión de la biomasa.....	59
4.2.1	Fase acuosa	61
4.2.2	Fase sólida.....	63
4.3	Etapa 3: Productos obtenidos del HTC	69
4.3.1	Fase acuosa	69
4.3.2	Fase sólida.....	74
4.3.2.1	SEM. Análisis elemental.....	74
4.3.3	Diferencia de masa: fracción gaseosa	80
5.	Conclusiones y recomendaciones.....	83
5.1	Conclusiones	83
5.2	Recomendaciones.....	85
A.	Anexo A: Resultados de análisis proximal del bagazo de la caña panelera.....	87
B.	Anexo B: Reporte análisis elemental del bagazo de la caña panelera.....	89
C.	Anexo C: Reporte análisis estructural del bagazo de la caña panelera	91
D.	Anexo D: Seguimiento HTC fase acuosa.....	93
E.	Anexo E: HPLC para evaluar productos acuosos.....	95
F.	Anexo F: Reporte composición elemental EDX	99
	Bibliografía	101

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1-1: a) Estadísticas de producción por actividad agrícola; b) grupos de cultivos del total nacional por toneladas sembrada y cosechada en el primer semestre del 2019	5
Figura 1-2: Mapa de proceso de producción agrícola.....	6
Figura 1-3: Gestión de residuos agrícolas y forestales en UPA del primer semestre del 2019.....	7
Figura 1-4: Planta de caña de azúcar e identificación morfológica.....	8
Figura 1-5: Proceso de producción de la panela	9
Figura 1-6: Componente estructural de la biomasa lignocelulósica	11
Figura 1-7: Estructura de la celulosa	12
Figura 1-8: Estructura de hemicelulosa (arabinoglucosilano)	13
Figura 1-9: Monómeros que conforman la lignina.....	13
Figura 1-10: Tipos de enlaces presentes entre la estructura lignocelulósica.....	14
Figura 1-11: Productos químicos obtenidos de los carbohidratos precursores presentes en la celulosa y hemicelulosa	19
Figura 1-12: Proceso de conversión de la lignina	20
Figura 2-1: Diagrama de fases del agua en condiciones hidrotermales y principal clasificación de procesos hidrotermales.	22
Figura 2-2: Diagrama de la variación de las propiedades del agua en función de la temperatura.	23
Figura 2-3: Reacción que se presentan en los procesos hidrotermales	24
Figura 2-4: Diagrama de los tres procesos hidrotermales más importantes y sus principales productos obtenidos	25
Figura 2-5: Mecanismos de reacción que se pueden llevar a cabo durante el HTC.....	28
Figura 3-1: Cultivo de la caña de azúcar panelera a), bagacera en finca panelera en la Peña, Cundinamarca b) y muestra para pretratamiento hidrotermal c).....	36
Figura 3-2: Equipos usados y producto del pretratamiento primario de la biomasa: molino a), tamizadora b) almacenamiento de la muestra c).	37
Figura 3-3: Preparación y equipo de análisis elemental.....	41
Figura 3-4: Reactor de alta presión de síntesis hidrotermal de acero inoxidable autoclave	47
Figura 3-5: Filtración al vacío de los productos obtenidos.....	48
Figura 3-6: Equipo HPLC	49
Figura 3-7: Preparación de muestras acuosas.....	50
Figura 4-1: Apariencia del material polidisperso, bagazo de caña panelera.....	54
Figura 4-2: Tamaños de partícula del diseño experimental.	54
Figura 4-3: Cambio en la apariencia de la muestra	60
Figura 4-4: Gráficas de a) pH y b) conductividad de ensayos preliminares	61

Figura 4-5: Seguimiento de reacción HTC por: a) pH b) conductividad con respecto a la variación en el tamaño de partícula	62
Figura 4-6: Seguimiento de reacción HTC por: a) pH b) conductividad con respecto a la variación en la relación B:A.....	63
Figura 4-7: Comparación de los cambios estructurales del material lignocelulósico	64
Figura 4-8: Espectros IR, comparación de los productos sólidos en función de la relación B:A 1:10	66
Figura 4-9: Espectros IR, comparación de los productos sólidos en función de la relación B:A 1:50	66
Figura 4-10: Espectros IR, comparación de los productos sólidos en función del tamaño de partícula de la biomasa, 106 μm	67
Figura 4-11: Espectros IR, comparación de los productos sólidos en función del tamaño de partícula de la biomasa, 212 μm	68
Figura 4-12: Espectros IR, comparación de los productos sólidos en función del tamaño de partícula de la biomasa, 212 μm	68
Figura 4-13: Grafica de rendimiento de productos líquidos en fase acuosa.....	71
Figura 4-14: grafica de rendimiento de productos líquidos en fase acuosa, detallando la variación de los parámetros.....	71
Figura 4-15: Químicos plataforma obtenidos en cada experimento.	73
Figura 4-16: Reacción de formación de ácido levulínico y ácido fórmico.	74
Figura 4-17: Fotografías SEM de hidrocarbones, comparadas por tamaño de partícula.....	76
Figura 4-18: Fotografías SEM de hidrocarbones, comparadas por su relación biomas agua.....	77
Figura 4-19: Gráfica de la relación O/C de la biomasa y los hidrocarbones obtenidos	79
Figura 4-20: Diferencia de masa con respecto a la fracción gaseosa generada.	81
Figura B5-1: Ejemplo de análisis de muestra a 180 $^{\circ}\text{C}$	89
Figura B5-2: Curvas de calibración de a) azufre, b) hidrógeno, c) nitrógeno, d) Carbono.....	90
Figura C5-3: Reporte de análisis estructural	91
Figura E5-4: Cromatograma tiempos de retención de los patrones	95
Figura E5-5: Curvas de calibración de los patrones.....	96
Figura F5-6: Reporte análisis elemental EDX-SEM.....	99

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 2-1: Propiedades fisicoquímicas del agua en función de la temperatura	22
Tabla 2-2: Revisión de procesos de carbonización hidrotermal y condiciones de operación aplicados a diferentes tipos de biomasa	31
Tabla 3-1: Descripción de los tamaños de tamices utilizados	38
Tabla 3-2: Normas técnicas del análisis proximal	39
Tabla 3-3: Métodos y normas para determinar la composición estructural de la biomasa	42
Tabla 3-4: Parámetros de ensayos preliminares del sistema de reacción hidrotermal	44
Tabla 3-5: Variables del sistema de reacción de HTC	45
Tabla 3-6: Diseño experimental evaluación de parámetro relación B:A	46
Tabla 4-1: Resultados del análisis proximal de la muestra de la biomasa comparada con otras biombras	55
Tabla 4-2: Análisis elemental de la muestra de la biomasa comparada con otras biombras	57
Tabla 4-3: Análisis estructural de la muestra de la biomasa comparada con otras biombras	58
Tabla 4-4: Porcentaje de conversión de biomasa en base seca, ensayos preliminares	59
Tabla 4-5: Rendimiento de químicos plataforma fracción acuosa	70
Tabla 4-6: Composición elemental EDX-SEM de los hidrocarburos	78
Tabla 4-7: Diferencia de masa con respecto a la fracción gaseosa generada	82
Tabla A5-1: datos de la determinación de humedad del bagazo de la caña panelera ..	87
Tabla A5-2: datos de la determinación de cenizas del bagazo de la caña panelera	87
Tabla A5-3: datos de la determinación de materia volátil del bagazo de la caña panelera	87
Tabla D5-4: datos de ensayos preliminares de seguimiento al sistema de reacción hidrotermal seguimiento por pH y conductividad	93
Tabla D5-5: datos de experimentales de relación B:A para hacer seguimiento al HTC mediante pH y conductividad	93
Tabla D5-6: datos de experimentales de tamaños de partícula para hacer seguimiento al HTC mediante pH y conductividad	94
Tabla E5-7: Tiempos de retención de patrones para HPLC-IR	95

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
t	Tonelada	t	Unidad de medida de masa
US	Dólar estadounidense	USD	Moneda oficial de Estados Unidos
m^2	Área	m^2	10,000 metros cuadrados, equivalen a una hectárea (ha)
m	Longitud	m	Subunidad de longitud equivalente a la centésima parte de 1 metro (cm)
m	Longitud	m	Subunidad de medida de longitud que equivale a la milmillonésima (10) parte del metro (nm).
t	Tiempo	s	Múltiplo de unidad de medida de tiempo equivalente a 3,600 s, una hora (h)
P	Presión	Pa	Múltiplo de la unidad de presión que equivale a un millón de pascales, Megapascal (MPa)

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
v	Volumen	L	Unidad de volumen equivalente al decímetro cúbico.
V	Voltaje	V	Unidad de energía, por unidad de carga eléctrica. Múltiplo del voltio, Kilovoltio (kV)
kg	Masa	kg	Unidad básica de masa Ecuación 3-11 (wt)

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
β	Tipo de enlace		Enlace de carbohidratos.
μ	Viscosidad dinámica	$kg/m \cdot s$	$V = \mu/\rho$
λ	Conductividad térmica	$mW/m \cdot K$	$\lambda = q/4\pi m$
ϵ	Permitividad eléctrica en el vacío		Tabla 2-1

Subíndices

Subíndice	Término
w	agua
cs	crisol seco
ms	muestra seca
mi	muestra inicial
cc	ceniza más crisol
mibs	masa inicial en base seca
mp	muestra perdida
mf	muestra final
ct	crisol con tapa

Superíndices

Superíndice	Término
+	Catión
-	Anión

Abreviaturas

Abreviatura	Término
PIB	Producto Interno Bruto
ENA	Encuesta Nacional Agropecuaria
FAO	Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación <i>(Food and Agriculture Organization of the United Nations)</i>
DANE	Departamento Administrativo Nacional de Estadística
UPA	Unidad de Producción Agropecuario
EE.UU.	Estados Unidos <i>(United States)</i>
m.s.n.m.	Metros Sobre el Nivel del Mar
Fedepanela	Federación Nacional de Paneleros
LHW	Extracción líquida en agua caliente <i>(Liquid hot water)</i>
HTC	Carbonización hidrotermal <i>(hydrothermal carbonization)</i>
HTL	Licuefacción hidrotermal <i>(hydrothermal liquefaction)</i>
HTG	Gasificación hidrotermal <i>(hydrothermal gasification)</i>
HMF	Hidroximetilfurfural
FDA	Fibra de detergente ácido <i>(Acid Detergent Fiber)</i>

Abreviatura	Término
FDN	Fibra de detergente neutro <i>(Neutral Detergent Fiber)</i>
HPLC	Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia <i>(high performance liquid chromatography)</i>
SEM	Microscopio electrónico de barrido <i>(scanning electron microscope)</i>
EDX	Dispersión de energía de rayos X <i>(energy dispersive x-rays)</i>
B:A	Biomasa:Agua
IR	Infrarrojo <i>(Infrared)</i>
RI	Índice de Refracción <i>(Refractive Index)</i>

Introducción

Con el crecimiento de la población a nivel mundial, las actividades antropogénicas enfocadas en satisfacer las necesidades básicas y la búsqueda acelerada por tener mejores condiciones de vida, se ha generado un incremento en la sobreexplotación y agotamiento de los recursos no renovables y renovables, lo que deja como consecuencia efectos negativos en el medio ambiente y la amenaza de preservación de la vida en la tierra. Dado el desequilibrio generado, actualmente, los avances científicos y tecnológicos se centran en la búsqueda de alternativas ecológicas, capaces de reducir o mitigar los efectos negativos. Una de las alternativas más ambiciosas para reemplazar las materias primas de origen fósil y hacer una transición hacia sistemas de producción más ecológicos, es el uso y conversión de la biomasa en energía, materias primas y productos químicos. La biomasa es una de las materias primas renovables de mayor disponibilidad anual en el planeta, ya que esta se puede obtener de origen vegetal, producto de desechos industriales, desechos domésticos y desechos de animales.

En este sentido, Colombia es un país con condiciones agroclimáticas aptas para desarrollar actividades agroindustriales. Uno de los cultivos con mayor productividad y participación en el país es la caña de azúcar. Esta es usada para producir azúcar refinada, panela y bioetanol. La producción panelera es la segunda agroindustria de mayor importancia social en el país. Sin embargo, el proceso de producción tiene un menor grado de tecnificación con respecto a las refinerías azucareras. El procesamiento de la caña de azúcar en Colombia genera alrededor de 7 millones de t de bagazo cada año; en la fabricación de la panela aproximadamente el 70% de la materia prima original se convierte en producto de desecho. Por esta razón, la agroindustria panelera no solo busca suplir la seguridad alimentaria de la población, sino también, tiene como objetivo disminuir el impacto ambiental que generan los residuos [1], [2].

En los trapiches el bagazo de la caña panelera es usado como combustible para encender las hornillas en las cuales se elabora la panela. Sin embargo, a partir de algunos estudios realizados se ha logrado identificar que esta no es la forma más eficiente y rentable de aprovechar este residuo, principalmente por el grado de humedad que contiene esta biomasa, siendo este un impedimento para realizar una

combustión completa, lo que genera una baja eficiencia térmica en el aprovechamiento de esta biomasa [3], [4]. El bagazo es una fuente rica en celulosa, hemicelulosa y lignina, está última en una menor proporción con respecto a las otras dos. Esto hace que el bagazo de la caña panelera sea una fuente promisoría para la generación de productos con múltiples aplicaciones y alto valor a nivel comercial.

Por esta razón, los tratamientos hidrotermales son sistemas adecuados y eficientes para la conversión de biomasa húmedas, puesto que el agua bajo condiciones hidrotermales es apta para favorecer mecanismos de reacción iónica, que descomponen y reaccionan con los biopolímeros presentes en la biomasa. La modificación en las condiciones hidrotermales puede generar que la biomasa tome diferentes rutas de reacción, lo cual conduce a la producción de una amplia y variada formación de diferentes productos. La carbonización hidrotermal es un proceso termoquímico que consiste en la conversión de la biomasa, por la acción de un medio acuoso en el cual se favorece la hidrólisis por medio de reacciones de ionización. Las condiciones del sistema deben oscilar entre 180 a 260 °C y 1 a 5 MPa, ya que estas condiciones mantienen el agua en su estado líquido. Los principales productos obtenidos en los sistemas de carbonización hidrotermal son un sólido similar al lignito denominado hidrocarbón y productos químicos de variadas aplicaciones en la industria, como: aditivos, solventes, reactivos, lubricantes, entre otros productos de alto valor comercial. Por su parte, los hidrocarbones son materia de estudio actualmente, porque se ha demostrado que estos materiales carbonosos tienen una amplia variedad de aplicaciones, algunas de estas son: soportes para catalizadores, biocombustibles, carbón activado y materiales adsorbentes para el tratamiento de aguas residuales, remediación de suelos, secuestro de CO₂, y algunas otras aplicaciones [5].

Finalmente, esta tesis se divide en cinco capítulos. En el primer capítulo se hace una contextualización sobre la importancia y la capacidad que tiene el país para fortalecer y promover el desarrollo investigativo del aprovechamiento de los residuos agroindustriales, como fuentes óptimas para hacer una transición hacia un sistema energético y productivo sostenible. En el segundo capítulo se hace una conceptualización y revisión de las condiciones y parámetros de los sistemas hidrotermales haciendo especial énfasis en los tratamientos de carbonización hidrotermal. En el tercer capítulo se hace una descripción detallada de la metodología, materiales y procesos que se llevaron a cabo en cada una de las etapas experimentales para el desarrollo de esta tesis de maestría. En el cuarto capítulo se relacionan los resultados, datos experimentales tomados, y la respectiva discusión de los resultados en cada etapa. Por último, en el capítulo cinco, se abordan las conclusiones de este trabajo de investigación y se mencionan unas recomendaciones que pueden ser pertinentes en el desarrollo de futuras investigaciones.

1. Capítulo 1. Marco contextual y conceptual

En este capítulo se presenta el marco contextual y conceptual sobre el cual se fundamentó la presente tesis de maestría. En este sentido, se detalla el contexto agroindustrial de Colombia, destacando la agroindustria panelera, tomando como referencia la cantidad de residuos generados haciendo especial énfasis en el aprovechamiento del bagazo de la caña panelera. Dada la composición lignocelulósica de la biomasa y la importancia económica de la actividad agroindustrial a nivel nacional y en el departamento de Cundinamarca; así mismo se describen algunos de los procesos de valorización aplicados a la biomasa residual lignocelulósica.

1.1 Contexto agrícola en Colombia

La actividad agropecuaria en Colombia es un pilar esencial para el desarrollo económico y social del país. Tiene una participación del 6% al 8% del PIB (Producto Interno Bruto), durante el primer trimestre del año 2023 las exportaciones del sector agroindustrial y agropecuario tuvieron un crecimiento del 38% en comparación con el mismo periodo del año anterior. Los expertos en el tema identifican que el crecimiento en este sector es debido a la diversificación de los cultivos. Por esta razón, Colombia, con su geografía y diferentes climas cuenta con las condiciones ideales para sembrar una extensa variedad de productos agrícolas. Además, el avance en el desarrollo de esta actividad ha optimizado la productividad, la sostenibilidad y la generación de empleos, con una participación del 15% lo cual tiene un impacto significativo en la economía colombiana. Es así como la agroindustria se ha consolidado como un componente estratégico para el progreso del sector económico y la seguridad alimentaria del país [1], [2].

1.1.1 Producción agrícola en Colombia

El sector agropecuario colombiano está constituido por actividades de producción primaria como lo son; el subsector agrícola, pecuario, forestal, pesquero y acuícola. La ENA (Encuesta Nacional Agropecuaria) en 2019 indicó que, “el total de la superficie del suelo colombiano usado para

4 Aprovechamiento del bagazo de la caña procedente de la industria panelera, a través del tratamiento hidrotermal.

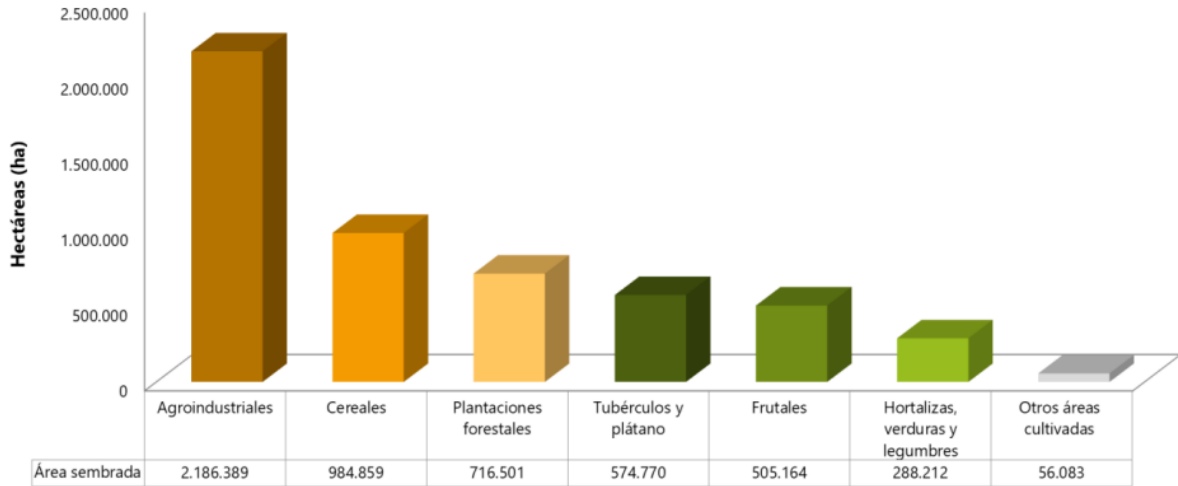
actividades agropecuarias fue de 50'102.269 hectáreas (ha), la extensión para uso agrícola fue de 4'617.116 hectáreas que corresponde al 9,2%" [6]. La FAO por sus siglas en inglés (Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación) afirma que la agricultura colombiana tiene potencial de convertirse en una de las principales despensas del mundo.

Dada su ubicación geográfica, Colombia se caracteriza por tener diferentes zonas tropicales que favorecen la diversificación de productos agrícolas durante todo el año. De esta manera, se identifican dos tipos de cultivos: los cultivos permanentes y transitorios. Los cultivos permanentes son aquellos que tienen un tiempo relativamente largo de productividad y varias cosechas sin la necesidad de replantar terminada su etapa de recolección. Mientras que los cultivos transitorios tienen un tiempo menor de crecimiento por año, y en comparación con los cultivos permanentes, estos cultivos si requieren volverse a sembrar para que sigan produciendo [6], [7], [8].

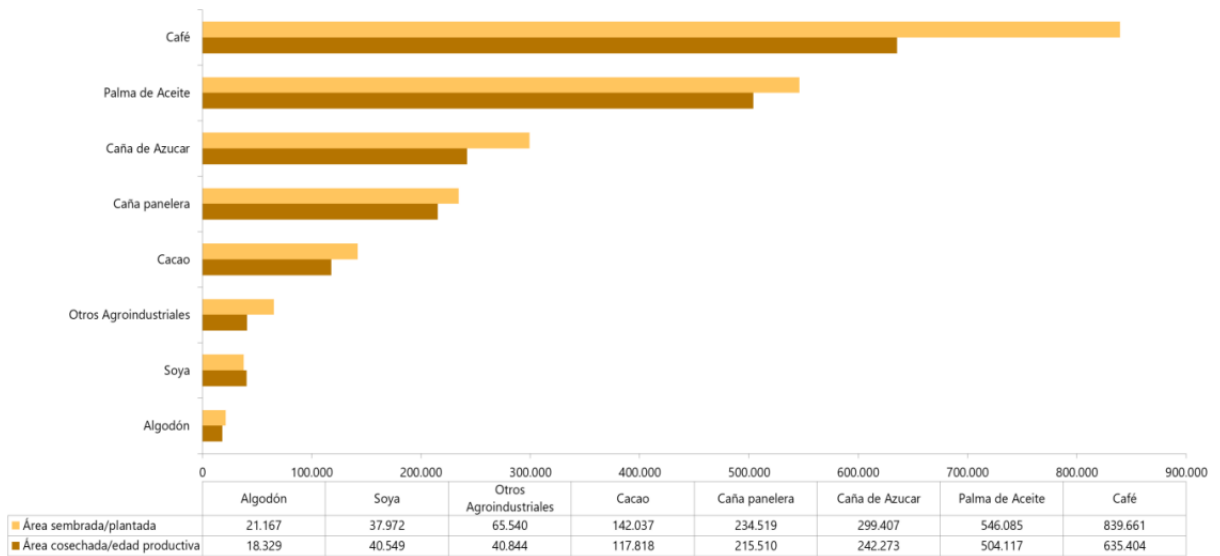
En la figura 1-1 literal a) el 2019 el área sembrada en el país fue de 5'311.977 hectáreas, y el literal b) los principales cultivos fueron: café, palma de aceite, caña para azúcar, caña panelera, cacao, soya, algodón, entre otros cultivos. Tal como se observa en la figura 1-1 de los diagramas estadísticos reportados por el DANE (Departamento Nacional de Estadística), en el literal a) de esta figura se muestra que la actividad agroindustrial presenta mayor participación por área sembrada, que los cereales, las plantaciones forestales, los tubérculos, los cultivos frutales, las hortalizas y otros. Esto es importante debido a que las actividades agroindustriales tienen un mayor margen de productividad el cual contribuyen en el desarrollo y participación económica del sector agrícola en Colombia.

Las actividades agroindustriales, son aquellos cultivos que son usados como materias primas para la producción de productos industriales, como aceites, combustibles, textiles, azúcar, panela, entre otros. Es decir, que la agroindustria hace referencia a la transformación de los productos agrícolas en productos de un mayor valor agregado. En el literal b) de la figura 1-1, se muestran los últimos reportes entregados por el DANE, en los cuales se identificó que los principales cultivos agroindritriales en Colombia para el 2019 fueron, el café con aproximadamente 360000 ha de área cosechada, palma de aceite con 500000 ha de área cosechada, caña de azúcar 240000 ha de área cosechada, caña panelera 2100000 ha de área cosechada, cacao 110000 ha de área cosechada y otros cultivos más.

Figura 1-1: a) Estadísticas de producción por actividad agrícola; b) grupos de cultivos del total nacional por toneladas sembrada y cosechada en el primer semestre del 2019



a)



b)

Fuente: DANE, ENA [6]

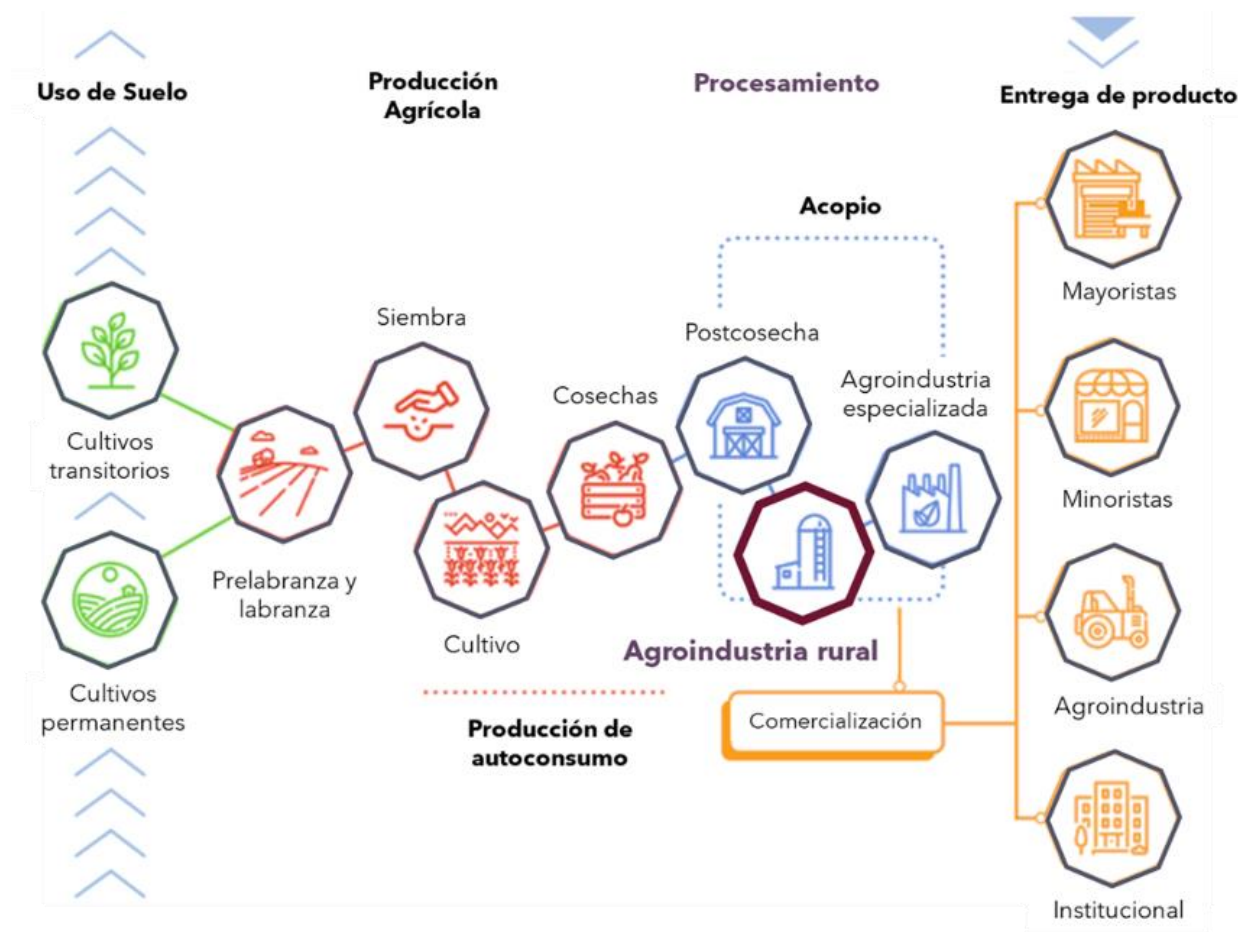
1.1.2 Residuos agroindustriales

Los residuos agrícolas se pueden definir como los productos de desecho generados durante cualquiera de las etapas de la cadena de producción. En la figura 1-2, se puede observar en diferente color las etapas implicadas en una cadena de producción agroindustrial. En este sentido, durante

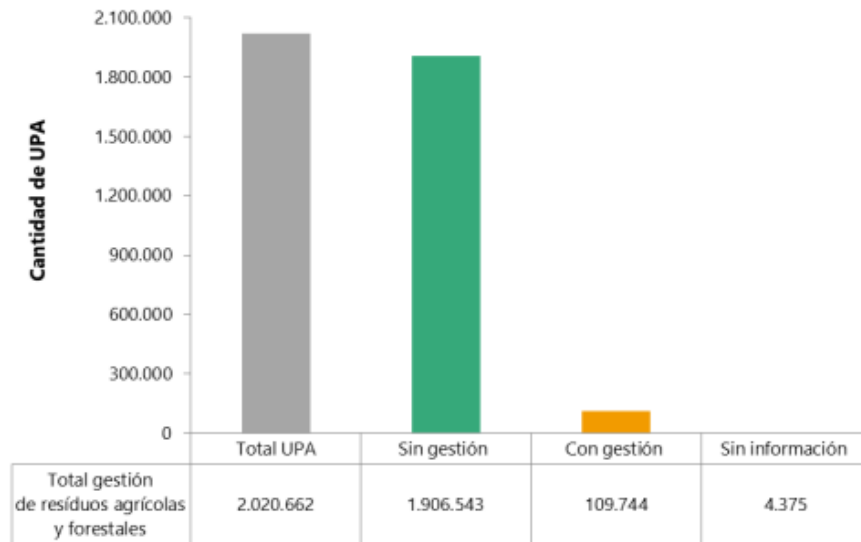
todas las etapas del proceso productivo (el cultivo, la producción agrícola, el procesamiento, la comercialización y el consumo final), generan constantemente residuos.

De acuerdo con los datos reportados por el DANE en el censo del 2019 figura 1-3, se sabe que durante el primer semestre del año se generaron un total de 2.020.662 UPA (unidad de producción agropecuaria) [9], de los cuales el 0,2% de las UPA restantes no informaron sobre la gestión de residuos agrícolas y forestales en la unidad de producción, el 109.744 (5,4%) aprovechan los residuos agrícolas y forestales en el desarrollo de la actividad agropecuaria; el 1.906.543 UPA (94,4%) no tienen aprovechamiento de estos residuos. De los 5,4% de los residuos agrícolas y forestales que se aprovechan para el desarrollo de la actividad agropecuaria, el equivalente al 85,7% de este, se utiliza como insumo para procesos de compostaje, 15,5% para suplementación de la dieta animal y el 2,3% de las UPA en generación de energía, combustible o calor [6].

Figura 1-2: Mapa de proceso de producción agrícola



Fuente: adaptado del sector agropecuario [10]

Figura 1-3: Gestión de residuos agrícolas y forestales en UPA del primer semestre del 2019

Fuente: DANE, ENA [6]

1.2 Cultivo de Caña Panelera en Colombia y Cundinamarca

La caña de azúcar cultivada en Colombia es usada para la producción de alcohol, azúcar refinada, panela, entre otros productos. La producción panelera es el segundo producto de mayor importancia, ya que esta es una de las actividades agrícolas de mayor tradición en la historia de Colombia. Por lo cual esta actividad se lleva a cabo en pequeñas explotaciones de bajo desarrollo tecnológico [11], [12]. Sin embargo, el Ministerio de Agricultura en el 2020 informó que Colombia es el segundo país con mayor producción de panela en el mundo y el primero en consumo per cápita. Con una producción de aproximadamente 1.2 millones de t anuales, siendo equivalente al 16% de la producción anual en el mundo. Para el 2020 Colombia exportó alrededor del 1% de panela, lo cual es equivalente a US\$17,6 millones, siendo EE.UU. el principal socio comercial [12].

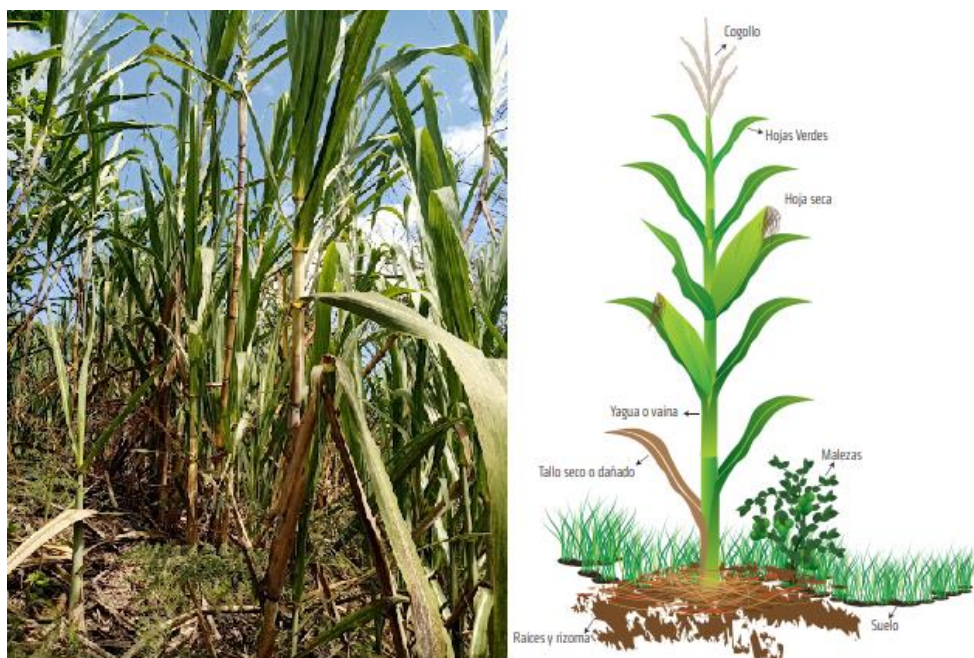
Colombia cultiva caña panelera principalmente en la región Andina dadas las condiciones óptimas que presenta esta región para el cultivo, estas condiciones son: altitudes entre los 700 y 2000 m.s.n.m., temperaturas entre los 20 y 30 °C, suelos francos y francos arcillosos, zonas con buena luminosidad y un pH entre 6,1 y 7,7. Estas condiciones favorecen en la caña un alto contenido de sacarosa, baja floración, resistencia a la sequía, a las plagas y otras enfermedades. Según la Federación Nacional de Paneleros (Fedepanela), en el 2020 Colombia cosechó caña panelera en 29 departamentos, alrededor de 565 municipios, un área de 198.000 hectáreas sembradas, con un rendimiento de 6 t/ha. Se estima que en Colombia hay 18.000 trapiches, aproximadamente 70.000

cultivadores de pequeña y mediana escala que se dedican a esta actividad agroindustrial. Con lo cual se generan 350.000 empleos directos y 650.000 empleos indirectos. Los departamentos con mayor participación en esta actividad económica son: Santander 16,3% Cundinamarca 15,4% y Boyacá 14%. Antioquia 13,2%. En el 2020 Cundinamarca fue el departamento con mayor área sembrada 34.000 ha y un rendimiento de 10 t/ha [11], [12], [13], [14].

1.2.1 Caña Panelera y producción de panela

La caña de azúcar es una planta monocotiledónea perteneciente a la familia de las poáceas (gramíneas), al género *Saccharum*; como se observa en la figura 1-4 la morfología de la caña consta de tallos de 2 a 5 m de altura, con entrenudos pronunciados sobre los cuales se insertan las hojas, estas tienen un diámetro entre 1 a 5 cm aproximadamente, poseen raíces muy ramificadas. La caña se reproduce de forma asexual, a través de sus semillas, yemas y/o rizomas. Comercialmente, el rendimiento de la caña se determina en función del peso fresco de los tallos. A su vez, el rendimiento de la sacarosa se cuantifica de acuerdo con la relación de la biomasa generada y la sacarosa obtenida [13].

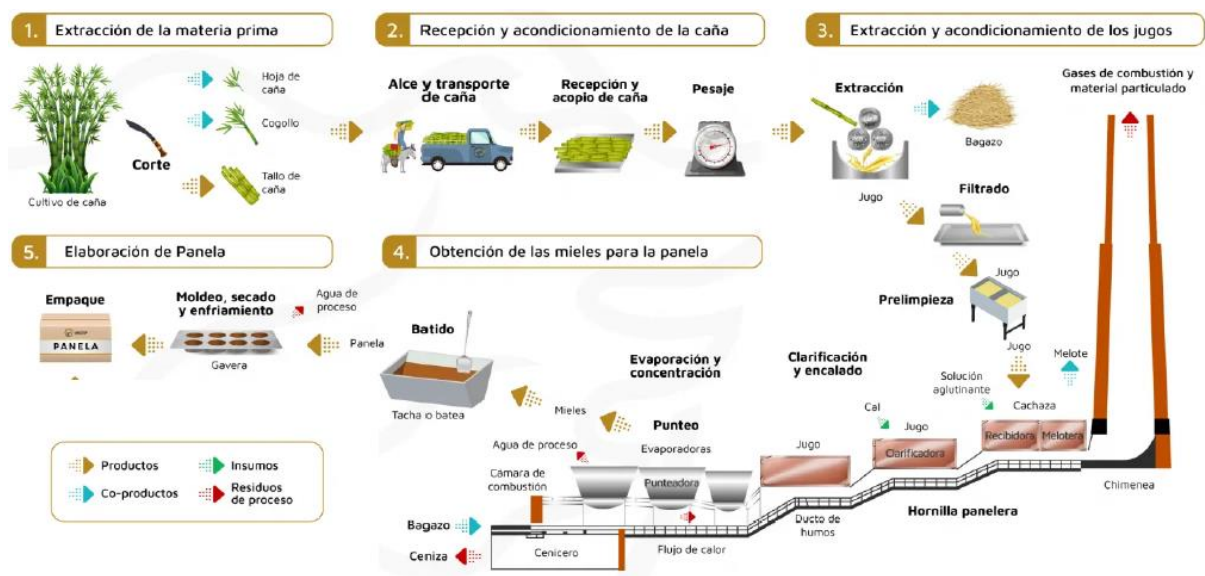
Figura 1-4: Planta de caña de azúcar e identificación morfológica.



Fuente: Adaptado de [13]

La panela es un producto elaborado de forma artesanal por más de 350.000 familias campesinas. El proceso se lleva a cabo en los trapiches, tal como se observa en la figura 1-5, consta principalmente de cinco etapas: extracción, recepción, extracción de jugos, obtención de mieles, elaboración de la panela. En la primera etapa se realiza el corte, la selección de la materia prima, en la segunda se lleva a cabo el transporte y la recepción de la caña a los trapiches, en la tercera etapa se realiza la extracción de los jugos a través de la molienda, de allí se obtiene un jugo o también llamado guarapo crudo como producto principal para la elaboración de la panela y el bagazo verde (húmedo) como principal residuo del procesamiento de la caña. El bagazo obtenido es secado en las bagaceras y usado posteriormente como combustible para encender las hornillas; En la cuarta etapa el jugo de la caña extraído pasa por un proceso de prelimpieza para eliminar las impurezas del proceso de molienda. Posteriormente, se realiza la clarificación o limpieza, evaporación, concentración del contenido de azúcares y el punteo de miel concentrada, en la última etapa la miel concentrada es depositada en los moldes y una vez la panela este solidificada es empacada [11], [14].

Figura 1-5: Proceso de producción de la panela



Fuente: adaptado de [15]

1.3 Biomasa y bagazo de Caña de azúcar Panelera

La agroindustria tiene un papel importante en la seguridad alimentaria y en la economía global, sin embargo, esta industria genera grandes cantidades de residuos sólidos o subproductos derivados de las transformaciones naturales y/o industriales. La biomasa es originada de los procesos biológicos

y/o los industriales generados de procesos de manufactura o transformación de la materia prima, como es el ejemplo de la fabricación de la panela.

1.3.1 Biomasa

Se puede definir a la biomasa como aquellos materiales de origen orgánicos no fósiles, formados durante procesos biológicos y metabólicos de los seres vivos. Esta materia prima denominada biomasa, se genera en los organismos autótrofos a partir de la energía acumulada y fijación de carbono durante los procesos fotosintéticos. Mientras que, en los organismos heterótrofos, la biomasa se produce a partir de la incorporación a la dieta alimentaria de otros organismos. Es así como los productos o residuos generados durante estos procesos se clasifican como recursos aprovechables de tipo renovable [16].

La biomasa se puede clasificar de diferentes maneras, de acuerdo con su origen (biomasa natural o primario), a la procedencia (biomasa residual) y su objetivo de aprovechamiento (biomasa de cultivos energéticos).

Biomasa natural o primaria: es toda materia orgánica derivada de las transformaciones naturales sin intervención del ser humano, es decir, que es aprovechada en su estado natural como hierbas, algas, madera entre otras.

Biomasa residual: este tipo de biomasa es el producto de desecho de diversas actividades antropogénicas, como: residuos de cosechas, residuos agroindustriales, lodos en sistemas de tratamientos de aguas, residuos orgánicos urbanos, entre otros.

Biomasa de cultivos energéticos: esta biomasa es cultivada para la generación de energía, como: palma de aceite, girasol, soya, yuca, sorgo, trigo, remolacha, caña, entre otros [17], [18], [19]

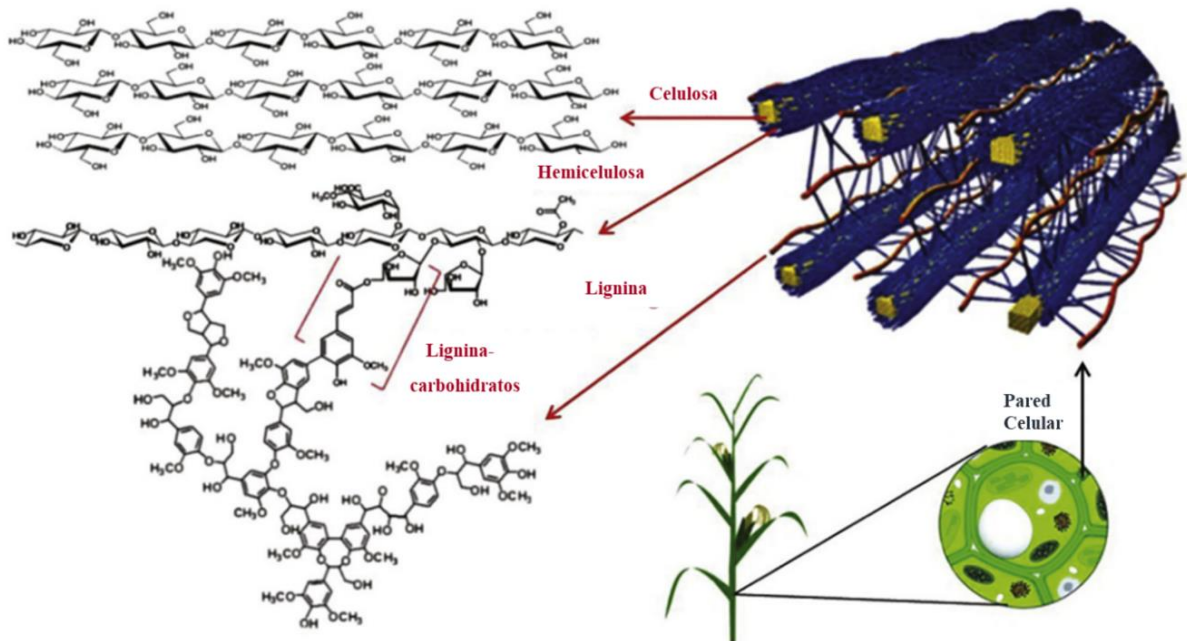
1.3.2 Bagazo de caña de azúcar

El bagazo de caña es el mayor subproducto sólido, residuo o remanente en la extracción del jugo de los tallos de la caña, este representa aproximadamente entre el 40 o 70% en peso de la caña procesada, este porcentaje varía de acuerdo con: la especie de caña sembrada, las condiciones de cultivo y la técnica de procesamiento. Dada su composición y características el bagazo de la caña se clasifica como biomasa residual lignocelulósica. Por esta razón, un 40 a 50% de su peso corresponde

a un material de tipo fibroso, contiene entre 2 a 3% de sólidos insolubles, de 2 a 3% sólidos solubles y entre 40 a 50% de humedad; tal como se observa en la figura 1-6 los componentes mayoritarios del bagazo de la caña de azúcar son: 10 a 30% de lignina, de 30 a 50% de celulosa y de 20 a 32% de hemicelulosa [3], [20].

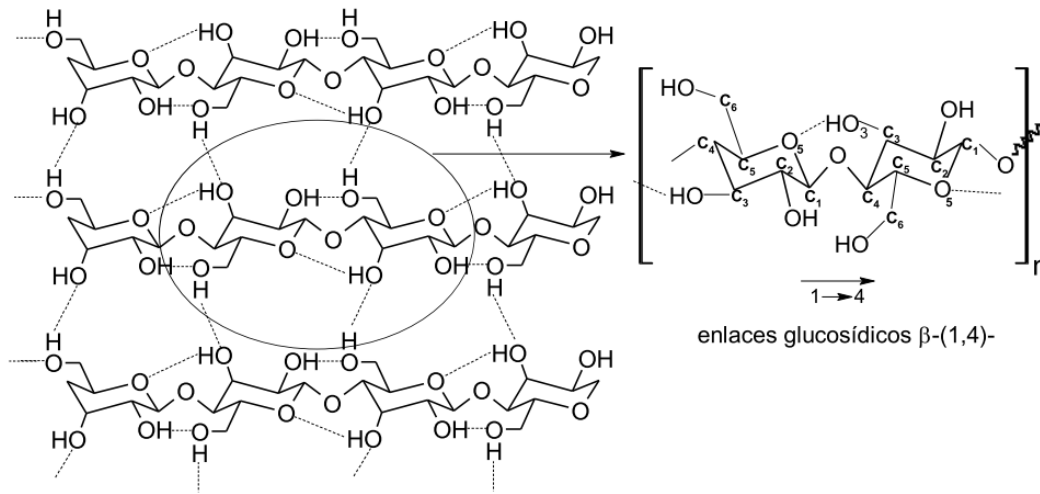
La celulosa es un homopolisacárido insoluble en agua y en la mayoría de los solventes orgánicos. Como se detalla en la figura 1-7 la celulosa se constituye por la unión de moléculas β -D-glucopiranosas, se unen mediante enlaces β -(1,4)-O glucosídicos y puentes de hidrógeno intra e intermoleculares que permiten la formación de estructuras cristalinas que componen las fibrillas y microfibrillas de celulosa presentes en los tallos de la caña. Sin embargo, las microfibrillas también están formadas por microcristales conectados y rodeados por cadenas de longitudes variables de celulosa amorfa. La fórmula molecular de este biopolímero es $(C_6H_{10}O_5)_n$, (n) unidades de polimerización; la masa molecular del bagazo de la caña puede oscilar entre 157.800 y 168.400 g/mol [21], [22].

Figura 1-6: Componente estructural de la biomasa lignocelulósica.



Fuente: adaptado de [22]

Figura 1-7: Estructura de la celulosa

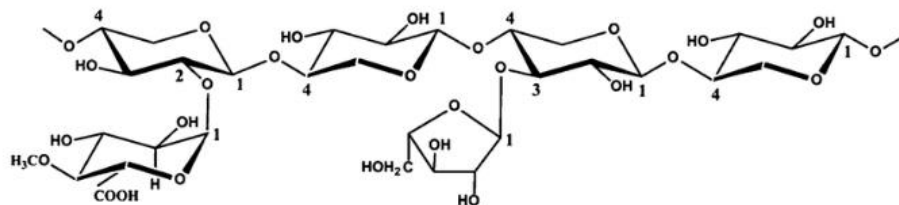


Fuente: [23], [24]

La hemicelulosa es un heteropolisacárido de estructura aleatoria, amorfa y ramificada, está compuesta por moléculas como: pentosas (D-xilosa y L-arabinosa), metilpentosa (L-ramnosa), hexosas (D-glucosa, D-manosa y D-galactosa), ácidos carboxílicos (ácido D-glucurónico, ácido D-galacturónico y ácido metilglucurónico) [14]. El bagazo de la caña está compuesto principalmente por los monómeros galactosa de 11 a 40%, xilosa de 15 a 29 %, glucosa de 17 a 50%, arabinosa de 5 a 14%, manosa de 0 a 14%, ramnosa de 2 a 11% y ácido uránico de 1 a 2%, su estructura se constituye por β -1,4 xilopiranosas, glucanos, xiloglucanos, glucomananos, galactomananos y ácidos urónicos.

Como se observa en la figura 1-8, los monómeros que forman el homopolímero o heteropolímero de hemicelulosa suele unirse por enlaces β -(1,4) glucosídicos y algunas veces enlaces β -(1,3) glucosídicos; además suele tener cierto grado de acetilación en los heteroxilanos. El grado de ramificación de la hemicelulosa depende de la relación de arabinosa/xilosa; cuanto mayor sea la relación, menor es el grado de polimerización de la cadena, es decir, que esta es más corta. La masa molecular de la hemicelulosa en el bagazo de caña es aproximadamente 7400 g/mol. La hemicelulosa está unida a la celulosa por puentes de hidrógeno, mientras que a la lignina se une por enlaces covalentes [21], [22], [25].

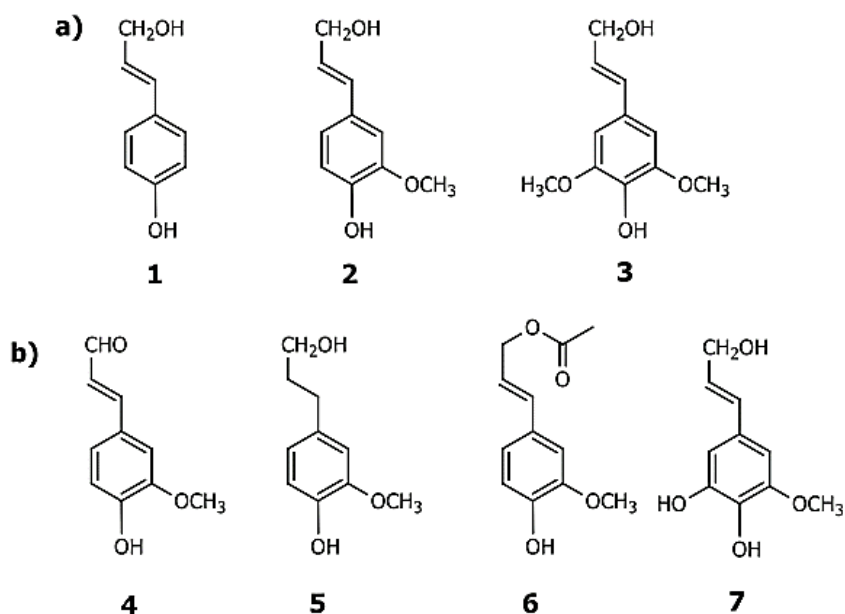
Figura 1-8: Estructura de hemicelulosa (arabinoglucosilano)



Fuente: adaptado de [26]

La lignina es un biopolímero fenólico tridimensional amorfo y rígido muy abundante en la naturaleza. Se sintetiza a partir de la polimerización de tres monómeros felilpropanóicos o también denominados monolignoles; tal como se observa en la figura 1-9 estos son: a) Monolignoles más comunes 1. alcohol p-cumarílico, 2. alcohol coniferílico, 3. alcohol sinapílico. b) otros monolignoles conilfenilderivados 4. coniferaldehído, 5. alcohol dihidroconiferílico, 6. alcohol coniferil-9-acetato, 7. alcohol 5-hidroxiconiferílico. La lignina en el bagazo de la caña tiene en promedio un peso molecular entre 500 a 4000 mol/g, generalmente se conforma por fracciones ácido sirínico, ácido felúrico, ácido vanílico, ácido p-cumárico, xilosa, glucosa, arabinosa, galactosa, acetosiringona y siringaldehído [22], [25].

Figura 1-9: Monómeros que conforman la lignina

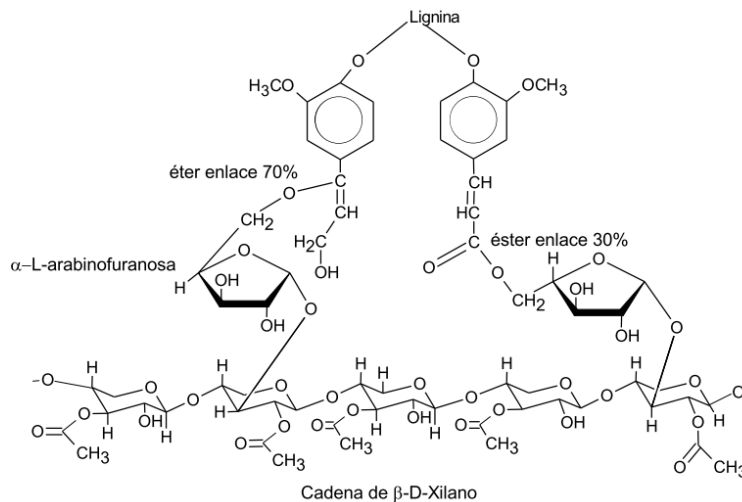


Fuente: [27]

La estructura de la lignina presenta múltiples tipos de enlaces que une a los monómeros, los más comunes son los enlaces C-C, glicosídicos, éter y los que ocurren entre los anillos aromáticos de los monolignoles. Por otra parte, la lignina forma una red compleja con la celulosa y la hemicelulosa, en la figura 1-10 se muestra un ejemplo de los tipos de enlaces que se dan entre la lignina y la hemicelulosa. Como se observa en la estructura, los enlaces éster son aquellos que se dan entre los polisacáridos de la celulosa, hemicelulosa y lignina. Y los enlaces de tipo éter, son aquellos que ocurren entre los grupos funcionales.

El bagazo de la caña de azúcar panelera es de gran interés para esta investigación, ya que la producción de panela tiene un menor proceso de tecnificación, en comparación al usado en los ingenios azucareros. Al ser un proceso más artesanal los agricultores usan el bagazo como una fuente térmica para encender las hornillas que evaporan y concentran los azúcares extraídos de la caña. El uso del bagazo en la producción de la panela es un factor que aporta sostenibilidad al proceso. Sin embargo, diferentes estudios concluyen que esta forma de aprovechar la biomasa es poco eficiente, debido a que el alto contenido de humedad de la biomasa genera una disminución en el poder calorífico durante la combustión; así mismo, el diseño de las hornillas produce pérdidas de calor del sistema. Estos son de los dos principales factores que influyen en la baja eficiencia térmica, la cual puede oscilar entre el 30 y 40%. Si bien, esto se traduce en una solución parcial del uso que se le puede dar el bagazo; actualmente, se buscan alternativas que ofrezcan una mayor eficiencia y/o incremento en la cadena de valor del proceso [3], [4].

Figura 1-10: Tipos de enlaces presentes entre la estructura lignocelulósica.



Fuente: [24]

1.4 Valorización de biomasa

Dado el crecimiento de la población a nivel mundial y las actividades antropogénicas enfocadas en satisfacer las necesidades básicas y la búsqueda acelerada por tener mejores condiciones de vida, se ha generado un incremento en la sobreexplotación de los recursos renovables y no renovables, lo que deja como consecuencia efectos negativos en el medio ambiente [28]. La agroindustria es una de las actividades económicas con mayor influencia en la generación de residuos orgánicos y de menor aprovechamiento en todo el mundo. Dada la alta disponibilidad de estos recursos se estudian diferentes procesos de tratamiento y tecnologías que transformen estas materias primas en productos o subproductos de valor agregado.

1.4.1 Procesos de Valorización de la biomasa

Actualmente, la actividad agroindustrial no solo busca suplir las necesidades alimentarias de la población, sino también, tiene como objetivo disminuir el impacto ambiental que generan los residuos. Una alternativa para lograr este objetivo es implementar biorrefinerías que permitan aprovechar y mejorar el desarrollo económico en las cadenas productivas. Por ejemplo, el bagazo de la caña está conformado por una fracción de celulosa y hemicelulosa, las cuales son una fuente de gran importancia para la producción de productos químicos de alto valor agregado como, por ejemplo: el bagazo es usado como medio de cultivo para microorganismos que favorezcan la producción de metabolitos, enzimas, azúcares reductores, ácidos orgánicos, bio-sorbentes para remediación ambiental por metales pesados, biocombustibles, entre otros.

Así mismo, la lignina también puede conducir a formación de monolignoles, estos compuestos son usados para la producción de compuestos aromáticos de alto valor en la industria química, generación de combustibles y electricidad [27]. Sin embargo, la lignina actúa como barrera para obtener una conversión eficiente de la celulosa y hemicelulosa en azúcares monoméricos o precursores para obtener los productos de interés [21].

Los procesos más utilizados en biorrefinerías son aquellos que favorecen la recuperación eficiente de carbohidratos y la lignina, generando una reducción en la recalcitrancia de la biomasa. Algunos factores que aumentan la resistencia a la transformación química de la biomasa son: la complejidad de las estructuras químicas que componen la pared celular, la cristalinidad de la celulosa y su grado de polimerización. Por lo tanto, la aplicación de un tratamiento permite incrementar el área superficial y la porosidad de la biomasa para facilitar la solubilidad de la hemicelulosa y la lignina; separar la fracción de celulosa, mejorar la velocidad de reacción de las fracciones de interés y el

rendimiento de los productos deseados, inhibiendo la formación de subproductos que generen la degradación de los carbohidratos. Según la naturaleza del tratamiento esta se puede clasificar en: físicos, químicos, fisicoquímicos y biológicos [29], [30].

Tratamientos físicos: estos son procesos que implican realizar la reducción del tamaño de las partículas, lo cual implica cambios físicos en la estructura de la biomasa, sin necesidad de adicionar ningún compuesto químico, algunos de estos son:

- **Mecánicos:** estos tratamientos se enfocan en la reducción del tamaño de las partículas de la biomasa como la trituración mecánica, astillado y molienda. La principal ventaja de aplicar este tratamiento es que incrementa la relación superficie-volumen, permitiendo una mejor extracción de los compuestos de interés. La principal desventaja es el alto consumo de energía [31], [32].
- **Ultrasonido:** el ultrasonido es un proceso que ocurre a partir de la formación de burbujas de cavitación en medios acuosos, ocasionando la disociación de moléculas en radicales libres, de esta manera se incide en la disociación de los enlaces entre lignina y la degradación de la estructura orgánica de la biomasa. La principal ventaja de este pretratamiento es una extracción significativa de la celulosa, hemicelulosa y la lignina. La desventaja es el alto consumo de energía [33], [34].
- **Microondas:** este método utiliza radiación electromagnética para romper la estructura de la biomasa y de esta manera obtener los azúcares con la mínima formación de inhibidores. Este proceso tiene la ventaja de usar una baja cantidad de energía, además, es un proceso de corta duración. Pero tiene la desventaja de ser un proceso de alto costo [35].

Tratamientos químicos: En este tipo de procesos se requiere adicionar un agente químico como pueden ser sustancias: ácidas, alcalinas, oxidantes, orgánicas, entre otras sustancias, que permitan modificar la estructura lignocelulósica del material vegetal.

- **Ácidos:** este método usa ácidos diluidos <10% p/p o ácidos concentrados >10% p/p. Ya que favorecen la descomposición de la hemicelulosa y la extracción de los azúcares. Con el uso de ácido sulfúrico se reporta un buen rendimiento en la obtención de azúcares siendo esta una gran ventaja para escalar el proceso a nivel industrial. Sin embargo, tiene como desventaja que es un proceso altamente corrosivo, además los ácidos concentrados son altamente tóxicos [36].

- **Alcalino:** el tratamiento alcalino generalmente se realiza a temperaturas y presiones bajas, produce baja formación de inhibidores y ácidos orgánicos; es un proceso eficiente en la remoción de lignina y hemicelulosa. Además, disminuye la cristalinidad de la celulosa, siendo esta una de las principales ventajas que tiene el tratamiento alcalino. Por otra parte, la recuperación de los productos es compleja lo que representa una desventaja en el proceso [37].
- **Líquidos iónicos:** este tratamiento consiste en el uso de solventes no volátiles de alta estabilidad térmica. Los líquidos iónicos son sales catiónicas y aniónicas de diferentes compuestos orgánicos, muchos de ellos actúan como catalizadores, favoreciendo la eliminación de la lignina, otra ventaja es que se reducen la cristalinidad de la celulosa. La desventaja de este proceso es un alto costo, los líquidos iónicos son tóxicos por lo cual es un interferente para los procesos de hidrólisis enzimática [38].

Tratamientos fisicoquímicos: El enfoque de los tratamientos fisicoquímicos se basa en la combinación de procesos que incluyen parámetros físicos como, calor, compresión, presión, sonicación. Y parámetros químicos como la adición de sustancias ácidas, alcalinas, disolventes orgánicos, entre otros. Este tratamiento modifica los constituyentes de la biomasa, con el objetivo de obtener un mejor rendimiento.

- **Explosión de vapor:** a partir de este proceso se produce la descomposición de la biomasa que se genera por la acción del vapor a alta presión desencadenando una reacción de hidrólisis entre la hemicelulosa y la lignina. Una de las principales ventajas es el bajo costo de operación, además, es respetuoso con el medio ambiente. Una desventaja es la formación de subproductos tóxicos [39].
- **Organosolv:** en este tratamiento se usa un solvente orgánico con o sin catalizador con el objetivo de obtener un buen rendimiento de celulosa, mientras la mayor parte de la celulosa y la lignina se solubilizan en el solvente. Generalmente se usan solventes de bajo costo y fácil recuperación; estos pueden ser alcoholes de bajo punto de ebullición como en metanol o etanol o alto punto de ebullición como el glicerol. Otros solventes comúnmente usados son el ácido acético, ácido fórmico, acetona. Algunas ventajas de aplicar este proceso son: la separación eficiente de la lignina y una recuperación sencilla de los solventes. Algunas desventajas de este proceso son: el alto consumo de solventes y el incremento en el consumo de energía durante el proceso, debido a la necesidad de recuperar los solventes [40].

- **Extracción Líquida de Agua Caliente (LHW):** este método requiere altas presiones para mantener el agua en estado líquido a elevadas temperaturas en un rango entre los 120 a 180 °C. Una ventaja de este método es que no requiere de productos químicos adicionales, permite la extracción de polisacáridos, favorece la solubilización de la hemicelulosa y la deslignificación de biomásas como el bagazo de la caña, una desventaja es que se requiere el uso de grandes volúmenes de agua y altas condiciones de temperatura y presión [41], [42].
- **Explosión de fibra con amoníaco:** es un tipo de explosión de vapor que requiere de amoníaco líquido a temperatura y presión relativamente altas, seguido de una disminución de presión después de un periodo de tiempo. Las principales ventajas de este tratamiento son el incremento en el área superficial de la celulosa y la reducción en la formación de inhibidores. Por otra parte, las desventajas son las altas presiones, la baja eficiencia del proceso en biomásas con alto contenido de lignina y los impactos negativos en el medio ambiente que tiene el uso de amoníaco [43].

Tratamientos biológicos: este tratamiento tiene como objetivo la selección de microorganismos como: bacterias, hongos o enzimas que degraden el material lignocelulósico. La principal ventaja en este tipo de procesos es el bajo consumo energético, tiene un enfoque ecológico, alta eficiencia en procesos de sacarificación y fermentación, condiciones de operación simples y una baja formación de inhibidores. La desventaja es la complejidad en la selección de los organismos, debido a que no todos degradan de manera eficiente la lignina y conservan la celulosa y hemicelulosa para su posterior aprovechamiento [21], [31].

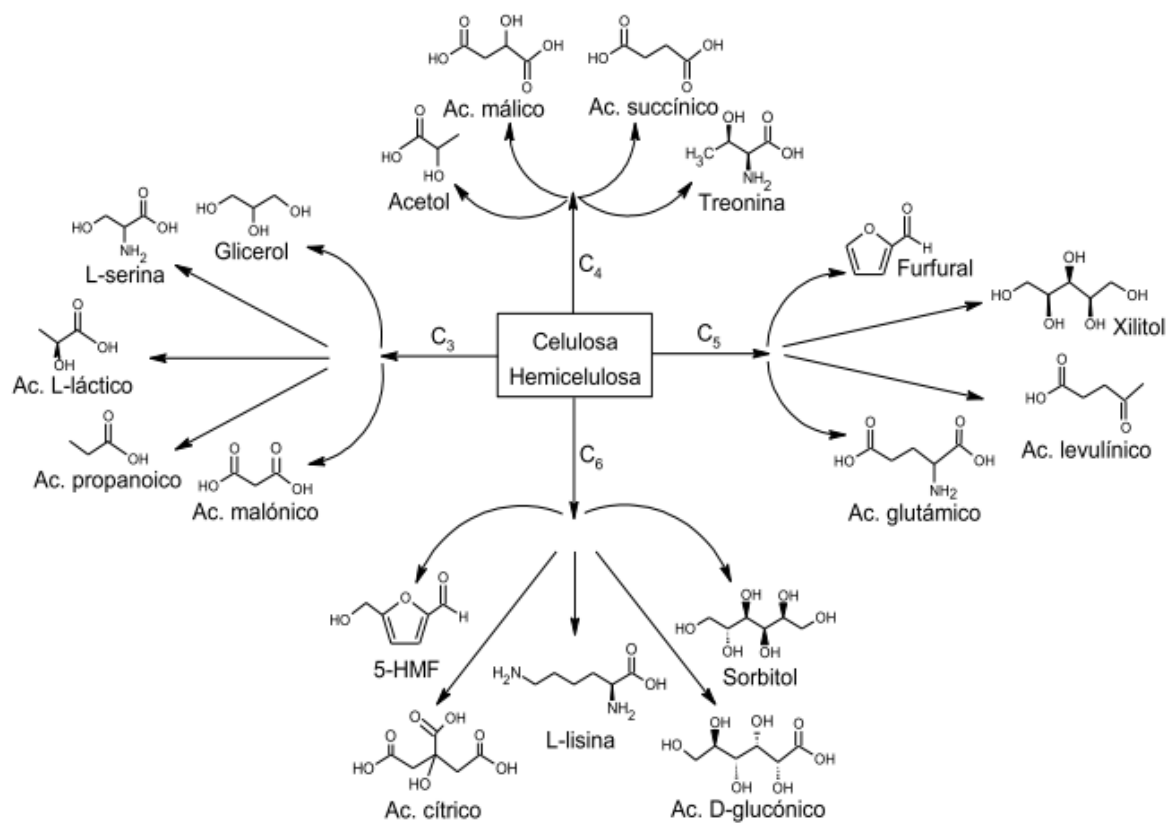
1.4.2 Productos de Valorización

Diferentes investigaciones sobre biorrefinerías aplicadas a la conversión de la biomasa han reportado que esta es una materia prima importante para la obtención de productos de alto valor agregado. El producto más común que se ha obtenido de biomásas como el bagazo son los biocombustibles de segunda generación. Sin embargo, se siguen investigando metodologías que sean sostenibles y eficientes, para obtener nuevos productos. Como se ha mencionado hasta este punto, los productos químicos se pueden obtener de los carbohidratos presentes en la celulosa y en la hemicelulosa, así como también de la lignina. Compuestos como los que se observan en la figura 1-11, por ejemplo, la obtención de 5-hidroxiacetilfurfural (HMF) y del furfural, estos se derivan de carbohidratos

precursores como lo son: las hexosas C₆ o pentosas C₅ respectivamente para obtener polialcoholes como el sorbitol y el xilitol.

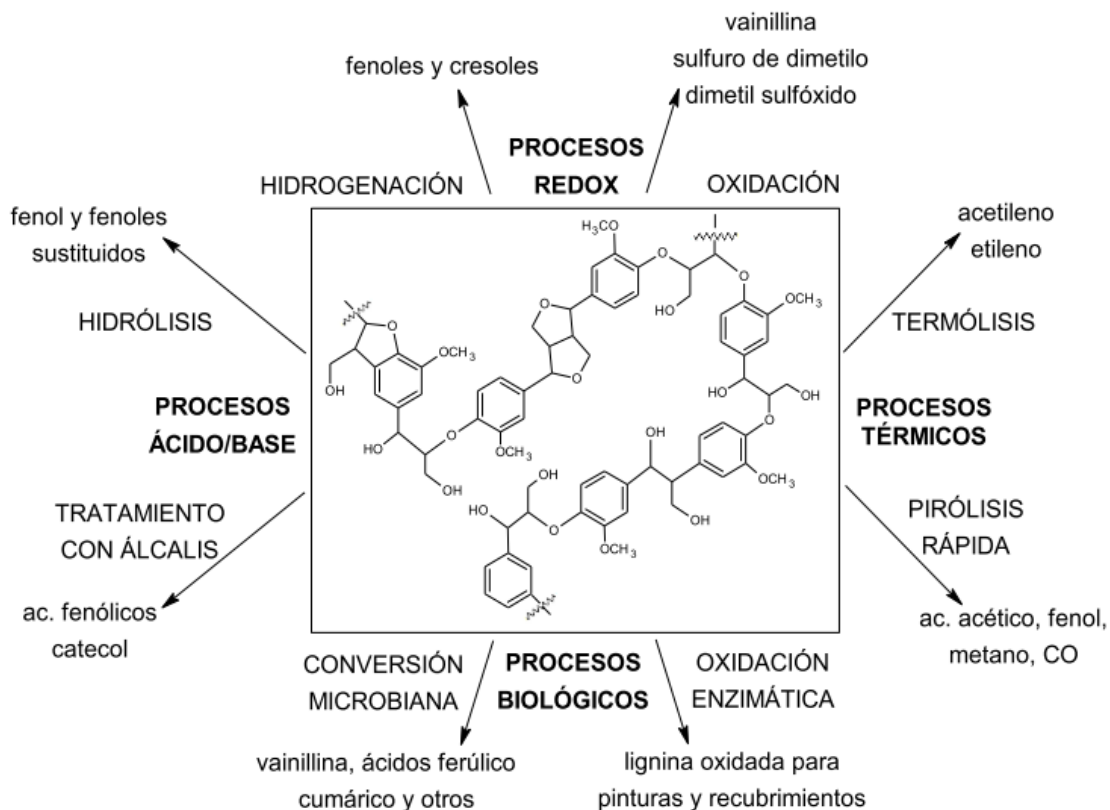
De acuerdo con lo que se observa en la figura 1-12, la lignina, es una fracción de biomasa de la que se obtienen compuestos fenólicos, a través de diferentes procesos de conversión. A partir de los polifenoles precursores se obtienen productos químicos como: la vainillina, fenol y etileno. Estos compuestos pueden ser transformados en fibras de carbono de alto valor agregado. Los cuales a su vez tienen aplicaciones como dispersantes, agentes a condicionantes del suelo, adsorbentes y adhesivo, entre otros [27].

Figura 1-11: Productos químicos obtenidos de los carbohidratos precursores presentes en la celulosa y hemicelulosa



Fuente: [24], [44]

Figura 1-12: Proceso de conversión de la lignina



Fuente: [24], [27]

2. Capítulo 2. Tratamiento Hidrotermal

Los procesos hidrotermales son técnicas prometedoras entre otros tratamientos de valorización empleados en la actualidad, este proceso permite tratar biomásas con alto contenido de humedad, lo cual representa una gran ventaja. Para comprender el proceso hidrotermal en el capítulo dos se abordarán las generalidades del proceso, las propiedades del agua en condiciones hidrotermales, las reacciones de degradación características de la biomasa y los principales métodos de procesamiento empleados en los tratamientos hidrotermales. Así mismo, se hará especial énfasis en las condiciones, los mecanismos de reacción y los productos obtenidos en los tratamientos de carbonización hidrotermal.

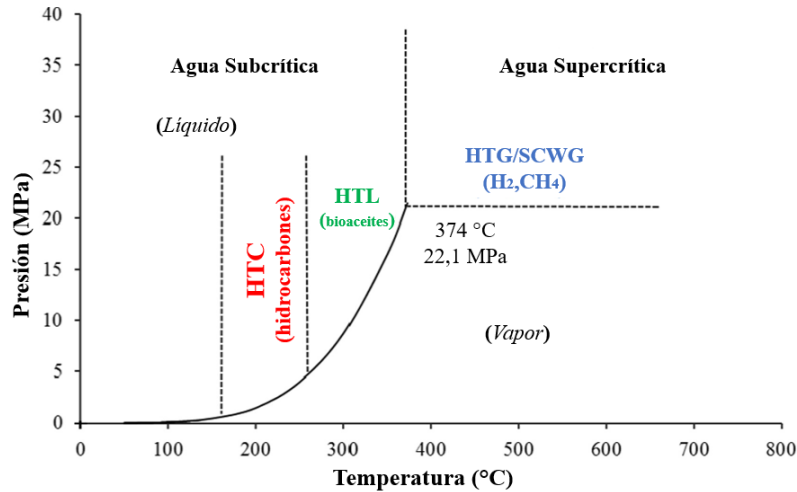
2.1 Tratamiento Hidrotermal

La terminología “hidrotermal” tiene su origen en la geología; sin embargo, en este contexto es usada para describir el medio de reacción entre la biomasa y el agua en condiciones elevadas de temperatura y presión. Las condiciones características en un proceso hidrotermal se encuentran en regímenes de temperatura que van de los 180 a 374 °C, y la presión puede ser de los 4 a 22 MPa, o autogenerada. Estas condiciones son importantes debido a que la temperatura es fundamental para romper los enlaces C-C o C-O de la materia prima, los cuales favorecen la ruptura de la estructura lignocelulósica presente en la biomasa. A su vez, la presión en estas condiciones mantiene el agua en su fase líquida, tal como se puede observar en el diagrama de fases del agua figura 2-1 [45], [46].

Los tratamientos hidrotermales se dividen en dos condiciones de reacción: el agua subcrítica (por debajo del punto crítico del agua) y el agua supercrítica (por encima del punto crítico del agua). Dicho de otra manera y como se observa en la figura 2-1, las condiciones que se requieren para mantener el agua en condiciones subcríticas son: temperaturas que van desde los 100 a 374 °C y presiones que van desde 1 a 22,1 MPa. Así mismo, las condiciones supercríticas del agua son aquellas en las que el sistema se encuentra por encima del punto crítico 374 °C y 22,1 MPa, es decir que a esta temperatura el agua se encuentra en el límite en donde ya no puede comprimirse para

mantenerse en fase líquida, esto tiene como consecuencia que las propiedades del solvente cambien significativamente. En la tabla 2-1 se muestra un comparativo en la variación de las propiedades fisicoquímicas del agua más representativas en función de la temperatura y la presión [45].

Figura 2-1: Diagrama de fases del agua en condiciones hidrotermales y principal clasificación de procesos hidrotermales.



Fuente: adaptado de [46]

Tabla 2-1: Propiedades fisicoquímicas del agua en función de la temperatura

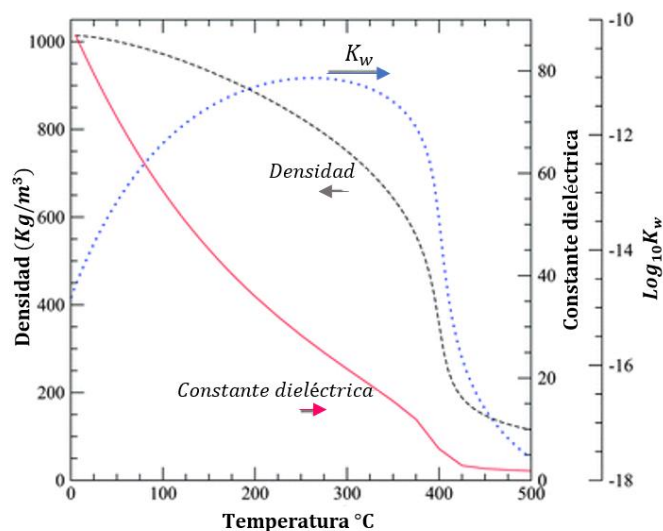
	Agua Ambiente	Agua Subcrítica	Agua Supercrítica
Temperatura (°C)	25	250	400
Presión (MPa)	0,1	5	50
Densidad (g/cm ³)	0,997	0,80	0,17
Constante dieléctrica (ε)	78,5	27,1	5,9
pK _w	14,0	11,2	19,4
Viscosidad μ (mPa·s)	0,89	0,11	0,03
Conductividad térmica λ (mW/mK)	608	620	160

Fuente: [47]

Como se puede observar en la tabla 2-1 y en la figura 2-2 algunas de las propiedades representativas en la conversión de la biomasa son: la constante de iónica del agua (K_w), este se define como el producto de las concentraciones de las especies iónicas del agua (iones hidroxilo OH^- e iones hidronio H^+), las unidades son mol^2/Kg^2 . Como se puede observar en la figura 2-2, cuando se

realiza una variación en la temperatura, desde la temperatura ambiente hasta aproximadamente los 300 °C el producto iónico del agua incrementa. Por encima de la temperatura crítica esta disminuye drásticamente. Por lo tanto, la variación del producto iónico del agua incide en los mecanismos de reacción para la conversión de la biomasa, algunos autores indican que las reacciones de tipo iónico se favorecen cuando el $K_w > 10^{-14}$ y las reacciones de radicales libres cuando $K_w < 10^{-14}$ [48], [49].

Figura 2-2: Diagrama de la variación de las propiedades del agua en función de la temperatura

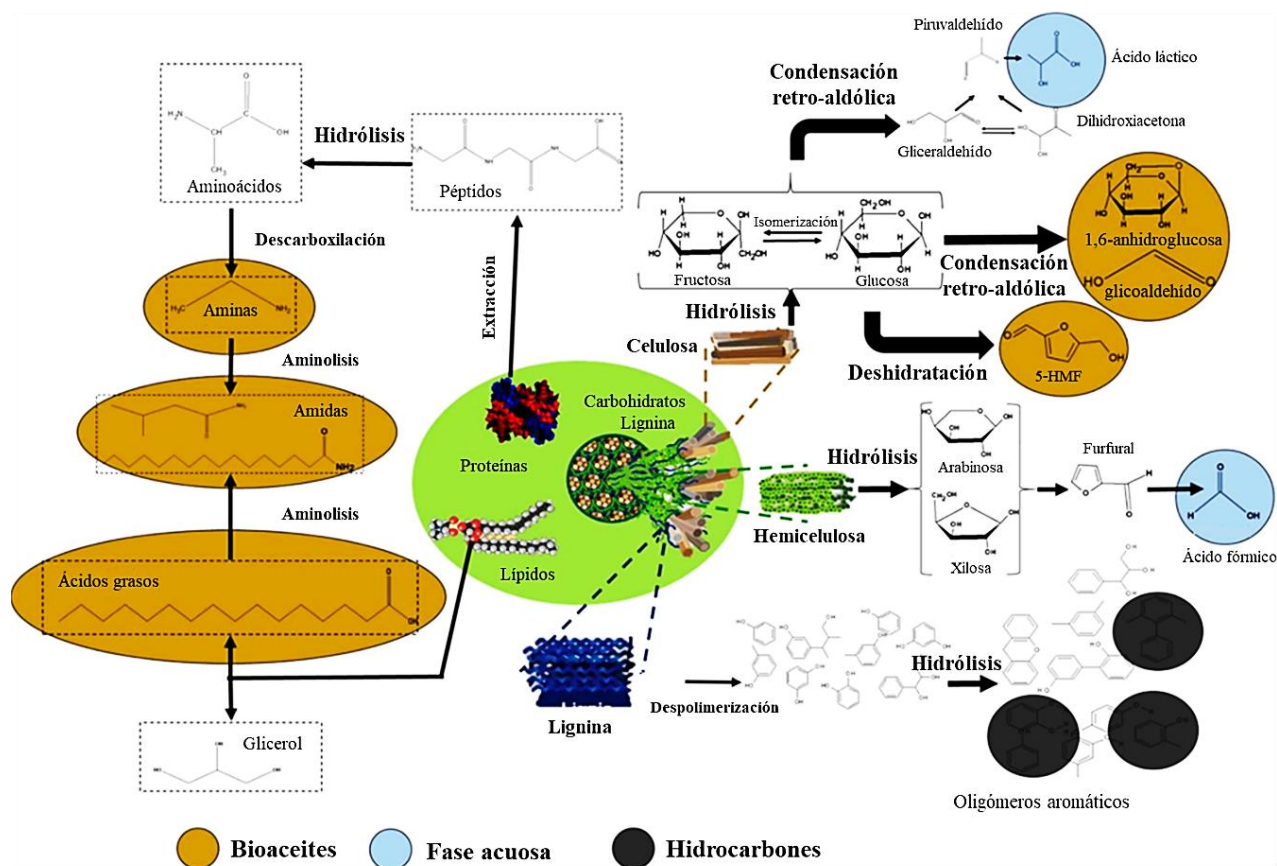


Fuente: adaptado de [45]

La densidad del agua en condiciones hidrotermales es una propiedad que tiene una tendencia a disminuir con el aumento de la temperatura. La variación de la densidad se evidencia en el cambio de las propiedades macroscópicas, como, el poder de solvatación, la polaridad, la constante dieléctrica, el coeficiente de difusión, la viscosidad. Se sabe que la variación en la viscosidad tiene efectos en la velocidad de reacción. Por otra parte, la constante dieléctrica es la relación entre la permitividad de una sustancia y la permitividad del espacio libre, además es una propiedad que está relacionada con la solubilidad del disolvente, esta se puede clasificar en polar ($\epsilon > 50$, < 120 °C), semipolar ($20 < \epsilon < 50$, 120 °C $< T < 300$ °C) o apolar ($1 < \epsilon < 20$, > 300 °C). Como se evidencia en la figura 2-2, la constante dieléctrica disminuye inversamente en función de la temperatura. De esta manera, la disminución en la constante dieléctrica influye en la polaridad del agua, por lo cual a altas temperaturas el agua se comporta como un disolvente orgánico. Además, en condiciones supercríticas la constante dieléctrica del agua favorece más las reacciones de tipo radicalarias [47], [50].

Como se observa en la figura 2-3, durante la conversión de la biomasa se puede dar lugar a diferentes mecanismos de reacción como los son: la hidrólisis, despolimerización o polimerización, isomerización, deshidratación, descarboxilación, aromatización, condensación, metanación, hidrogenación o deshidrogenación, entre otros. Sin embargo, se sabe que en condiciones subcríticas se favorecen procesos de extracción, reacciones de despolimerización, hidrólisis y deshidratación o descarboxilación. Es común que en muchas de las biomazas de tipo lignocelulósicas a temperaturas entre los 180 y 250 °C se produzca la hidrólisis de los carbohidratos presentes en la celulosa y hemicelulosa. A temperaturas superiores a los 250 °C se hidrolizan las proteínas y la lignina. Por lo tanto, los principales productos de hidrólisis obtenidos son: glucosa, xilosa, ácido acético, ácido fórmico, acetaldehído, furfural e HMF (Hidroximetilfurfural) y otros oligómeros solubles en agua [50], [51], [52].

Figura 2-3: Reacción que se presentan en los procesos hidrotermales

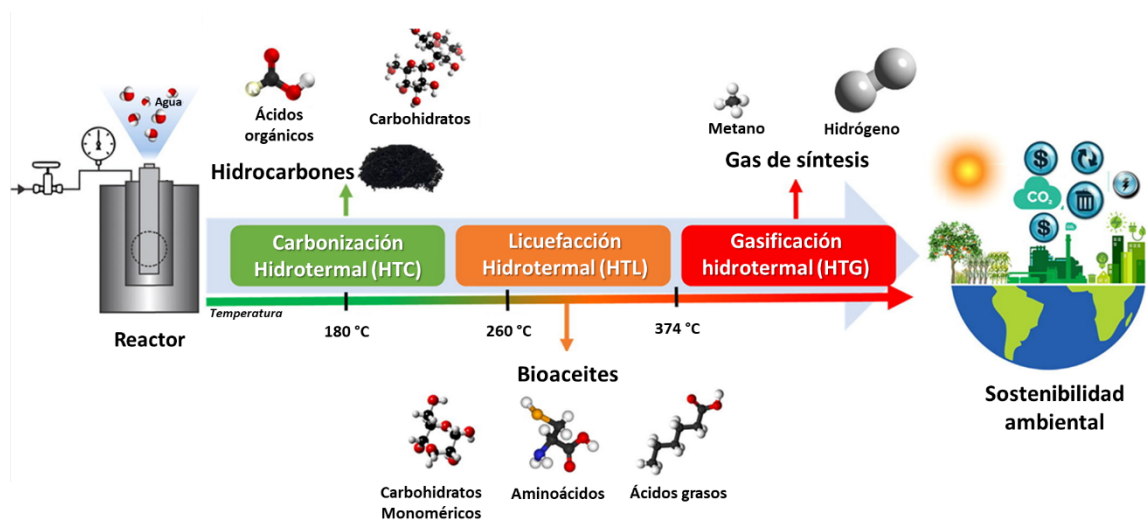


Fuente: adaptado de [53]

2.2 Tipos de procesos hidrotermales

La terminología utilizada en la literatura para describir tratamientos de agua en condiciones de alta temperatura y presión es bastante diversa, debido a que abarca procesos en condiciones que van desde los 100 °C y 0,1 MPa, hasta condiciones por encima del punto crítico del agua. Los procesos hidrotermales más comunes descritos en la literatura y como se observa en la figura 2-1 y figura 2-4 son: (Carbonización Hidrotermal) por sus siglas en inglés HTC, (Licuefacción Hidrotermal) por sus siglas en inglés HTL y la (Gasificación Hidrotermal) por sus siglas en inglés HTG.

Figura 2-4: Diagrama de los tres procesos hidrotermales más importantes y sus principales productos obtenidos



Fuente: adaptado de [53]

- **HTC:** la carbonización ocurre a temperaturas que oscilan entre los 180 a 260 °C a presiones entre 1 y 5 MPa. Como se observa en la figura 2-4, los principales productos obtenidos en estas condiciones son biocarbones o hidrocarburos y ácidos orgánicos; los biocarbones son productos amorfos obtenidos principalmente de la hidrólisis de proteínas y carbohidratos. Este proceso se detallará más adelante.
- **HTL:** el HTL imita el proceso de formación de los combustibles fósiles, las condiciones para llevar a cabo este proceso son temperaturas ente los 260 a 374 °C, con presiones de 4 a 22 MPa aproximadamente. Por esta razón, en estas condiciones se obtienen principalmente compuestos orgánicos insolubles en agua, denominados biocrudos o biocombustibles, una fase acuosa (con alto contenido de carbono orgánico, compuestos orgánicos con alto valor

comercial); y una fracción gaseosa compuesta por: dióxido de carbono en mayor proporción, y una menor cantidad de metano, monóxido de carbono e hidrógeno). El mecanismo del proceso inicia con la hidrólisis de la biomasa en celulosa, hemicelulosa y lignina. Seguido, ocurre la despolimerización en fragmentos más pequeños, monómeros simples de glucosa y otros productos como acetaldehído, ácido acético y furfural; o xilosa en formas de piranosa, furanosa o en cadena abierta procedentes de la hemicelulosa. La lignina se descompone en sus compuestos fenólicos.

Los monómeros obtenidos producto de la hidrólisis se pueden isomerizar, ciclarse o deshidratarse para producir fenoles o cetonas cíclicas. De manera similar las proteínas se hidrolizan en aminoácidos, que tienden a descarboxilarse y formar pirazinas, pirroles, indoles, amidas aromáticas mediante mecanismos de ciclación y condensación, siendo estos compuestos característicos de los bioaceites. En la HTL la temperatura es un parámetro que mejora la fragmentación del material lignocelulósico, esto afecta el rendimiento. La presión es un factor que mantiene el agua en su estado líquido, además, determina el gasto de energía del sistema de HTL. El tiempo de residencia afecta la composición de los productos y la eficiencia de conversión. Por otra parte, el tipo de materia prima afecta directamente la naturaleza del bioaceite o biocombustible [48], [50], [51], [53].

- **HTG:** es un proceso que requiere llevar el agua a condiciones supercríticas, para favorecer mecanismos de reacción radicalarias, los productos de mayor proporción obtenidos son: gas de síntesis rico en hidrógeno o metano y dióxido de carbono y monóxido de carbono en menor proporción. Se conocen tres tipos de gasificación: gasificación en fase acuosa, gasificación catalítica y gasificación en agua supercrítica. La gasificación en fase acuosa se lleva a cabo a bajas temperaturas (200 a 265 °C) para la producción principalmente de hidrógeno y dióxido de carbono. La gasificación catalítica se produce en condiciones cercanas al punto crítico (350 a 400 °C), y en presencia de un catalizador heterogéneo se produce monóxido de carbono, dióxido de carbono y metano. La gasificación en condiciones supercríticas el régimen de temperatura se encuentra entre los 600 a 700 °C para producir principalmente hidrógeno y dióxido de carbono con o sin catalizadores.

A bajas temperaturas la celulosa se hidroliza en glucosa, esta a su vez se isomeriza a fructosa y manosa. En temperaturas y presión subcrítica los sacáridos obtenidos se deshidratan y forman furanos y furfurales; los compuestos fenólicos de la lignina se deshidrogenan y se

deshidratando para producir coque. Mientras que, en condiciones supercríticas los sacáridos se hidratan a través de reacciones de radicales libres, produciendo ácidos carboxílicos. En cuanto a los compuestos fenólicos se descomponen a través de un mecanismo de hidrólisis, en donde se forman compuestos precursores (fenoles, formaldehídos, alcoholes, otros aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos) para la formación de productos gaseosos. En otras vías de reacción el formaldehído y el fenol pueden formar resinas. De esta manera la lignina no solo produce moléculas de bajo peso molecular, si no también carbón vegetal o alquitranes de alto peso molecular.

El rendimiento de los productos está influenciado por las condiciones de operación, como lo son: la temperatura, la presión, velocidad de calentamiento, tipo de reactor, tipo de biomasa y naturaleza de los catalizadores. Por ejemplo, la formación del metano tiene un buen rendimiento a altas temperaturas y presiones bajas durante la formación del gas. En los reactores continuos el tiempo no tiene influencia sobre el rendimiento del gas, mientras que en los reactores discontinuos el tiempo si influye en el rendimiento; de esta misma manera la velocidad de calentamiento también es una variable para considerar en los reactores discontinuos [48], [50], [51], [53].

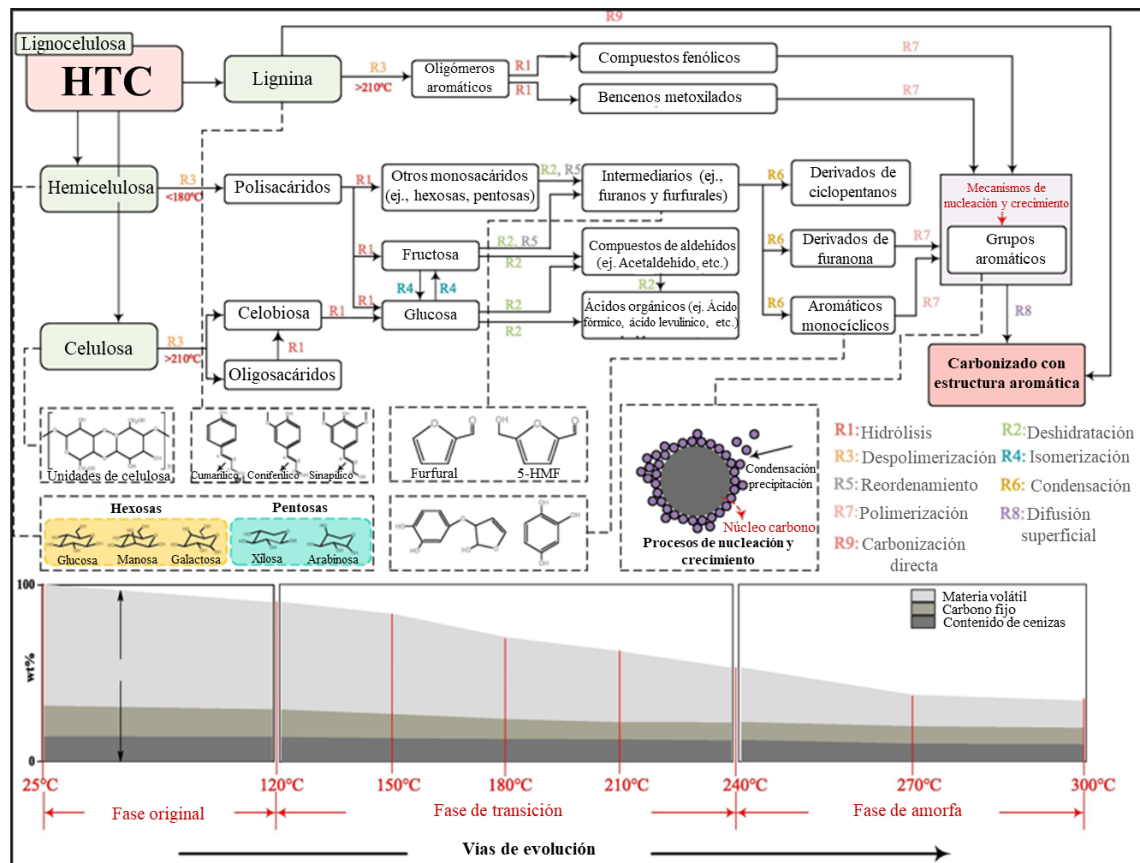
2.3 Carbonización Hidrotermal

El HTC es un proceso de carbonificación artificial, a través del cual se convierte la celulosa en materiales similares al carbón. Este tratamiento térmico tiene lugar en un medio acuoso a temperatura en el rango subcrítico del agua (180-280 °C), bajo presión autogenerada o presiones que oscilan entre 1 a 5 MPa [54]. La biomasa lignocelulósica tiene una composición compleja, presenta diferentes mecanismos de reacción que generan diversos productos como se puede observar en la figura 2-3 y 2-5. De manera general, la conversión por HTC inicia con la hidrólisis de la estructura lignocelulósica de la biomasa. La hidrólisis es un mecanismo en donde el agua subcrítica reacciona con la celulosa o la hemicelulosa para romper los enlaces éster y éter (principalmente los enlaces β -(1,4) glucosídicos).

Cuando la biomasa es sometida a una temperatura de 100 °C, la estructura amorfa de la celulosa tiende a hidrolizarse en oligómeros de 4 a 13 grados de polimerización. Como se evidencia en la figura 2-5, a temperaturas alrededor de 150 °C los oligómeros se descomponen en sus respectivos monómeros. En cuanto a la estructura cristalina, esta es menos reactiva debido a los enlaces intra e intermoleculares, por esta razón se requieren temperaturas superiores a los 180 °C para obtener los

monómeros de glucosa [55]. A temperaturas y tiempos de reacción superiores a 200 °C y 5 min respectivamente, los monómeros pueden tomar otros mecanismos de reacción (R2 y R5) para producir nuevos compuestos como (5-hidroximetil-2-furfural) 5-HMF, fructosa; esto se puede observar en la figura 2-5.

Figura 2-5: Mecanismos de reacción que se pueden llevar a cabo durante el HTC.



Fuente: adaptado de [56]

El segundo polisacárido más común presente en la biomasa es la hemicelulosa, su cadena polimérica tiene una baja cristalinidad en comparación con la celulosa, esto hace que la hemicelulosa sea más soluble en agua. Entre 180 a 300 °C, los enlaces éter heterocíclicos son vulnerables a hidrolizarse por acción de los iones hidronio presentes en el medio de reacción, favoreciendo la producción de azúcares monoméricos, furfuralos y otros compuestos como el 2-furfuraldehído; mecanismo de reacción (R1) figura 2-5. El tercer componente característico de la biomasa es la lignina. La composición química de la lignina puede variar según el tipo de biomasa; sin embargo, se sabe que la naturaleza química de la lignina hace que esta sea poco reactiva y estable, es decir que en

condiciones de HTC puede que no tenga modificaciones. A pesar de ello, algunas investigaciones han reportado que la lignina requiere de temperaturas superiores a los 230 °C o cercanas al punto crítico, tiempos de reacción prolongados o algún otro pretratamiento previo al HTC; los mecanismos de reacción más comunes son R3, R1 o R9, como se observa en la figura 2-5.

En la figura 2-5 se muestran otros mecanismos de reacción comunes en HTC, como: las reacciones de deshidratación (R2), descarboxilación, condensación (R6), polimerización y aromatización (R7). La deshidratación y la descarboxilación son reacciones que ocurren de manera simultánea. La deshidratación puede ocurrir por distintas razones, una de ellas es por medio de un proceso físico en donde el agua residual contenida en la biomasa es expulsada debido a que el hidrocarburo presenta una mayor hidrofobicidad; o un proceso químico en donde se presenta la eliminación de grupos OH^- . Otro posible mecanismo de reacción de deshidratación es la degradación de productos hidrolizados del furfural. La descarboxilación es una reacción de descomposición de la hemicelulosa, celulosa en condiciones HTC, produciendo ácido acético, ácido fórmico o furfurales, aldehídos, agua y productos gaseosos como el dióxido de carbono. Algunos productos intermediarios como 5-HMF, anhidroglucosa, furfural, eritrosa, 5-metilfurfural pueden continuar reaccionando por vías de condensación, polimerización y aromatización. Las reacciones de condensación suelen ser reacciones más lentas, debido a que las reacciones de polimerización compiten con las reacciones de condensación. Sin embargo, los mecanismos de polimerización por condensación aldólica y aromatización son los más comunes en la formación de los hidrocarburos [55], [56], [57].

Para comprender mejor la formación de los productos del HTC también es imprescindible conocer la composición de la biomasa y las condiciones o parámetros que influyen en el proceso hidrotermal.

- **La materia prima:** dada la composición estructural de la biomasa (celulosa, hemicelulosa y lignina) se espera que los carbonizados obtenidos por HTC sean estructural y morfológicamente similares independientemente si el precursor es una pentosa o una hexosa. Sin embargo, esto afecta los rendimientos y la composición de los productos obtenidos.
- **El agua en condiciones subcríticas:** bajo estas condiciones el agua actúa como solvente, reactivo y catalizador.
- **Tiempo de residencia o tiempo de reacción:** de acuerdo con lo mencionado en la literatura se sabe que los tiempos de reacción pueden ir desde minutos hasta horas, los tiempos de reacción prolongados (superior a 1 h inferior a 48 h) incide en la polimerización de los productos degradados en la fase líquida, por lo tanto, esto tiene un impacto en la morfología y el tamaño de la estructura de las esferas carbonosas. En tiempos de reacción más cortos se

tiende a disminuir la formación de hidrocarbones, pero incrementa formación de productos líquidos ya que estos no se hidrolizan.

- **Temperatura:** la temperatura es un parámetro que modifica las propiedades del agua, lo cual afecta directamente los mecanismos de reacción. De esta manera, la eficiencia de conversión de la biomasa es proporcional al incremento de la temperatura, ya que la temperatura suministra energía en forma de calor al sistema para romper los enlaces inter e intramoleculares de la biomasa.
- **Presión:** la presión es un parámetro que permite mantener el agua líquida en condiciones subcríticas, de esta forma, la presión favorece el proceso de conversión de biomasa; de igual manera se sabe, que al incrementar la presión disminuyen varias propiedades del agua como la viscosidad y densidad del solvente, generando que el solvente se pueda difundir con mayor velocidad en la biomasa, favoreciendo la descomposición de la biomasa.
- **Catalizadores:** el HTC, no requiere catalizadores debido a las condiciones ácidas del proceso; sin embargo, se adelantan estudios en los cuales evalúan diferentes catalizadores con el fin de mejorar la eficiencia y los rendimientos de los productos. Algunos autores recomiendan evaluar minuciosamente la selección del catalizador, ya que algunos de ellos producen la corrosión del reactor. Sin embargo, el uso del catalizador puede tener como ventaja la reducción de la temperatura y los tiempos de reacción. Por otra parte, se sabe que los catalizadores homogéneos mejoran la actividad de reacción, mientras que los catalizadores heterogéneos son más fáciles de recuperar y reutilizar después del proceso.
- **Relación biomasa:agua B:A (p/p):** la cantidad de agua utilizada en una reacción HTC debe ser la suficiente para garantizar la dispersión completa de la biomasa en el medio de reacción, permitiendo tener reacciones hidrotermales más eficientes. A partir de algunas investigaciones para biomasa de tipo coníferas (pinos) se evidenció que una mayor cantidad de agua produce una mayor tasa de carbonización. Además, se evidenció un efecto positivo en las características morfológicas del hidrocarbón. Por otra parte, en otras investigaciones reportaron que una menor proporción de agua con respecto a la biomasa puede favorecer la obtención de productos en tiempos de residencia más cortos debido a una velocidad de polimerización más rápida, lo cual genera un mejor rendimiento en la obtención de hidrocarbones. Sin embargo, vale la pena mencionar que este parámetro depende de las características de la biomasa.
- **Tamaño de partícula:** hay pocos artículos en la literatura que evalúan el tamaño de partícula de la biomasa en los procesos termoquímicos; sin embargo, en algunas de las

investigaciones determinan que un menor tamaño de partícula mejora el proceso de conversión ya que incrementa el área de superficie de reacción en la biomasa, además un menor tamaño de partícula mejora la transferencia de calor y masa. En cuanto a los efectos en la composición de la biomasa se menciona que la reducción en el tamaño de la partícula degrada con mayor facilidad la lignina, celulosa y la hemicelulosa; de igual manera reduce la cristalinidad de la celulosa [53], [56], [57], [58], [59].

A continuación, en la tabla 2-2 se muestra un resumen sobre algunas investigaciones de carbonización hidrotermal realizadas en diferentes biomásas.

Tabla 2-2. Revisión de procesos de carbonización hidrotermal y condiciones de operación aplicados a diferentes tipos de biomasa.

Macroalga <i>Sargassum tenerrimum</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Temperatura: 260 °C • Tiempo: 15 min 	<ul style="list-style-type: none"> • Producto: Bioaceites 	[60]
Residuos de alimentos	<ul style="list-style-type: none"> • Temperatura: 240 a 295°C. • Tiempo: 1 h • B:A: 1:10 • Temperatura: 180 °C 	<ul style="list-style-type: none"> • Rendimiento del 27.5% bioaceite a 240 °C 	
Cáscarilla de canola, avena, trigo y cebada	<ul style="list-style-type: none"> • Tiempo: 4 min • Presión: 1 MPa • B:A: 1:50 	<ul style="list-style-type: none"> • A estas condiciones presentan mayor densidad de partículas. 	[61]
Bambú	<ul style="list-style-type: none"> • Temperatura: 180 °C • Tiempo: 25 min • Presión: 1 MPa • B:A: 1:20 	<ul style="list-style-type: none"> • Degradación casi completa de la hemicelulosa. • Degradación parcial de la lignina. • Rendimiento de hexosas y pentosas de 42% en peso. 	[62]
Cáscara de arroz	<ul style="list-style-type: none"> • Temperatura: 250 °C • Tiempo: 14 min • Presión: 20 MPa • Agua/biomasa: 1:20 	<ul style="list-style-type: none"> • Rendimiento de azúcares reductores del 30% en peso. 	[63]
Cáscara de cebada	<ul style="list-style-type: none"> • Temperatura: 210 °C • Tiempo: 9 min • B:A: 1:64 	<ul style="list-style-type: none"> • Se solubilizó más del 90% de la hemicelulosa. • Rendimiento del 35% de azúcares reductores. 	[64]

Continuación tabla 2-2

Tipo de biomasa	Condiciones de reacción	Observaciones	Ref.
Bagazo de caña	<ul style="list-style-type: none"> • Temperatura: 180 °C • Tiempo: 1 h • Presión: 4.4 MPa • B:A: 1:50 • Tamaño de partícula: 500 µm 	<ul style="list-style-type: none"> • Degradación significativa de la lignina. • Degradación de la hemicelulosa a xilosa y glucosa, con un menor rendimiento en producción de HMF • El aumento de temperatura y tiempo incremento la producción de compuestos gaseosos y acuosos 	[65]
Residuos de madera	<ul style="list-style-type: none"> • Temperatura: 215-295 °C • Tiempo: 5 a 60 min 	<ul style="list-style-type: none"> • Disminución del producto sólido • 255 °C y 30 minutos se obtuvo un rendimiento del 39% del hidrocarbón. 	[66]
Residuos de alimentos	<ul style="list-style-type: none"> • Temperatura: 240 °C • Tiempo: 1 h • Presión: 4.4 MPa • B:A: 1:10 	<ul style="list-style-type: none"> • Rendimiento de productos líquidos 27.5% a 240 °C 	[67]
Cáscara de trigo	<ul style="list-style-type: none"> • Temperatura: 190 °C • Tiempo: 30 min • Tamaño de partícula: 180 a 355 µm 	<ul style="list-style-type: none"> • Rendimiento de azúcares reductores 51.5% en peso. 	[68]
Bagazo de caña	<ul style="list-style-type: none"> • Temperatura: 215 °C • Tiempo: 30 min 	<ul style="list-style-type: none"> • Rendimiento del producto sólido del 64% en peso. 	[69]
Tallo de tabaco	<ul style="list-style-type: none"> • Temperatura: 180 - 260 °C • Tiempo: 1 y 12 h 	<ul style="list-style-type: none"> • Rendimiento de los productos sólidos de 41 a 80% en peso respectivamente. 	[70]
Cáscara de coco y cáscara de arroz	<ul style="list-style-type: none"> • Temperatura: 140 y 200 °C • Tiempo: 1 y 4 h 	<ul style="list-style-type: none"> • Rendimiento de los productos sólidos de 67.8, 77.1, 69 y 86.7% en peso respectivamente. 	[71]
Desperdicios de manzana	<ul style="list-style-type: none"> • Temperatura: 180 y 230 °C • Tiempo: 2 y 4 h 	<ul style="list-style-type: none"> • Rendimiento de hidrocarbones de 53 y 73% en peso. 	[72]
Bagazo de caña de azúcar	<ul style="list-style-type: none"> • Temperatura: 140 a 180 °C • Tiempo: 0.5 a 4 h 	<ul style="list-style-type: none"> • Se obtienen productos como azúcares, grafenos, hidrocarbones porosos 	[73]

De acuerdo con lo reportado en la literatura los principales productos obtenidos del HTC son: un producto sólido, un subproducto líquido acuoso que contienen monómeros de azúcar y los respectivos productos de descomposición (ácidos orgánicos, agua y CO₂).

Los productos sólidos se pueden clasificar en dos: los carbonizados primarios o también llamados biocarbones, hidrochar, hidrocarbones; denominados así por su origen biológico. Los hidrocarbones se obtienen del producto de la deshidratación de la lignocelulosa. Los carbonizados secundarios o también conocidos como huminas. De manera general, las partículas resultantes se caracterizan por tener formas esféricas y tamaños en el orden de las micras. Estos productos sólidos principalmente tienen aplicaciones en la generación de energía con menores emisiones de CO₂ en comparación con las centrales eléctricas usadas con carbón. Además, los hidrocarbones se caracterizan por tener una alta porosidad lo que los hace aptos para ser funcionalizados, activados o modificados física y químicamente para obtener materiales que puedan ser usados como carbón activado para la limpieza de colorantes presentes en el agua y para eliminar olores desagradables, remediación de suelos, adsorbentes para purificar gases, tratar aguas residuales, como soporte para catalizadores, almacenamiento de energía; actualmente, está en estudio la forma de mejorar las características para desarrollar nuevos materiales porosos, con mejor área superficial que tengan aplicaciones en el desarrollo de la nanotecnología [55], [58], [74].

En cuanto a la fase acuosa como se mencionó anteriormente son compuestos mayoritariamente producto de la hidrólisis, deshidratación, condensación y polimerización de celulosa y hemicelulosa, estos son: la glucosa, fructosa, eritrosa, dihidroxiacetona, gliceraldehído, piruvaldehído y otros oligómeros de la glucosa; ácidos orgánicos como ácido fórmico, ácido acético, ácido levulínico, productos derivados el furfural como el HMF, entre otros. Todos estos compuestos tienen diversas aplicaciones como: aditivos de combustibles, en la industria alimentaria, farmacéutica y cosmetológica, en la industria química como solventes, aditivos para la síntesis de nuevos compuestos químicos, entre muchas otras aplicaciones reportadas en la literatura [58].

2.4 Alcances del proyecto

El estudio del aprovechamiento y valorización de los residuos agroindustriales actualmente es uno de los mayores temas de interés a nivel global, debido a que la biomasa es uno de los recursos renovables más abundantes en la tierra, con aproximadamente 50 mil millones de t generadas anualmente. Esta es una alternativa prometedora para mitigar las problemáticas ambientales, sociales

y económicas que ha generado el uso irracional y el agotamiento de recursos no renovables (de origen fósil) en el planeta.

El tratamiento hidrotermal es un proceso con gran capacidad de conversión y aprovechamiento de biomasa húmeda, con respecto a otros tratamientos de conversión. Este tratamiento se destaca porque es un proceso en el cual se ahorran grandes cantidades de energía y tiempo debido a que este no requiere secado previo de la materia prima, además los tiempos de reacción son relativamente cortos en comparación con los procesos biológicos. Por otra parte, los productos solubles en agua o también denominados químicos plataforma, son moléculas obtenidas a partir del HTC que tienen un alto valor comercial, debido a la amplia gama de aplicaciones. Haciendo de esta una opción hacia la transición de una química más ecológica.

De esta manera, esta tesis de maestría se desarrolló en el grupo de investigación Aprovechamiento Energético de Recursos Renovables (APRENA) del Departamento de Química. Con esta investigación se espera aportar conocimiento en la optimización de los parámetros de conversión de un sistema de reacción HTC, para la valorización del bagazo de la caña procedente de la industria panelera, en el departamento de Cundinamarca. En este sentido, como punto de partida se determinaron los rendimientos de los posibles productos obtenidos a partir de los mejores resultados obtenidos en la variación de los parámetros: tamaño de partícula de la materia prima y relación B:A del sistema, esto a dos temperaturas de trabajo. Se proyecta que los resultados obtenidos sirvan como base para investigaciones futuras, con el objetivo de alcanzar mayores rendimientos en los productos y de esta manera incrementar el valor en la cadena de producción de la industria panelera.

3. Capítulo 3. Metodología de la investigación

En el capítulo 3 inicialmente se muestran los objetivos planteados sobre los cuales se fundamentó la ejecución de cada una de las actividades desarrolladas en este proyecto. Posteriormente, se hizo una descripción detallada de la metodología y materiales implementados en cada una de las etapas experimentales. En la primera etapa se realizó el muestreo, el pretratamiento primario y caracterización de la biomasa. En la segunda etapa se construyó el diseño experimental para evaluar los parámetros seleccionados en la conversión de la biomasa a través de la aplicación de un tratamiento de carbonización hidrotermal. En la tercera etapa se realizó una separación física de los productos obtenidos, de las cuales, se caracterizaron las fracciones resultantes y se determinó el rendimiento y porcentaje de conversión de los productos obtenidos respectivamente.

3.1 Objetivos

3.1.1 Objetivo General

Evaluar las condiciones de operación en el sistema hidrotermal para la obtención de los productos generados a partir de la biomasa lignocelulósica procedente de la molienda de la caña en la producción de la panela.

3.1.2 Objetivos específicos

Objetivo específico 1.

Caracterizar la biomasa bagazo de caña mediante su composición estructural (contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina), composición química por medio de análisis último (elementos básicos de la biomasa tales como C, H, O, N) y contenido de humedad, cenizas y material volátil por medio de análisis proximal.

Objetivo específico 2

Desarrollar el proceso de transformación de la biomasa bajo diferentes condiciones de operación del sistema hidrotermal, para la identificación de productos.

Objetivo específico 3.

Determinar el rendimiento y características de los productos obtenidos en las fracciones resultantes del tratamiento hidrotermal.

3.2 Materiales y métodos

3.2.1 Etapa 1: Muestreo, pretratamiento primario y caracterización de la biomasa lignocelulósica.

3.2.1.1 Muestreo de la biomasa bagazo de la caña de azúcar panelera.

Figura 3-1: Cultivo de la caña de azúcar panelera a), bagacera en finca panelera en la Peña, Cundinamarca b) y muestra para pretratamiento hidrotermal c).



Fuente: Autor, 2024

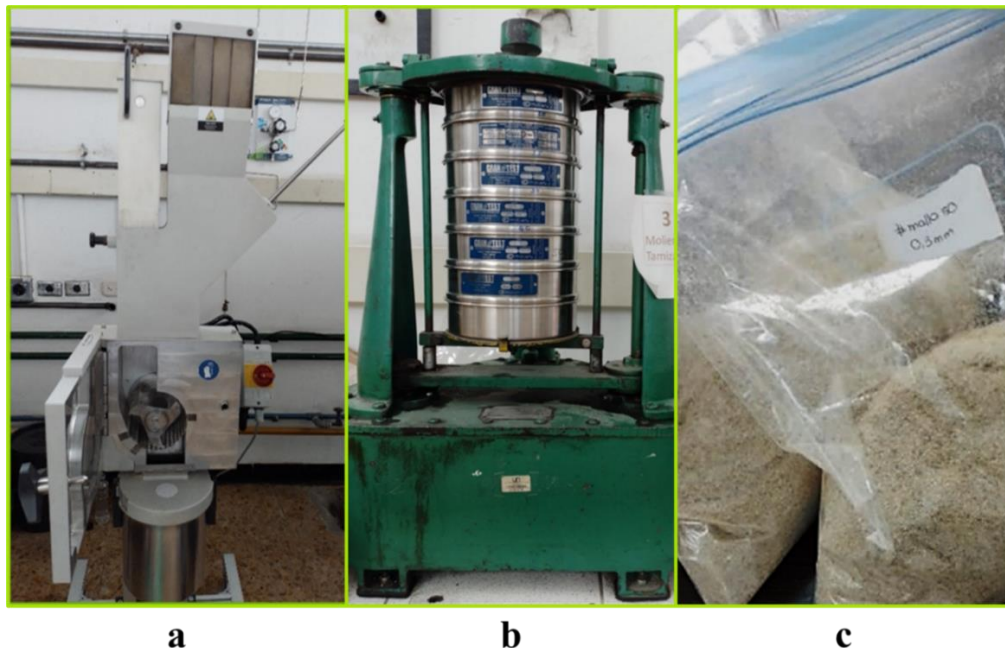
La biomasa seleccionada para realizar esta investigación fue el bagazo de caña de azúcar panelera, 4 Kg de esta materia prima fueron donados por un productor asociado a la Federación Nacional de productores de panela (Fedepanela). El muestreo se realizó en una finca del municipio de la Peña, Cundinamarca, en la provincia del Gualivá, ubicada a 140 km al noroeste de Bogotá. La biomasa

fue colectada quince días después de la molienda; el muestreo se hizo a treinta centímetros de profundidad y en diferentes puntos de la pila de bagazo; en la figura 3-1 en el literal a) se muestra el cultivo de la caña panelera. Mientras que en el literal b) se observa la pila de bagazo de donde se hizo el muestreo y en el c) una fracción de la muestra de biomasa lignocelulósica colectada. La muestra fue transportada y almacenada en una bolsa plástica hermética, hasta el pretratamiento primario.

3.2.1.2 Pretratamiento primario del bagazo de la caña de azúcar panelera.

El pretratamiento primario de la biomasa se realizó de acuerdo con el reporte técnico NREL/TP-510-42620 del 2008, “Preparación de muestras para análisis composicional”. Esta norma técnica describe la forma de convertir la muestra de biomasa en un material adecuado para realizar análisis y procesos reproducibles. El pretratamiento que se le aplicó a esta biomasa fueron la molienda y el tamizado, con el fin de tener las muestras en tamaños de partículas uniformes y en cantidades representativas de las mismas.

Figura 3-2: Equipos usados y producto del pretratamiento primario de la biomasa: molino a), tamizadora b) almacenamiento de la muestra c).



Fuente: Autor, 2024

Tal como se observa en la figura 3-2 literal a), el proceso de molienda se llevó a cabo en un molino de corte SM100 con una criba de 1mm de diámetro, este molino tiene un rotor de corte paralelo que

pasan cerca del anillo de tamizado, de este modo las partículas se trituran por colisión del disco de corte giratorio, las fuerzas de cizallamiento y la fricción que ejerce el anillo de cribado y las cuchillas del rotor sobre las partículas. Seguido de la molienda se llevó a cabo el tamizado con tamices que cumplen las especificaciones ASTM E-11, en el literal b) de la figura 3-2 se muestra el equipo que se empleó para tamizar la muestra. En la tabla 3-1, se describen las características de los tamices empleados, los tamices fueron seleccionados de acuerdo con la disponibilidad de los equipos y a lo reportado en otras investigaciones en la tabla 2-2, de la sección 2.3 del capítulo 2 de este documento. Después del proceso de molienda y tamizado, en el literal c) se muestra como fueron almacenadas las muestras, en bolsas de polietileno sellables, estas fueron conservadas a temperatura ambiente y en un entorno seco hasta el momento de su uso.

Tabla 3-1: Descripción de los tamaños de tamices utilizados

Malla	Apertura (mm)	Apertura en (μm)
30	0.6	600
40	0.425	425
50	0.3	300
70	0.212	212
100	0.15	150
140	0.106	106

3.2.1.3 Técnicas de caracterización de la biomasa

En este apartado se relacionan los procedimientos y técnicas usadas para la caracterización del bagazo de la caña panelera, estos se realizaron a través de: el análisis proximal, análisis elemental y análisis estructural.

❖ **Análisis Proximal**

El análisis proximal comprende la determinación del contenido de humedad, cenizas, materia volátil y carbono fijo. En la tabla 3-2 se relacionan las normas técnicas utilizadas para la determinación de cada una de las propiedades a evaluar en este análisis.

Tabla 3-2: Normas técnicas del análisis proximal

Propiedad	Norma	Título
Humedad	NREL/TP-510-42621, marzo 2008	Determinación de sólidos totales en biomasa y sólidos totales disueltos en muestras líquidas de proceso
Cenizas	NREL/TP-510-42622, enero 2008	Determinación de la ceniza en la biomasa
Materia volátil	ASTM E872-82, 2019	Método de ensayo normalizado para la materia volátil en el análisis de partículas de combustibles de madera
Carbono fijo	Se calculó por la diferencia de la determinación de las propiedades descritas anteriormente	

- Determinación de humedad:** el contenido de humedad se determinó siguiendo la norma técnica mencionada en la tabla 3-2. Este proceso se realizó en una mufla multipropósito terrígeno de referencia MM10 de 10.6 L de capacidad. El principio básico de este procedimiento consistió en someter a la biomasa a una temperatura de 105 °C hasta peso constante, este análisis se realizó por triplicado y se calculó con la ecuación 3-1.

$$H = 100 - \left(\frac{(m_{cs} + m_s - m_{cs})}{m_{mi}} * 100 \right) \quad (3-1)$$

Donde,

H = Contenido de humedad, %

m_{cs} = Masa del crisol seco, g

m_{ms} = Masa de la muestra seca, g

m_{mi} = Masa de la muestra de inicial, g

- Determinación de cenizas:** para determinar el contenido de cenizas se usó el mismo equipo que en la determinación de humedad y siguiendo la respectiva norma técnica tabla 3-2, en este procedimiento se llevó la biomasa a una temperatura de 575 °C con el fin de medir el contenido mineral, y otros compuestos inorgánicos presentes en la biomasa, por lo cual en la ecuación (3-2) se expresa el porcentaje de material inorgánico presente en la biomasa.

$$C = \frac{m_{cc} - m_{cs}}{m_{mibs}} * 100 \quad (3-2)$$

$(m_{mibs} = \frac{m_{mi} * \%ST}{100})$

Donde,

ST = Sólidos totales (100-H), %

C = Contenido de cenizas, %

m_{cc} = Masa de cenizas + crisol, g

m_{cs} = Masa del crisol seco, g

m_{mibs} = Masa de la muestra inicial en base seca, g

- **Determinación de materia volátil:** el contenido de material volátil se determinó con la ecuación (3-3), en este procedimiento la muestra de biomasa se colocó en un crisol de cromo níquel con tapa en una mufla a temperatura de 950 °C por 7 min, tal como se describe en la norma técnica tabla 3-2.

$$MV = A - H$$

$$(m_{mp} = 100 * \frac{(m_{mi} - m_{mf})}{(m_{mi} - m_{ct})} = A) \quad (3-3)$$

Donde,

MV = Contenido de material volátil, %

A = Masa de la muestra perdida, %

m_{mp} = Masa de la muestra perdida, %

m_{mf} = Masa de la muestra final, g

m_{ct} = Masa del crisol con tapa, g

- **Determinación en carbono fijo:** el contenido de carbono fijo se halló a partir de la diferencia de la sumatoria de humedad, cenizas y materia volátil sobre el 100% como se muestra en la ecuación (3-4).

$$CF = 100 - (H + C + MV) \quad (3-4)$$

❖ Análisis Elemental

Con base en la norma técnica ASTM-D5373, a la materia prima se le realizó el análisis elemental, el objetivo de este análisis es conocer el porcentaje de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno elemental; este último se determinó por la diferencia en su composición elemental, tal como se explica en la norma ASTM D3173. El fundamento

principal en este proceso es realizar una combustión de la materia prima bajo condiciones controladas.

Figura 3-3: Preparación y equipo de análisis elemental



Fuente: adaptado de [75]

De forma más detallada, el primer paso del proceso es el pesaje de la muestra en una cápsula de estaño, esta se colocó en el equipo Thermo Flash 2000 CHNS-O figura 3-3; cuando el reactor del equipo llegó a 950 °C de temperatura, la muestra entró en contacto con el oxígeno, generando una reacción de combustión espontánea, esta produjo una mezcla de gases (N_2 , CO_2 , H_2O , SO_2). La mezcla de gases fue transportada por un gas inerte (He) al reactor donde se realizó la oxidación completa de los gases, de esta manera se obtuvo nitrógeno elemental, dióxido de carbono, vapor de agua y dióxido de azufre. Esta nueva mezcla de gases pasó a través de un filtro de adsorción que detiene el agua, dejando pasar solo los gases que eluyen a la columna cromatográfica, en la columna fueron separados en cada uno de los elementos, al salir de la columna los gases son dirigidos al detector de conductividad térmica, el detector generó señales eléctricas que fueron procesados a través del software Eager experience; para así finalmente, conocer los porcentajes de: nitrógeno, carbono, azufre e hidrógeno contenidos en la muestra.

❖ Análisis Estructural

El análisis estructural se realizó en el (Laboratorio de Nutrición de la Facultad de Medicina Veterinaria y Zootecnia de la Universidad Nacional de Colombia – Sede Bogotá). Este análisis permitió determinar el contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina presentes en el bagazo de la caña panelera. Este análisis es importante porque permite tener un acercamiento a los posibles mecanismos de reacción que se pueden llevar a cabo en el sistema de reacción hidrotermal. Los

métodos y normas reportados para la determinación de estos componentes se muestran en la tabla 3-3.

Tabla 3-3: Métodos y normas para determinar la composición estructural de la biomasa.

Biopolímero	Norma	Título
Celulosa	FNA-AOAC 973.18	Métodos oficiales de análisis, fibra de detergente ácido
Hemicelulosa	FND-AOAC 200.04	Métodos oficiales de análisis, fibra de detergente neutro
Lignina	Lignina-AOAC 973.18	Métodos oficiales de análisis, lignina

Determinación de Celulosa: de acuerdo con el método estandarizado y relacionado en la tabla 3-3, la determinación de celulosa se realizó a partir del método de “determinación de la Fibra en Detergente Ácido por sus siglas en inglés (FDA)” con las ecuaciones (3-5) y (3-6) respectivamente. Este proceso inició tomando 1 g de la muestra seca, se adicionó 100 ml de solución de detergente ácido, posteriormente se puso en un reflujo lento y uniforme por aproximadamente 1 h, seguidamente se filtró en crisol de vidrio al vacío, se registró el peso inicial del sólido filtrado, seguido, se lavó con agua a 100 °C, se repitió el lavado con agua, después con acetona hasta que se eliminó el color, se filtró una vez más; se secó hasta peso constante y se registró el peso final.

$$\%FDA = 100 \times \left(\frac{(W_f - W_i)}{S} \right) \tag{3-5}$$

$$\left(S = \frac{(g_{muestra} - g_{muestra húmeda})}{g_{muestra seca}} \right)$$

$$\%Celulosa = \%FDA - Lignina \tag{3-6}$$

Determinación de Hemicelulosa: para calcular el porcentaje de hemicelulosa en la muestra se siguió el protocolo reportado en la tabla 3-3 y usaron las ecuaciones (3-7) y (3-8) respectivamente. Este proceso inició tomando 1 g de la muestra seca, a la cual se le añadieron 100 ml de solución de detergente neutro y 2 ml de solución de amilasa; esto se colocó en reflujo suave y uniforme por aproximadamente 1 h. Posteriormente, se filtró al vacío en un crisol de vidrio, se pesó el sólido filtrado y se lavó con agua a 100 °C, se repitió lavado con agua, después se lavó con acetona, se filtró

nuevamente, se secó hasta peso constante y registró ese peso, para determinar el porcentaje de la Fibra de Detergente Neutro, por sus siglas en inglés (FDN).

$$\%FDN = 100 \times \left(\frac{(W_f - W_i)}{S} \right) \quad (3-7)$$

$$\left(S = \frac{(g_{muestra} - g_{muestra\ húmeda})}{g_{muestra\ seca}} \right)$$

$$\%Hemicelulosa = \%FDN - Lignina \quad (3-8)$$

Determinación de Lignina: para determinar lignina se puso la muestra en un crisol, al cual se le adicionó 1 g de asbesto, el crisol se colocó en un vaso de precipitados de 50 ml, se adicionó en el crisol a la mitad con ácido sulfúrico al 72%, se agitó para evitar grumos y mantener la temperatura a 23 °C. Después de 3 h se filtró al vacío, se lavó con agua caliente hasta pH neutro, se secó a 100 °C, se dejó enfriar en un desecador y se pesó (W_1). Posteriormente se llevó el crisol a 500 °C por 2 h y después a 100 °C por 1 h, se pesó (W_2). Se repitió el proceso con un blanco de asbesto, finalmente, se determinó el porcentaje de lignina con la ecuación (3-10).

$$\%Lignina = 100 \times \frac{(W_1 - W_2 - W_{blanco})}{S} \quad (3-10)$$

3.2.2 Etapa 2: Tratamiento hidrotermal aplicado a la biomasa

La conversión de la biomasa lignocelulósica (bagazo de caña panelera), se realizó a través del proceso de tratamiento de carbonización hidrotermal.

3.2.2.1 Ensayos preliminares.

Inicialmente se hicieron unos ensayos preliminares con el fin de hacer pruebas del sistema de reacción mediante el tratamiento de carbonización hidrotermal, estas pruebas se realizaron en los regímenes de temperatura de 180 a 260 °C, los otros parámetros de reacción se describen en la tabla 3-4.

A partir de los resultados obtenidos en los ensayos preliminares, se seleccionaron los valores de las condiciones de operación a evaluar durante el desarrollo experimental. La primera variable es la

temperatura, para este parámetro se tomaron dos niveles (220 y 260°C), estos niveles se determinaron conforme a los resultados obtenidos de los ensayos preliminares, lo cual fue descrito en la sección 4.2 del capítulo 4 del presente documento. Así mismo, según lo reportado en la literatura se ha determinado que en 220 °C hay una mayor conversión de la biomasa lignocelulósica en productos químicos disueltos en la fase acuosa, mientras que a 260 °C se han tenido mejores productos sólidos, es decir con una mayor concentración de carbono y materiales con mayores porosidades en su área superficial [5].

Tabla 3-4: Parámetros de ensayos preliminares del sistema de reacción hidrotermal

Parámetro	Unidad
Temperatura	180 a 260 °C
Presión	Autogenerada
Tamaño de partícula	212 (µm)
Relación B:A	1:10, 1:6, 3:7 y 1:50
Tiempo residencia	1 h

En cuanto a la relación B:A, este parámetro permite considerar cuál es la proporción biomasa agua más eficiente para alcanzar una mayor conversión del material lignocelulósico; de acuerdo con lo reportado por [76], afirma que para algunas biomásas se logra una conversión completa cuando se adiciona más de un 300% de agua, con respecto a la biomasa. Por otra parte, es importante resaltar que, debido a la morfología el bagazo es considerado como un material fibroso, debido a los espacios intersticiales de la estructura fibrovascular, esta estructura favorece a que esta materia prima tenga una mayor capacidad para absorber y retener el agua, con respecto a otras biomásas como la cereza del café y la vaina de la arveja, biomásas también trabajadas en tratamientos HTC dentro del grupo de investigación. Por esta razón, para esta biomasa puede ser necesario usar una mayor cantidad de agua con respecto a otras biomásas, ya que tener una mayor cantidad del medio de reacción puede favorecer los fenómenos de transferencia de masa por difusión y de calor por conducción, a partir de tener un medio de reacción más homogéneo [65], [69], [77].

Teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente, los niveles seleccionados para evaluar este parámetro fueron: 1:10 en donde se pesaron aproximadamente 10 g de biomasa seca por 100 g de agua y 1:50, para esta relación se pesaron alrededor de 5 g de biomasa en base seca por 250 de agua; la cantidad de agua se midió con base al porcentaje de humedad de la biomasa, más la cantidad de agua adicional. Es importante mencionar, que se realizaron otras relaciones B:A (1:6 y 3:7), pero

dadas las características físicas del bagazo y su capacidad para absorber agua, no fue viable usar esas relaciones de menor proporción, ya que el bajo contenido de agua en el sistema de reacción generaba que la biomasa se quemaba antes de alcanzar la temperatura de reacción, siendo este un inconveniente en el mantenimiento de los reactores y obtención de los productos deseados, por estas razones se descartan otras relaciones biomasa:agua descritas en la literatura tabla 2-2.

Así mismo, el tamaño de partícula se evaluó con el fin de observar la variación de los rendimientos y características de los productos. Los tamaños de partícula se seleccionaron de acuerdo con los tamices y tamaños de partícula reportados en la literatura tabla 2-2, sección 2.3, del capítulo 2. Así mismo, también se tuvo en consideración la disponibilidad de los equipos del laboratorio. Los tamaños de apertura de malla de los tamices usados fueron: uno pequeño 106 μm , mediano 212 μm y grande 600 μm ; [78], [79]. De esta manera, en la tabla 3-5 se muestran los parámetros de operación seleccionados.

Tabla 3-5: Variables del sistema de reacción de HTC

Variables	
Tiempo	1 h
Presión	(220 y 1,1 MPa
autogenerada	260 °C) 4,1 MPa
Temperatura	220 °C
	260 °C
Relación biomasa:	1:10
agua	1:50
	106 μm
Tamaño de partícula	212 μm
	600 μm

3.2.2.2 Diseño experimental.

Para la construcción del diseño experimental, se realizó a través de la aplicación Experimental Design Online desarrollada por Scandinavian Institute of Business Analytics SCANBA; de uso gratuito. Con el diseño de experimentos se buscó evaluar el rendimiento de los productos obtenidos a partir de la conversión del bagazo de la caña panelera en un sistema de carbonización hidrotermal en condiciones subcríticas, Los parámetros experimentales elegidos para evaluar los productos generados son: la relación B:A y el tamaño de partícula.

Las tres variables fueron: temperatura, relación B:A, tamaño de partícula, la temperatura con dos niveles 200 y 260 °C, la relación B:A con dos niveles 1:10 y 1:50; y el tamaño de partícula a tres niveles 106, 212 y 600 µm. El diseño experimental seleccionado fue el método ortogonal Taguchi, ya que este diseño muestra todas las combinaciones posibles entre los factores experimentales y los niveles a evaluar. Al seleccionar los factores y los niveles en la aplicación se generaron 12 experimentos como se puede observar en la tabla 3-6.

En la tabla 3-5 se describen todas las variables del sistema de reacción, los parámetros que se mantuvieron constantes durante las reacciones fueron: presión autogenerada (variable dependiente), el tiempo de residencia, este fue de 1 h y no se usaron catalizadores, ni ningún otro solvente.

Tabla 3-6: Diseño experimental evaluación de parámetro relación B:A

# experimento	Temperatura (°C)	Relación B:A	Tamaño de partícula (µm)
1	220	1:10	106
2	260	1:10	106
3	220	1:50	106
4	260	1:50	106
5	220	1:10	212
6	260	1:10	212
7	220	1:50	212
8	260	1:50	212
9	220	1:10	600
10	260	1:10	600
11	220	1:50	600
12	260	1:50	600

3.2.2.3 Equipo de reacción.

El proceso de carbonización hidrotermal se llevó a cabo en un reactor de alta presión de síntesis hidrotermal de acero inoxidable autoclave, como se detalla en la figura 3-4, el reactor usado tiene una capacidad de 500 ml, de los cuales por seguridad y recomendaciones del fabricante solo se puede usar el 60% de su capacidad. Para controlar la temperatura de reacción el equipo cuenta con: un dispositivo de calentamiento (numeral 7 de la figura 3-4), un sistema de serpentín interno que permite

la circulación de un fluido para disminuir la temperatura de reacción, (5); y un controlador para monitorear la temperatura, (8).

Figura 3-4: Reactor de alta presión de síntesis hidrotermal de acero inoxidable autoclave



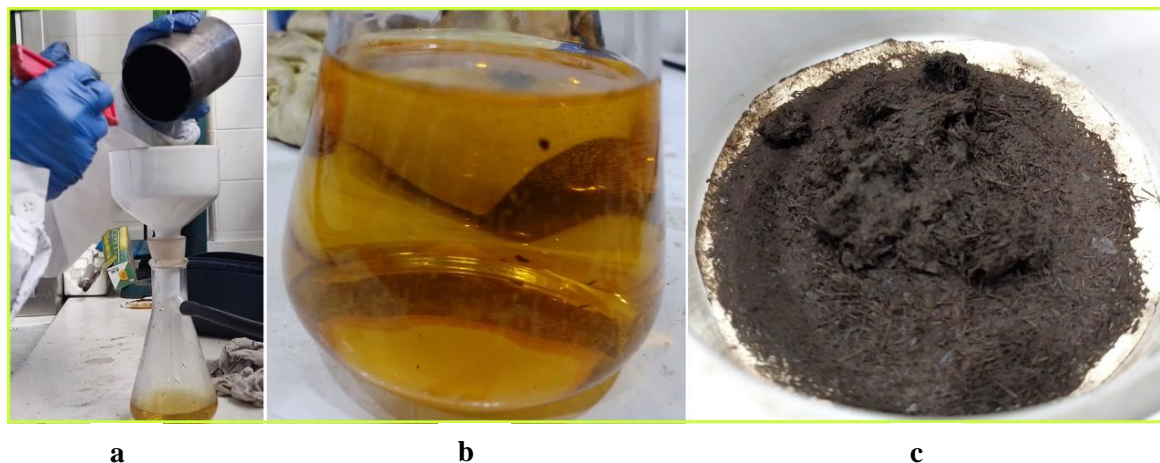
Fuente: Imagen adaptada del manual de los reactores.

En cuanto al funcionamiento general del reactor, este equipo cuenta con: el cuerpo del reactor (6), en este se introduce la camisa de reacción (9) en la cual previamente se pesa la biomasa y el agua de acuerdo con las especificaciones descritas para cada experimento tabla 3-4; esta camisa de reacción es hecha en acero inoxidable y cuenta con ocho espárragos que encajan en la tapa del reactor (3), se debe verificar que la tapa ajuste perfectamente y poner las tuercas, con el fin de generar un cierre hermético. Cuando el reactor ya está listo se debe poner el dispositivo o camisa de calentamiento (7), como se observa en la imagen de la izquierda de la figura 3-4. Posteriormente con el controlador (8) se programa la temperatura de calentamiento, una vez alcanzada la temperatura se contabiliza el tiempo de residencia. Completado el tiempo se pasa agua por el serpentín para disminuir la temperatura y de esta manera poder abrir el reactor.

3.2.2.4 Separación de las fases obtenidas.

Después de la reacción hidrotermal se produjeron tres fases, una acuosa, otra sólida y una gaseosa. La fase gaseosa no fue cuantificada, pero se estimó a partir de las diferencias de masa. En cuanto a las otras dos fases estas fueron separadas por medio de la filtración al vacío, tal como se observa en la figura 3-5, literal a) el producto líquido literal b), este se almacena en tubos falcon en el congelador hasta el análisis y el material sólido literal c), este se seca en horno a 105 °C hasta peso constante, luego se almacena en bolsas de polietileno sellables, a temperatura ambiente y en lugar seco hasta hacer el análisis.

Figura 3-5: Filtración al vacío de los productos obtenidos.



Fuente: Autor, 2024

3.2.2.5 Seguimiento a la conversión de la biomasa.

Fase acuosa

- **Medición de pH y conductividad eléctrica:** a los extractos acuosos se le hizo medición de pH y conductividad con el objetivo de hacer seguimiento a la formación de compuestos ácidos característicos en la descomposición de la biomasa lignocelulósica. Los equipos para medir estas propiedades fueron un medidor de pH y de conductividad Hanna Instruments referencia HI-HI5522.

Fase sólida

- **Análisis por espectroscopía infrarroja:** este análisis se realizó en espectroscopía infrarroja método de análisis ATR, equipo Nicolet iS10 Spectrometer Thermo Fisher Scientific. Este

análisis se realizó con el objetivo de estudiar y hacer seguimiento a la ruptura de los enlaces químicos característicos en el bagazo de caña panelera.

3.2.3 Etapa 3: Productos del tratamiento hidrotermal aplicado a la biomasa.

Los siguientes procesos se realizaron para evaluar los productos obtenidos en cada una de las fases generadas en el tratamiento hidrotermal.

3.2.3.1 Productos obtenidos en la fase acuosa.

Para evaluar la fase acuosa se analiza esta fracción por cromatografía líquida HPLC para identificar los compuestos presentes.

- **HPLC-IR**

Figura 3-6: Equipo HPLC



Fuente: Autor, 2024

Los productos acuosos fueron analizados por Cromatografía Líquida de Alta Resolución (por sus siglas en inglés HPLC), en un equipo Hitachi LaChrom Elite® HPLC System by Hitachi High Technologies America, Inc., figura 3-6.

Características del método cromatográfico aplicado a los productos acuosos: Fase estacionaria: Shodex, Sugar SH1821 8,0 x 300 mm, Tamaño de partícula: 6 µm; Fase móvil: Solución de ácido

sulfúrico 0.005M, un flujo de 0,5 ml/min; temperatura de la columna: 60°C, Volumen de inyección 20 µL; tiempo de ejecución del método 60 min y sistema de detección: detector Hitachi IR L-2490.

Acondicionamiento del HPLC: inicialmente antes de cada corrida se realizó una purga al sistema antes de poner la columna. El paso siguiente fue poner la columna, verificar que no hubiese fugas, de esta manera, se fue acondicionando el sistema a través del incremento gradual del flujo y la temperatura del horno; por lo cual el flujo se incrementó de 0,1, iniciando con un flujo 0,1 ml/min hasta llegar a 0,5 ml/min. La temperatura inicial del horno fue de 20 °C y se llevó hasta los 60 °C, haciendo incrementos de a 10 °C. Es importante mencionar que a 40 °C se hizo la purga del detector. Una vez estabilizado el equipo se iniciaron las corridas cromatográficas.

Preparación de las muestras: para garantizar la vida útil de la columna, las muestras iguales o inferiores a un pH:3 se diluyeron. Posteriormente, se filtraron las muestras con filtros de jeringa para HPLC de tamaño de poro de 0,22 µm marca Whatman. De esta manera, las muestras filtradas se envasaron en viales de vidrio de 1 µL con tapa de rosca y septas, como se observa en la figura 3-7.

Figura 3-7: Preparación de muestras acuosas.



Fuente: Autor, 2024

Preparación de patrones: se prepararon patrones de glucosa, xilosa, ácido fórmico, ácido levulínico, HMF y furfural a una concentración de 1g/L, con el objetivo de determinar los tiempos de retención, estos se relacionan en Anexo E: tabla E5-9 y figura E5-4, correspondiente al cromatograma. Posteriormente se prepararon los patrones en una solución madre multicomponente con una concentración de 10g/L en un balón de 100 ml, para hacer las curvas de calibración. Se prepararon diluciones para cinco puntos (0,1; 2,6; 5,1; 7,6 y 10 g/L)

- **Rendimiento de fracción acuosa:**

En la ecuación 3-11 se describen los valores que se emplearon para calcular el porcentaje en peso de los rendimientos (wt%), a partir de la masa de los productos generados en la fase acuosa.

Rendimiento del

$$\text{productos acuoso (wt\%)} = \left(\frac{\text{masa de la fase acuoso}}{\text{masa de biomasa en base seca}} \right) \times 100 \quad (3-11)$$

3.2.3.2 Productos obtenidos en la fase sólida.

Para evaluar los sólidos obtenidos se caracterizan por medio del análisis elemental y la microscopía electrónica de barrido (por sus siglas en inglés SEM)

- **Porcentaje de fracción sólida:**

La ecuación 3-11 describe el porcentaje de conversión del producto sólido obtenido a partir de la biomasa

$$\text{Porcentaje de conversión de productos sólido en base seca (wt\%)} = \left(\frac{\text{masa de biomasa seca} - \text{masa del producto sólido}}{\text{masa de biomasa seca}} \right) \times 100 \quad (3-12)$$

- **Microscopía Electrónica de Barrido, por sus siglas en inglés (SEM) con Espectroscopía de dispersión de energía con detector de rayos x por sus siglas en inglés (EDX)**

Para caracterizar los hidrocarbones se evaluó la morfología por medio de un microscopio electrónico de barrido, Bruker Nano GmbH Berlin, Germany VEGA 3 TESCAN Easy Probe. Este análisis se realizó en el Departamento de Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Colombia. Este equipo cuenta con: un cañón de electrones de cátodo de tungsteno, una cámara en la cual se ponen las muestras, también cuenta con un detector XFlash 410 que genera las señales por la interacción entre los electrones y la muestra en un medio de alto vacío. Para la toma de las imágenes los parámetros usados fueron: voltaje de aceleración 25 y 30 kV, distancia entre el objetivo y el lente 15 mm, con una MAG: entre 100 y 300x.

Con este equipo también se determinó la composición elemental de los hidrocarbones mediante la técnica espectroscopía de dispersión de energía, con detector de rayos x (EDX) la cual se acopla a los microscopios electrónicos de transmisión. La respuesta de este análisis es un espectro, este se genera a partir de la irradiación de la muestra con un haz de electrones y una radiación electromagnética de rayos x; de esta manera, los fotones emitidos por la composición elemental de la muestra en un periodo de tiempo son identificados y cuantificados.

4. Capítulo 4. Resultados y discusión

La importancia de evaluar los efectos de los parámetros relación biomasa:agua y tamaño de partícula con respecto a temperaturas dadas en la conversión del bagazo de la caña panelera, está en, identificar y describir las condiciones que generen mayor rendimiento en la formación de productos de valor agregado que se pueden obtener en el proceso de carbonización hidrotermal. De esta manera, en el capítulo 4 se relacionan los datos obtenidos experimentalmente en el laboratorio, se discuten sobre los resultados de la caracterización de la biomasa, el seguimiento del proceso HTC y la evaluación de los productos generados. Finalmente, se comparan los resultados obtenidos para determinar los parámetros óptimos encontrados para cada variable.

4.1 Etapa 1: pretratamiento y caracterización de la biomasa

4.1.1 Pretratamiento primario

El tallo es el órgano de mayor importancia en la planta de la caña de azúcar, es allí en donde se almacenan los carbohidratos, por esta razón en el procesamiento de esta materia prima, el bagazo de la caña es uno de los residuos de mayor importancia debido a los grandes volúmenes generados y al aprovechamiento que se puede dar dadas sus características y composición. Por la naturaleza heterogénea y fibrosa del bagazo de la caña panelera fue indispensable realizar la molienda, ya que la ruptura de la pared celular genera una mayor área de superficie de reacción del material lignocelulósico y un mejor flujo de suspensión de la biomasa particulada. Como se observa en la figura 4-1, el bagazo de la caña panelera es un material polidisperso que está conformado por una estructura medular, fibrovascular y una corteza de tipo leñoso, haciendo que morfológicamente este material particulado tenga diferentes dimensiones de área (longitud y ancho). Como se puede apreciar en la figura 4-1, en esta figura las partículas de mayor longitud corresponden principalmente al material fibrovascular y a la corteza, mientras que en las partículas más finas hay una mayor

proporción de estructura medular, por esta razón se realizó el pretratamiento primario, mecánico [80].

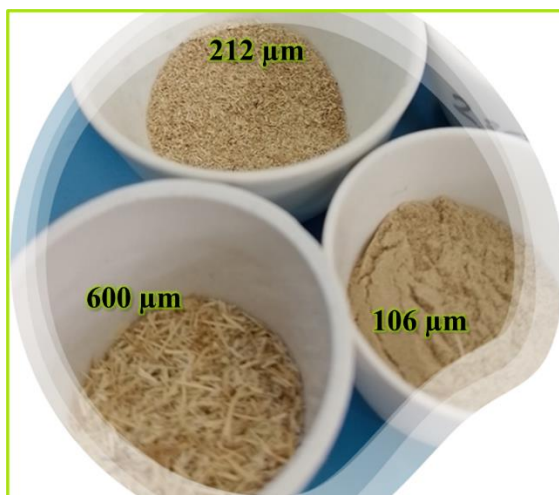
Figura 4-1: Apariencia del material polidisperso, bagazo de caña panelera



Fuente: Autor, 2024

De esta manera el proceso de molienda y tamizado permiten tener una muestra más homogénea y representativa para poder evaluar el efecto del tamaño de partícula en el sistema de reacción hidrotermal aplicado al bagazo de la caña panelera. En la figura 4-2 se observan las muestras seleccionadas para el desarrollo de la experimentación, los tamaños de las partículas de la biomasa fueron, todos aquellos tamaños y dimensiones menores o iguales a las aperturas de malla 106, 212 y 600 μm de los tamices empleados.

Figura 4-2: Tamaños de partícula del diseño experimental.



Fuente: Autor, 2024

4.1.2 Caracterización de la biomasa

4.1.2.1 Análisis proximal

El análisis proximal se realizó por triplicado en la tabla A5-1, A5-2 y A5-3 del Anexo A se relacionan los datos reportados en la determinación de porcentajes de humedad, cenizas y materia volátil respectivamente. En la tabla 4-1 se encuentran los resultados del análisis proximal del bagazo de la caña panelera y datos de otras biomásas reportadas en la literatura. El porcentaje de humedad hace referencia al contenido de agua presente en la biomasa. El bagazo de la caña panelera tiene 7,91% de humedad, el valor obtenido es comparablemente cercano a lo reportado para otra muestra de bagazo de caña de azúcar; mientras que, al compararlo con otros valores reportados en otras biomásas, esta puede tener un porcentaje humedad mayor. Esto es una ventaja porque el contenido de humedad representa un ahorro energético durante el pretratamiento primario, evitando el secado previo al proceso de conversión de la biomasa. Además, reduce la cantidad de agua necesaria para llevar a cabo el sistema de reacción hidrotérmal.

Tabla 4-1: Resultados del análisis proximal de la muestra de la biomasa comparada con otras biomásas.

Ref.	Biomasa	% Humedad	% Cenizas	% Materia volátil	% Carbono fijo
-	Muestra de bagazo de caña panelera	7,91	1,55	80,93	9,60
[81]	Bagazo de caña de azúcar	4,40	4,18	87,76	7,70
[82]	Rastrojo de caña	0,90	9,60	77,25	13,31
[83]	Bagazo de caña de azúcar	7,32	4,76	83,00	12,9
[84]	Pasto <i>pennisetum</i>	8,17	10,73	73,44	15,83
[82]	Paja de arroz	0,89	20,89	61,80	16,44
[82]	Bambú	1,03	4,64	80,20	14,13

El porcentaje de cenizas representa el contenido de minerales y compuestos inorgánicos no combustibles. Por lo tanto, posteriormente al proceso de combustión el bagazo de la caña panelera contiene 1,55% de compuestos inorgánicos y minerales. Al compararlo con una muestra diferente de bagazo de caña y otras biomásas se observa que esta materia prima tiene un bajo contenido de cenizas. El bajo porcentaje de cenizas en una biomasa lignocelulósica se considera como una materia

prima favorable para realizar procesos de conversión térmica como: la pirólisis, combustión y gasificación; debido a que se producirá una menor formación de residuos sólidos inorgánicos con respecto a materias primas que tienen un alto porcentaje de cenizas. Así mismo, una menor formación de residuos sólidos inorgánicos se considera una ventaja porque disminuye el impacto ambiental negativo asociado con la generación de residuos y también puede contribuir a la formación de biocombustibles más eficientes y sostenibles [82].

El porcentaje de materia volátil indica la cantidad de productos gaseosos condensables y no condensables que son liberados cuando se calienta la muestra. De esta forma en la tabla 4-1 se indica que el porcentaje de materia volátil del bagazo de la caña panelera es de 80,93%, este valor se encuentra dentro del promedio de los datos reportados en otras investigaciones. Es así como el alto contenido de la materia volátil genera una combustión rápida, descomponiendo la biomasa en una amplia variedad de productos gaseosos, líquidos y sólidos combustibles [85]. Por otra parte, el carbono fijo indica el porcentaje de carbono sólido que permanece después del proceso de combustión de la biomasa. Este tipo de carbono lo conforma el carbono elemental de la biomasa y otros compuestos carbonosos producto de la degradación de la materia volátil. Es decir, que el porcentaje de carbono fijo es una cantidad variable, ya que esta depende de la tasa de calentamiento y los productos de formación de la materia volátil.

Sin embargo, al medir el porcentaje de materia volátil en condiciones estandarizadas, la formación del carbono fijo es un parámetro que proporciona información sobre la reacción de combustión de la biomasa de estudio. Tal como se observa en la tabla 4-1, el bagazo de la caña panelera es una de las biomásas con menor porcentaje de carbono fijo 9,60%, esto indica que esta materia prima produce una menor cantidad de producto sólido con respecto a lo reportado para otras biomásas.

4.1.2.2 Análisis elemental

El reporte del análisis elemental realizado a la biomasa y las curvas de calibración se encuentran en el apartado Anexos B, figuras B5-1 y B5-2 respectivamente. En la tabla 4-2 se relacionan los valores de la composición elemental del bagazo de la caña panelera, estos son: 45,22% Carbono, 5,94% Hidrógeno, 0,29% Nitrógeno, 48,56% Oxígeno y con un contenido de azufre no detectable. Al compararlo con otras biomásas se observó que la composición elemental para esta biomasa se encuentra entre el rango promedio de otras biomásas residuales lignocelulósicas. Con respecto a la composición, el bajo contenido de nitrógeno y de azufre en el bagazo hacen de esta una biomasa

propicia para ser utilizada en procesos de conversión termoquímicos como el hidrotermal, ya que el bajo contenido de estos dos elementos reduce la formación de los gases de efecto invernadero y otros gases contaminantes como los óxidos de nitrógeno y azufre [86].

Tabla 4-2: Análisis elemental de la muestra de la biomasa comparada con otras biomásas.

Ref.	Biomasa	% C	% H	% N	% O	% S
-	Muestra de bagazo de caña panelera	45,22	5,94	0,29	48,56	-
[87]	Bagazo de caña	44,80	5,94	0,10	48,89	0,27
[81]	Bagazo de caña de azúcar	46,20	5,90	0,21	47,50	-
[88]	Bagazo de caña	49,20	6,50	0,18	47,40	-
[82]	Cáscara de arroz	40,82	5,25	0,38	53,38	0,17
[80]	Bagazo de caña	44,20	5,80	0,20	49,70	-
[82]	Bambú	45,02	5,91	0,30	48,58	0,19

4.1.2.3 Análisis estructural

El reporte del análisis estructural se encuentra en el Anexo C, figura C5-3, allí se encuentran los datos con los que se calculó la composición estructural del bagazo de la caña panelera. De esta manera en la tabla 4-3 se reportaron los porcentajes de la composición estructural de la biomasa. El porcentaje de celulosa en base húmeda fue de 38,50%, mientras que en base seca fue de 41,90%, a partir de estos resultados se puede comprobar que el contenido de celulosa para esta biomasa se encuentra dentro del promedio del porcentaje de celulosa reportado para otras muestras de bagazo y otras biomásas en base seca. Así mismo ocurrió con la cantidad de hemicelulosa, esta fue de 22,90% en base húmeda y 25,00% en base seca, encontrándose dentro del promedio reportado para otras muestras de bagazo de caña y otras biomásas en base seca. En cuanto al porcentaje de lignina que tiene esta materia prima en base húmeda fue de 8,10% y en base seca 8,90%, comprobando que esta biomasa presenta un menor contenido de lignina con respecto a la mayoría de las biomásas con las cuales se está comparando.

En consecuencia, se puede inferir que el bagazo de la caña panelera es una materia prima apta para ser utilizada en el proceso de HTC, debido a que el contenido de celulosa y de hemicelulosa representan el mayor porcentaje en la composición estructural de la biomasa, y esto es favorable porque a partir de estos biopolímeros se pueden obtener productos químicos de valor agregado. Teniendo en cuenta que dependiendo de las condiciones de operación del sistema HTC se pueden llevar a cabo diferentes mecanismos de reacción que lleven a la formación de diversos productos como pueden ser oligosacáridos, azúcares fermentables, los cuales, a su vez, pueden ser precursores en otros mecanismos de reacción para producir compuestos químicos con amplia aplicabilidad como lo son: los ácidos orgánicos y los derivados de furfural.

Con respecto a los otros componentes estructurales de esta biomasa y haciendo la comparación del porcentaje de lignina en otras muestras referenciadas en la tabla 4-3, se puede observar que esta materia prima tiene un bajo contenido de lignina, lo cual representa una gran ventaja en el rendimiento de los productos obtenidos a partir de la celulosa y hemicelulosa. Se sabe que la lignina es más resistente a la descomposición térmica, sin embargo, al ser el componente estructural de menor proporción se disminuye el efecto de esta barrera en el proceso de conversión. Así mismo, el proceso de molienda tiene efectos indirectos en la conversión de los componentes estructurales de la biomasa, ya que cuando se fragmenta la muestra se aumenta el área superficial de las partículas y como consecuencia se incrementa el acceso a los componentes estructurales, por lo cual un menor contenido de lignina y la fragmentación de la muestra hacen que esta biomasa sea viable para realizar procesos de conversión HTC eficientes [89].

Tabla 4-3: Análisis estructural de la muestra de la biomasa comparada con otras biomاسas.

Ref.	Biomasa	% Celulosa	% Hemicelulosa	% Lignina
-	Muestra de bagazo de caña panelera (base húmeda)	38,50	22,90	8,10
-	Muestra de bagazo de caña panelera (base seca)	41,90	25,00	8,90
[90]	Bagazo de caña	50,81	20,36	9,18
[91]	Bagazo de caña	42,19	27,60	21,56
[92]	Bagazo de caña	45,28	22,13	22,39
[93]	Bagazo de caña	35,28	33,25	25,20

[82]	Bagazo de caña	40,99	27,49	20,75
[84]	Pasto	31,80	15,90	7,20
[89]	Tallo de maíz	42,00	25,00	31,00

4.2 Etapa 2: seguimiento a la conversión de la biomasa

De acuerdo con la metodología propuesta en la etapa 2 se aplicó el tratamiento de conversión hidrotermal en condiciones HTC al bagazo de la caña panelera. En primera instancia se realizó un tratamiento preliminar para evaluar el efecto de la temperatura en el bagazo de la caña, en tabla 4-4, se muestran los porcentajes de conversión en peso de los productos sólidos, de esta manera, se puede observar que a 260 °C se obtiene 61,1% de conversión en masa de la biomasa en base húmeda, es decir, que a esta temperatura ha ocurrido una mayor conversión en masa de la biomasa lignocelulósica, esto se debe a que altas temperaturas la biomasa probablemente sufra diferentes mecanismos de reacción que hacen que la biomasa sufra procesos de deshidratación y descarboxilación, por lo cual la formación de los productos gaseosos también tiende a incrementar, para este caso se estimó que este porcentaje fue 13,4% de fracción gaseosa, esta fracción se estimó a partir de la diferencia de masas del sistema de alimentación, con respecto a la masa de los productos obtenidos [94].

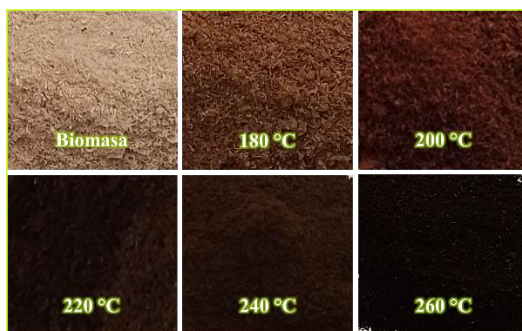
Tabla 4-4: Porcentaje de conversión de biomasa en base seca, ensayos preliminares

Temperatura (°C)	Peso de biomasa (g)	Peso de agua (g)	Peso de producto sólido (g)	Peso de producto acuoso (g)	% conversión del producto sólido	% fracción gaseosa
180	10,0	100	6,0	91,4	40,2	11,5
200	10,0	100	5,6	94,1	44,1	9,4
220	10,0	100	4,1	87,6	59,3	16,7
240	10,0	100	5,6	83,9	44,2	18,6
260	10,0	100	3,9	91,4	61,1	13,4

Por otra parte, en la figura 4-3 se infiere que al variar las temperaturas los sólidos obtenidos cambiaron significativamente su coloración, esto es relevante ya que el color es una propiedad física de los materiales y proporciona una estimación cualitativa de la modificación de la materia prima. Según lo reportado en una investigación en la cual se analizó el cambio colorimétrico de una biomasa forestal, en dicho estudio se estableció que hay una relación entre el oscurecimiento o variación en la coloración de la biomasa, esto es debido al incremento de la temperatura de reacción, los autores

han inferido que el oscurecimiento del material es producto del cambio químico, debido a que las reacciones de hidrólisis son la principal causa de la producción de compuestos cromóforos durante el tratamiento térmico. [95], [96].

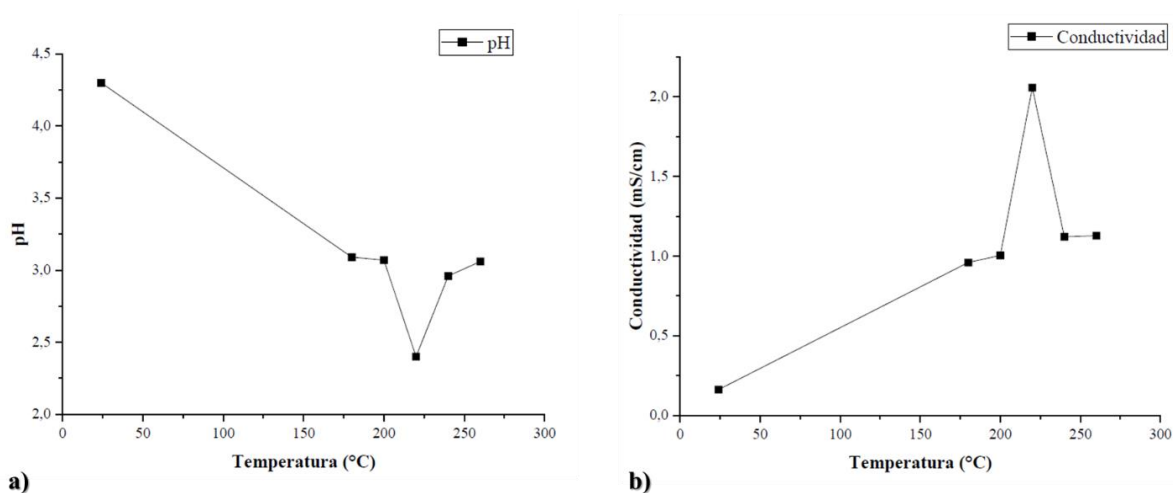
Figura 4-3: Cambio en la apariencia de la muestra



Fuente: Autor, 2023

Adicionalmente, se realizó la medición de pH y conductividad, con el objetivo de determinar la temperatura en la que hay una mayor formación de productos ácidos en solución. En consecuencia, en la figura 4-4 literal a) se muestra la respuesta del pH respecto a la variación de la temperatura en un régimen de 180 a 260 °C, en intervalos de 20 grados. A partir de esta gráfica se puede observar que a 220 °C ocurre una disminución del pH debido a una mayor concentración de productos ácidos, con lo cual se puede inferir que el agua subcrítica reacciona con el bagazo de la caña panelera generando una descomposición del material lignocelulósico, debido a una mayor formación de ácidos orgánicos en la fase acuosa, y en consecuencia una disminución del pH.

De la misma manera, en el literal b) de la figura 4-4 se muestra la respuesta de la conductividad. Se puede observar que la conductividad de los productos acuosos fue mayor con el incremento de la temperatura de reacción en este sistema hidrotermal. Sin embargo, se evidenció que a 220 °C se obtuvo la mayor concentración de especies iónicas en el medio acuoso. En consecuencia, con los resultados obtenidos en los ensayos preliminares y lo reportado en la literatura, se sabe que a 220 °C se favorecen las reacciones de despolimerización para producir diversos productos acuosos, de los cuales se destacan los ácidos orgánicos; mientras que a 260 °C se favorece la formación de productos sólidos generados a partir de reacciones de carbonización, aromatización, descomposición y descarboxilación de los oligómeros y de la lignina [74].

Figura 4-4: Gráficas de a) pH y b) conductividad de ensayos preliminares

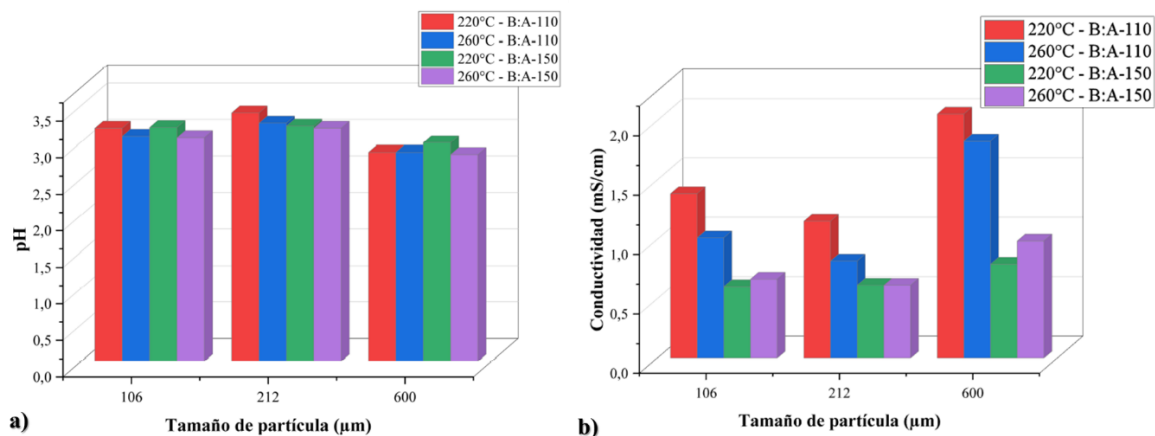
Fuente: Autor, 2024

4.2.1 Fase acuosa

Experimentos variación tamaño de partícula, seguimiento por pH y conductividad

Con el fin de hacer seguimiento a la formación de los productos químicos de interés generados en la fase acuosa, se realizó la medición de pH y conductividad. Vale la pena mencionar, que para evaluar el efecto del tamaño de partícula y la relación B:A en el sistema de reacción HTC se separaron en dos grupos los resultados, esto se puede detallar en la tabla D5-5 y D5-6 de los anexos D. De esta manera, en la figura 4-5, literal a) se graficaron los resultados de pH y en el literal b) la conductividad. A partir de las dos gráficas, se observó que la variación de pH y conductividad fue aproximadamente de una unidad en todo el rango de datos, esto quiere decir que no es una variación tan grande. Sin embargo, a partir de los resultados se evidenció que a 600 μm el bagazo de la caña tiene una tendencia a producir una mayor concentración de iones H^+ con respecto a la biomasa tratada y a los 106 y 212 μm . Así mismo, con la gráfica de conductividad se pudo observar esta misma tendencia, en donde los parámetros de operación de las reacciones realizadas con un tamaño de 600 μm se observó un incremento en los valores de conductividad. Se puede inferir que esto puede deberse a que los tamaños de partícula más pequeños pueden favorecer mecanismos de reacción diferentes con el medio, como la polimerización debido al incremento en el área superficial de la partícula, lo cual conlleva a una menor formación de especies acidas en el medio acuoso [55], [78].

Figura 4-5: Seguimiento de reacción HTC por: a) pH b) conductividad con respecto a la variación en el tamaño de partícula



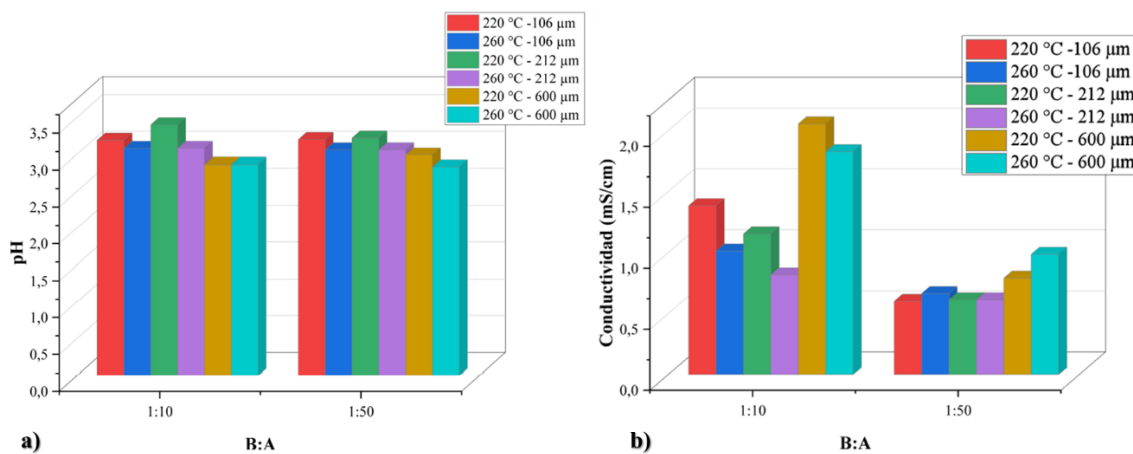
Fuente: Autor, 2024

Experimentos variación relación B:A seguimiento por pH y conductividad

Dando continuidad al seguimiento de pH y conductividad, en la figura 4-6 se analizó la variación de la concentración de especies ácidas en función de la relación B:A. A partir de la gráfica de pH, en el literal a), se puede observar que para las dos relaciones B:A (1:10 y 1:50) las condiciones a las que se obtienen mayores concentraciones de especies ácidas H^+ son para los tamaños de partícula de 600 µm, en las temperaturas de 220 y 260 °C. Así mismo, los valores de conductividad en el literal b) en esta misma figura, se comprueba que para las dos relaciones B:A los parámetros que presentan mayores conductividades son en el tamaño de partícula 600 µm y 220 °C de temperatura, de la misma forma, en la relación 1:10 y en la proporción 1:50 es a 260 °C.

En este sentido, al comparar la información de los cuatro gráficos se evidenció que los parámetros en los que se obtiene el pH más bajo y la conductividad más alta es cuando el tamaño de partícula del bagazo de la caña panelera es de 600 µm, la relación biomasa:agua es de 1:10 para las dos temperaturas de trabajo usadas.

Figura 4-6: Seguimiento de reacción HTC por: a) pH b) conductividad con respecto a la variación en la relación B:A



Fuente: Autor, 2024

4.2.2 Fase sólida

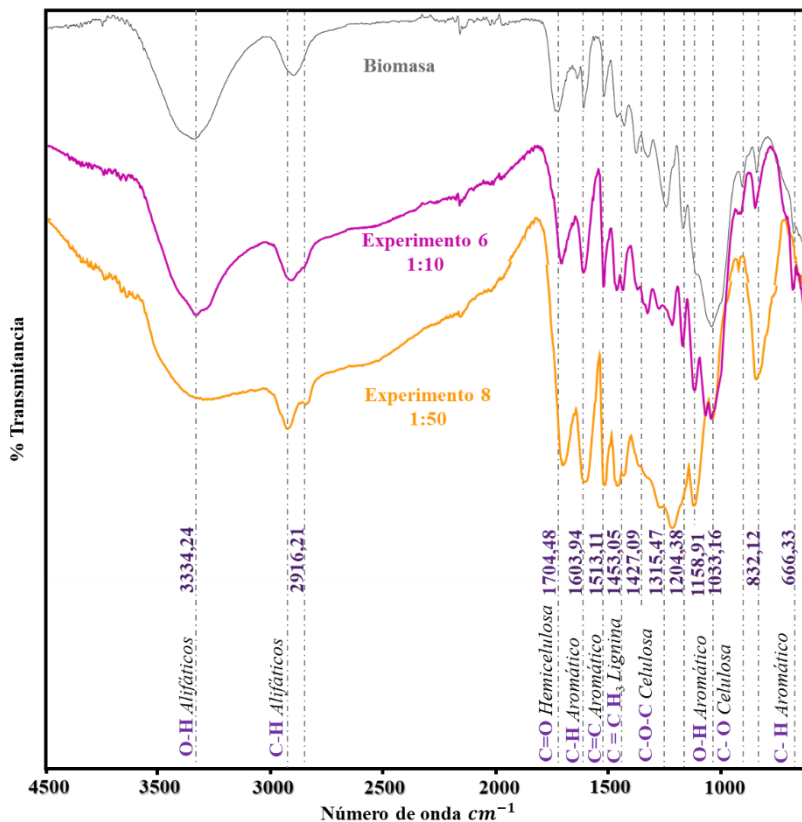
La espectroscopia infrarroja es un análisis que se realizó para observar los cambios estructurales en la composición química del material lignocelulósico. Por esta razón, en la figura 4-7 se realizó una comparación entre el espectro IR de la biomasa sin tratar y los obtenidos en los productos sólidos procedentes del tratamiento hidrotermal, experimentos 6 y 8. Posteriormente se describe el efecto del tamaño de partícula y la relación B:A con respecto a los cambios estructurales que pueden tener los productos obtenidos en el tratamiento HTC, figura 4-8 y 4-9.

Por consiguiente, en la figura 4-7, el espectro de color gris corresponde a la biomasa sin modificar, debido a la heterogeneidad del material se pudieron observar varias de las bandas características de los enlaces pertenecientes a los grupos funcionales de los biopolímeros que constituyen la biomasa lignocelulósica. En este sentido, en la región de las huellas dactilares se identificaron las señales características de los enlaces de la celulosa, hemicelulosa y lignina; estos son: 666,33 - 833,12 - 1033,16 - 1158,91 - 1204,38 - 1315,47 - 1427,09 - 1427,09 - 1453,05 - 1513,11 - 1603,94 - 1704,48 (cm^{-1}).

A continuación, se describen cada una de las señales anteriormente mencionadas: las bandas de 666,33 y 832,12 cm^{-1} , pueden corresponder a las vibraciones de flexión entre los enlaces de hidrógeno carbono de los compuestos aromáticos de la lignina, así como también vibraciones de los grupos (C-H) del anillo de glucopiranosas de la celulosa y la hemicelulosa. las señales de 1033,16

cm^{-1} son característicos de la vibración de estiramiento de los enlaces sencillos (C-O) presente en los polisacáridos y oligosacáridos de la celulosa y hemicelulosa, estas señales sirven para describir la deformación de los enlaces (C-O) de algunos alcoholes primarios y de los enlaces (C-H) de los polisacáridos y la lignina [97], [98].

Figura 4-7: Comparación de los cambios estructurales del material lignocelulósico



La banda de $1158,91 \text{ cm}^{-1}$ describe las vibraciones por estiramiento de los enlaces glucosídicos de la celulosa y hemicelulosa (C-O-C). Esta banda de absorción $1204,38 \text{ cm}^{-1}$ se debe a las vibraciones de estiramiento de los enlaces (C-O) de compuestos alifáticos que pueden corresponder a los grupos funcionales que contienen oxígeno en la celulosa y hemicelulosa; además es característico de la flexión alifática del enlace (C-H) del anillo de siringilo [98], [99]. La señal correspondiente al número de onda $1315,47 \text{ cm}^{-1}$, corresponde a la vibración de estiramiento de los grupos ésteres aril-alquilo del de los anillos siringilo y guaiacilo condensado presentes en la lignina (O-CH₃); en $1427,09$ y $1453,05 \text{ cm}^{-1}$ se encuentran las señales características de las vibraciones asimétricas de grupos aromáticos (CH, CH₂ y CH₃).

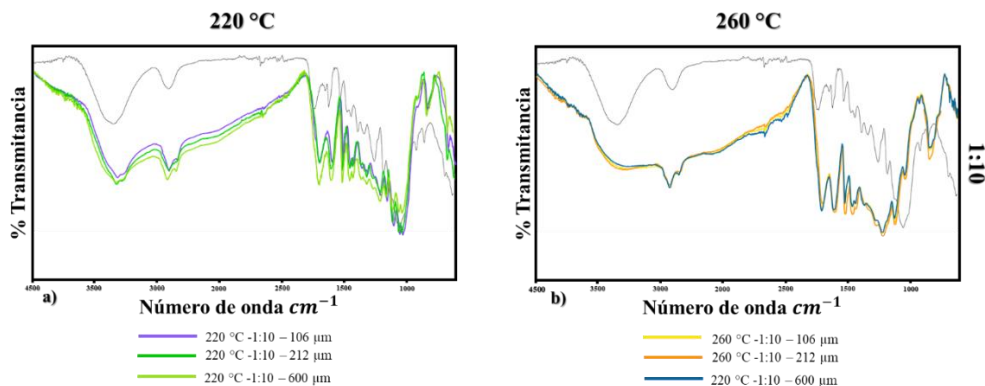
En 1513,11 y 1603,94 cm^{-1} , estas bandas pueden corresponder a las vibraciones y estiramientos de los enlaces de los grupos cetónicos de la hemicelulosa (C=O), así como también, de las vibraciones de los enlaces (C=C) pertenecientes a los compuestos aromáticos y 1704,48 cm^{-1} , esta región es distintiva de los estiramientos de los enlaces (C=O) de las cetonas, carbonilos, grupos éster no conjugados y de los acetatos de xilano de la hemicelulosa [97], [100]. En cuanto a las señales de 3334,24 y 2916,21 cm^{-1} , la primera señal es característica de los enlaces hidroxilo alifático del (O-H), mientras que la otra puede corresponder al estiramiento del enlace (C-H) de hidrocarburos alifáticos presentes en la celulosa [98].

En cuanto a los espectros de los experimentos 6 y 8 de la figura 4-7 se evidencian modificaciones en algunas bandas, con respecto a los mostrados en la biomasa sin tratar. En este orden de ideas, al comparar la biomasa con el producto sólido del experimento 6 se puede observar una pequeña deformación en la banda 2916,21 cm^{-1} , esto puede ser debido a la degradación de los enlaces C-H pertenecientes a la celulosa y la hemicelulosa. En cuanto al experimento 8 en esta misma señal se observa esta misma variación, pero con un pico más agudo. Mientras que, el ensanchamiento de la señal de 3334,21 cm^{-1} , según [101] puede ser debido a la deshidratación durante el proceso hidrotermal.

Por otra parte, se observó que las bandas que están en la región de 1704,48, 1603,91 y alrededor de 832, 12 cm^{-1} , aparentemente tienen una mayor intensidad que la biomasa sin modificar; de acuerdo con lo mencionado en la literatura [65] estos picos confirman un cambio en la estructura de la celulosa y hemicelulosa, posiblemente por reacciones de degradación. En las bandas 1513,11, 1427,09, 1204,38 y 1158,91 cm^{-1} , de los experimentos, especialmente en el 8, la modificación de las señales es más evidente en comparación con la biomasa.

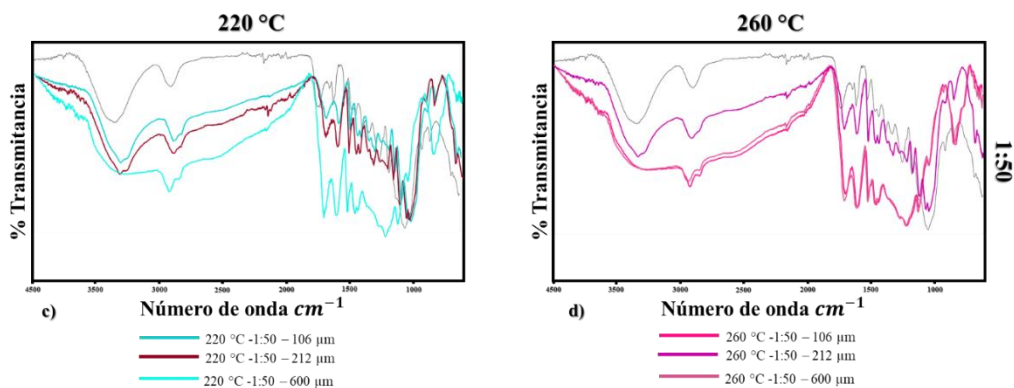
Las bandas mencionadas anteriormente están asociadas principalmente a la celulosa y hemicelulosa, por lo cual se infiere que ocurre la degradación de estos biopolímeros en condiciones HTC. En cuanto a la señal de 1453,05 cm^{-1} , es característica de la lignina, por lo cual al ser más agudo se puede deducir que ocurre un posible enriquecimiento de lignina o de la hidrólisis de esta [55], [98]. La señal 1315,47 cm^{-1} desaparece con el incremento en la variación de la relación B:A durante la reacción HTC. Así mismo, la señal 1204,38 cm^{-1} muestra la formación de una banda, este es característico de la deformación de alcoholes primarios y (estiramiento C-O del enlace éter) en la lignina [55].

Figura 4-8: Espectros IR, comparación de los productos sólidos en función de la relación B:A 1:10



Como se mencionó anteriormente, con el objetivo de evaluar y hacer seguimiento a la conversión de la biomasa de acuerdo con la variación de los parámetros que se están evaluando, en la figura 4-8 se muestran los gráficos de los espectros IR, en función de la relación B:A 1:10. Por lo cual en el literal a) se observó que a 220 °C no hay variación significativa para cada uno de los tamaños de partícula, sin embargo, con respecto a la biomasa sin tratar se evidenció una variación en las señales de la región de la huella dactilar para la celulosa y hemicelulosa principalmente. En el literal b) los experimentos se realizaron a 260 °C, para este caso tampoco se observó una variación con respecto al tamaño de partículas, sin embargo, al comparar las temperaturas se evidenció que a 260 °C hay una deformación en las bandas de la huella dactilar de la celulosa y hemicelulosa, además, se puede considerar que el producto sólido obtenido tiene una menor humedad por el ensanchamiento de las bandas en la región de $3334,24\text{ cm}^{-1}$.

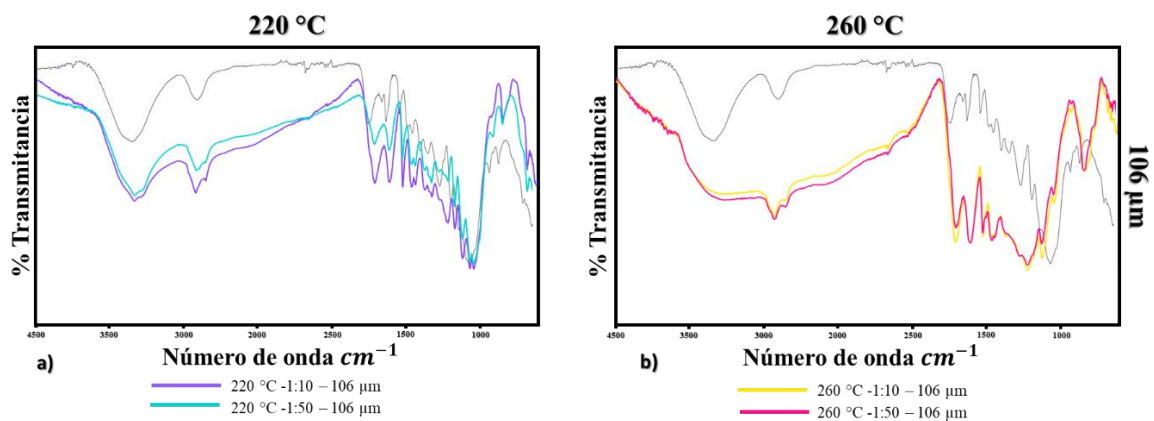
Figura 4-9: Espectros IR, comparación de los productos sólidos en función de la relación B:A 1:50



En cuanto la figura 4-9 a literal c) de esta misma figura, a una temperatura de 220 °C, se observó que al aumentar el tamaño de partícula hay una mayor deformación de las bandas de la región de la huella dactilar de los enlaces de la celulosa y hemicelulosa. Principalmente, cuando el tamaño de partícula es de 600 μm . Así mismo en el literal d) se compararon los diferentes tamaños de partícula a una temperatura de 260 °C, en este caso se observó que los tamaños de partícula de 106 y 600 μm tienen un patrón de degradación similar, con respecto a las señales del espectro de la biomasa sin modificar y del tamaño de partícula de 212 μm .

De la misma manera, en la figura 4-10 se muestran los espectro IR en función del tamaño de partícula de 106 μm , en el literal a) se relacionaron los IR de los experimentos llevados a cabo e 220 °C, en un tamaño de partícula de 106 μm y relaciones B:A de 1:10 y 1:50. Así mismo en literal b) se encuentran los espectros de los experimentos realizados a 260 °C en estas mismas condiciones. Con lo cual se evidenció que tanto para los literales a y b) no se observan variaciones significativas en la relación B:A de cada uno de ellos, mientras que al compararlos entre sí se observa que a 260 °C hay una mayor degradación del material lignocelulósico, de acuerdo con lo discutido anteriormente

Figura 4-10: Espectros IR, comparación de los productos sólidos en función del tamaño de partícula de la biomasa, 106 μm .



Con respecto a la figura 4-11, en el literal c), se muestran los espectros de los sólidos obtenidos a 220 °C, con un tamaño de partícula de 212 μm ; en estos espectros no se evidencian cambios significativos al modificar las relación B:A. Sin embargo, al compararlos con el espectro de la biomasa original, se observaron pequeños cambios en los picos de la zona de la huella dactilar de la celulosa y la hemicelulosa. De igual manera, los resultados del literal d) corresponden a los sólidos que se obtuvieron a partir de 260 °C y 212 μm . En este caso se evidenció que en la relación 1:50 hay

una mayor deformación de las señales características de los enlaces de la celulosa y la hemicelulosa en comparación con las señales de la relación 1:10 y la biomasa sin modificar.

Figura 4-11: Espectros IR, comparación de los productos sólidos en función del tamaño de partícula de la biomasa, 212 μm

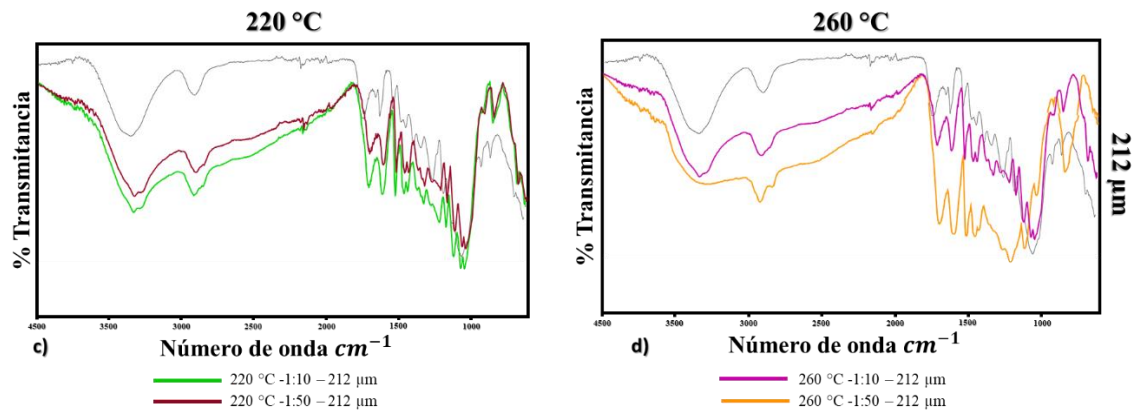
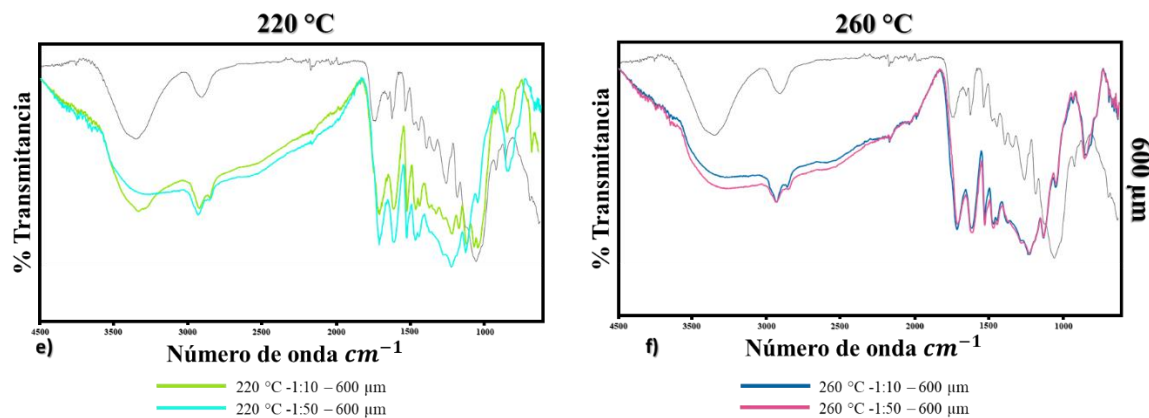


Figura 4-12: Espectros IR, comparación de los productos sólidos en función del tamaño de partícula de la biomasa, 600 μm



Así mismo, en la figura 4-12 se compararon los espectros IR de los productos sólidos de los literales e) y f) se obtuvieron de la conversión de la biomasa a un tamaño de partícula de 600 μm . En este sentido, los espectros del literal e) corresponden a los productos sólidos generados a 220 °C, con respecto a los espectros de la biomasa sin modificar y al sólido obtenido con una relación B:A 1:10, se observó que el espectro sólido correspondiente a la relación B:A 1:50, presentó una deformación de las bandas características de la degradación de la celulosa y hemicelulosa, además, del ensanchamiento de la banda en la región de 3334,24 cm^{-1} , característico de la pérdida de grupos OH,

por procesos de deshidratación. Por último, en el literal f) se compararon los espectros de los sólidos obtenidos a 260 °C, usando un tamaño de partícula de 600 µm, para estas condiciones la variación de la relación B:A no fue significativa ya que no se observaron diferencias entre los espectros. Sin embargo, al compararlos con la biomasa sin tratar, se evidenció la degradación de las bandas características de la celulosa y hemicelulosa principalmente, esto fue explicado anteriormente.

En síntesis, con los espectros IR se pudo evidenciar que al someter el bagazo de la caña panelera a un tratamiento por HTC, la composición estructural del bagazo presentó una mayor deformación de los enlaces característicos del material lignocelulósico a 260 °C, usando tamaños de partícula de 106 y 600 µm, sin que haya variación significativa en la relación B:A empleada. En cambio, para estas condiciones en el tamaño de partícula de 212 µm si hay una diferencia, en donde la mejor proporción fue 1:50. Así mismo, al hacer este análisis en función del tamaño de partícula se evidencio que a 600 µm se obtuvieron más cambios en el producto sólido con respecto a los tamaños 106, 212 µm y la biomasa sin tratar.

4.3 Etapa 3: Productos obtenidos del HTC

Bajo las condiciones de reacción descritas anteriormente para los 12 experimentos realizados se obtuvieron una fracción sólida, acuosa y gaseosa. De esta manera se caracterizaron las dos primeras fracciones y se determinó del porcentaje de la fracción gaseosa.

4.3.1 Fase acuosa

Como se pudo evidenciar de manera preliminar con la medición del pH y conductividad tablas D5-5 y D5-6 de las fases acuosas se pudo inferir que el bagazo de la caña panelera condujo a la obtención de productos químicos solubles en agua a través de la conversión por HTC. Es importante mencionar, que la formación de los compuestos químicos es inherente a la composición de la materia prima utilizada, por lo cual, mediante el análisis cromatográfico (HPLC-IR) se buscó identificar y determinar el rendimiento total de los productos acuosos obtenidos en cada uno de los 12 experimentos realizados.

En relación con lo anterior, los resultados de los rendimientos obtenidos en la fase acuosa fueron registrados en la tabla 4-5, en esta tabla se mostraron las concentraciones de los químicos plataforma identificados de acuerdo con los patrones disponibles para esta investigación. Estas concentraciones se determinaron usando las curvas de calibración de los carbohidratos (glucosa y xilosa), ácido

fórmico, ácido levulínico, HMF y furfural. Las gráficas de las curvas de calibración se encuentran en la sección de Anexos E figura E5-5 y fueron realizadas por triplicado. A partir de las respuestas obtenidas en las curvas de calibración, se pudo evidenciar que estas se ajustan al modelo de regresión lineal, dado que los coeficientes de determinación (R^2) en la mayoría de las curvas fueron superiores a 0.99 (0,99, 0,99, 0,99, 0,99 y 0.97 respectivamente), con lo cual se determinó que hay una buena correlación entre la concentración de los analitos en las muestras y la señal analítica.

De esta manera, al cuantificar las concentraciones de los químicos plataforma, el siguiente paso fue determinar el rendimiento total de los productos químicos en masa presentes en la fase acuosa, los datos se reportaron en la tabla 4-5. Para determinar los rendimientos se tomó como referencia la cantidad de celulosa y hemicelulosa presentes en la biomasa en base húmeda, así como también la masa total de la biomasa inicial. Ya que la hemicelulosa y la celulosa son las principales fuentes de carbohidratos en la biomasa, los cuales a su vez, son los precursores para la formación de oligosacáridos, polisacáridos, ácidos orgánicos y derivados de furanos.

Tabla 4-5: Rendimiento de químicos plataforma fracción acuosa

No.	Carbohidra	Ácido	Ácido de	HMF	Furfural	Volumen	Total,	Celulosa	Biomasa	Rendim	Rendim					
	tos	fórmico	levulínico									fase	Hemicelul	inicial	iento ¹	iento ²
	(URIU)												acuosa	osa		
	(g/L)					(L)		(g)		(%)	(%)					
1	0,68	4,85	9,31	2,01	2,55	0,09	1,68	6,64	10,81	25,27	15,52					
2	0,33	6,33	9,41	0,01	0,00	0,09	1,43	6,64	10,81	21,67	13,31					
3	0,11	1,27	0,60	0,56	0,66	0,23	0,73	3,31	5,40	21,98	13,50					
4	0,15	2,72	0,78	0,00	0,00	0,22	0,74	3,32	5,40	24,54	15,07					
5	0,32	8,35	3,63	1,28	0,94	0,09	1,28	6,64	10,81	19,28	11,84					
6	0,35	7,89	3,84	0,00	0,00	0,09	1,10	6,64	10,81	16,73	10,27					
7	0,23	2,99	0,76	0,97	0,88	0,24	1,43	3,32	5,41	43,01	26,41					
8	0,16	4,19	0,98	0,02	0,00	0,11	0,61	3,32	5,41	18,64	11,44					
9	0,82	6,05	3,53	3,05	2,60	0,08	1,29	6,65	10,84	19,42	11,92					
10	0,30	7,92	3,96	0,00	0,70	0,09	1,14	6,74	10,99	16,95	10,41					
11	0,22	1,66	0,72	0,81	0,71	0,22	0,91	3,32	5,41	27,49	16,88					
12	0,07	2,31	0,79	0,00	0,00	0,23	0,70	3,32	5,41	21,61	13,27					

¹ rendimiento en peso calculado con respecto al contenido de hemicelulosa y celulosa de la biomasa;

² rendimiento en peso calculado con respecto a la masa de la biomasa inicial.

Conforme a lo dicho anteriormente, en la figura 4-13 se muestra gráficamente los rendimientos de las doce fracciones acuosas, mediante lo cual se observó que en el experimento 7 se obtuvo el mejor

rendimiento en peso de los productos acuosos, siendo este de 43,0% con respecto al contenido de hemicelulosa y celulosa y con respecto al total de la biomasa fue de 26,41%, las condiciones experimentales en este ensayo fueron relación B:A de 1:50, temperatura 220 °C y tamaño de partícula 212 μm; las condiciones de operación de los experimentos se pueden detallar en la tabla 3-6, subsección 3.2.2.2 del capítulo 3. Así mismo, en la figura 4-15 se abstrajo el rendimiento de cada uno de los productos químicos plataforma que constituyen al rendimiento total de los productos químicos identificados en la fase acuosa.

Figura 4-13: Grafica de rendimiento de productos líquidos en fase acuosa

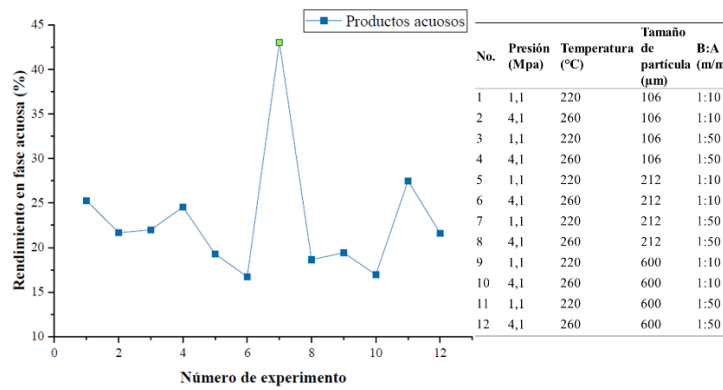
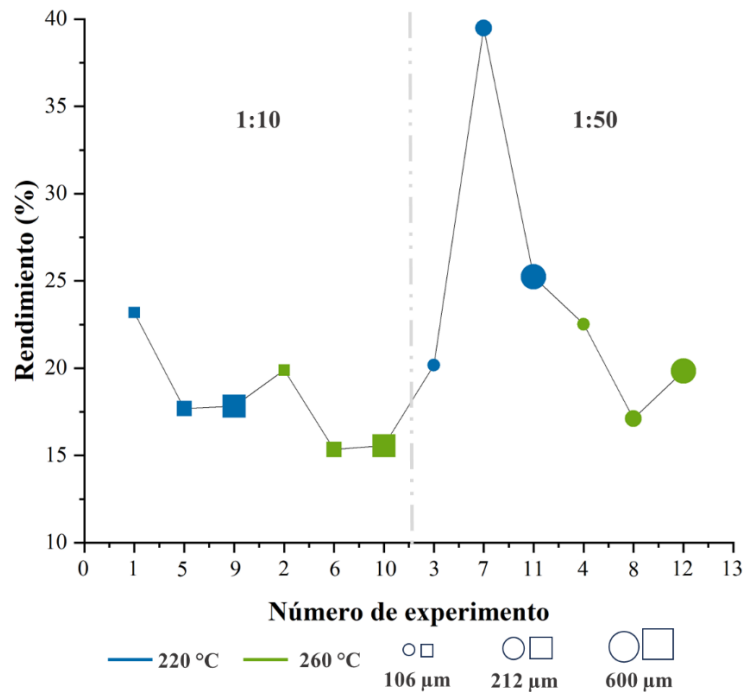


Figura 4-14: grafica de rendimiento de productos líquidos en fase acuosa, detallando la variación de los parámetros



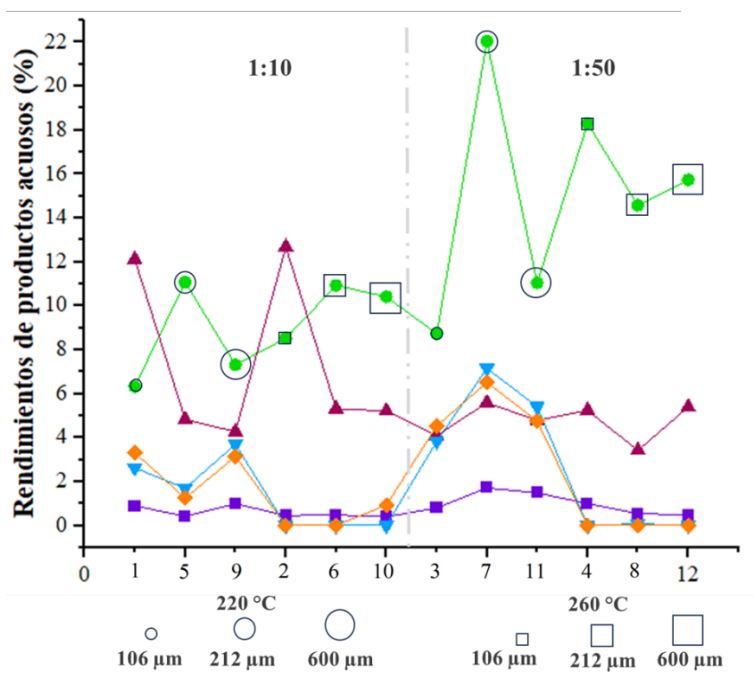
En la figura 4-14 se muestran los parámetros evaluados en cada uno de los experimentos. En este sentido, al comparar el efecto del tamaño de partícula en los resultados obtenidos, se observó que en los experimentos en los cuales se usó una proporción B:A de 1:10, se alcanzaron mejores rendimientos cuando el tamaño de partícula fue de 106 μm (25,3 y 21,7% respectivamente), es decir, tanto a 220 $^{\circ}\text{C}$ como a 260 $^{\circ}\text{C}$; esto es debido a que los tamaños de partícula más pequeños sufren mayores conversiones, ya que al reducir el tamaño de la biomasa se favorece a una mayor difusión del agua en la biomasa, así mismo, la reducción en el tamaño de la superficie del material genera un aumento en la tasa de transferencia de calor y masa, así como también puede tener incidencia en la velocidad de reacción. De esta manera se puede inferir que se produce una descomposición más rápida del material lignocelulósico, teniendo como consecuencia una disminución en los rendimientos con respecto a tamaños de partícula mayores [57], [79].

Sin embargo, en los experimentos en los cuales las condiciones de operación fueron relación B:A 1:50 a 260 $^{\circ}\text{C}$, se observó que al tamaño de partícula de 106 μm tiene un rendimiento más alto (24,5%) con respecto a los otros dos tamaños de partícula (18,6 y 21,6% respectivamente). Por el contrario, en los experimentos realizados con una relación B:A de 1:50 a 220 $^{\circ}\text{C}$, se evidenció que se alcanzaron los mejores rendimientos con los tamaños de partícula más grandes 212 y 600 μm , con respecto al de 106 μm (43,0; 27,5; 22,0% respectivamente). Por esta razón, al comparar los resultados de los rendimientos con respecto a la relación B:A se observó que en la relación 1:50 tiende a incrementar el rendimiento con respecto a los resultados obtenidos en la relación 1:10, esto es importante ya que la cantidad de agua es un factor clave para garantizar la dispersión de la biomasa en el sistema de reacción, lo cual tiene como consecuencia procesos más eficientes, ya que hay una mayor difusión del agua dentro de la biomasa y por lo tanto una mayor transferencia de masas [79], [102].

Así mismo, en la figura 4-15 se abstrajo el porcentaje de rendimiento para cada uno de los productos químicos plataforma que constituyen al rendimiento total de los productos en fase acuosa. A partir de la información aportada por esta gráfica se observó que el ácido fórmico es el producto químico de mayor formación a partir del bagazo de la caña panelera en condiciones HTC, este con un rendimiento del 22% en peso aproximadamente, seguido del ácido levulínico con un 12% en peso con respecto a los otros compuestos químicos identificados. Por otra parte, se logra identificar que químicos plataforma como el HMF y fufural a 260 $^{\circ}\text{C}$ generaron rendimientos muy bajos, es decir que no pudieron ser detectados por el instrumento, por lo cual en la tabla 4-5 se reportan con una concentración de cero.

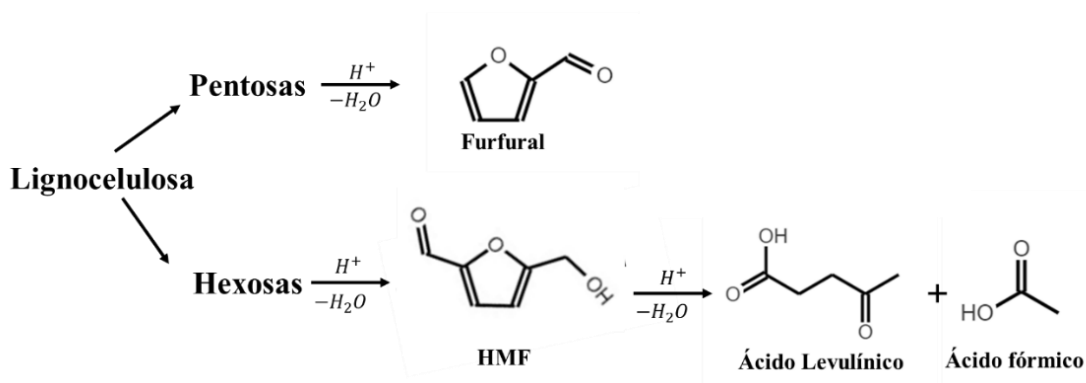
De acuerdo con lo reportado por otros estudios, se sabe que la celulosa y la hemicelulosa en un sistema hidrotermal se hidroliza a temperaturas superiores a los 180 °C [103]. Sin embargo, cuando el sistema de reacción alcanza los 220 °C se produce una mayor descomposición de la celulosa y hemicelulosa, esto ocurre a través de una reacción de hidrólisis en donde se presenta la ruptura de los enlaces éster y éter (principalmente el enlace O-glucosídico) para producir oligómeros solubles como, sacáridos y monosacárido, el bagazo de la caña se caracteriza por contener principalmente: glucosa, galactosa, xilosa y arabinosa [21], [22]). Al continuar el progreso de la reacción las pentosas y hexosas formadas; pueden continuar degradándose a través de un mecanismo de deshidratación para formar productos intermediarios como el HMF y el furfural, los cuales a su vez pueden degradarse en ácidos más simples como el ácido levulínico y el ácido fórmico (figura 4-16) [104], [105].

Figura 4-15: Químicos plataforma obtenidos en cada experimento.



#	(MPa)	(°C)	(μm)	B:A	% CHOs	% Ác. fórmico	% Ác. levulínico	% HMF	% Furfural
1	1.1	220	106	1:10	0.64	4.56	8.75	1.89	2.39
2	4.1	260	106	1:10	0.32	6.16	9.16	0.01	0.00
3	1.1	220	106	1:50	0.57	6.31	2.96	2.77	3.27
4	4.1	260	106	1:50	0.72	13.22	3.79	0.00	0.00
5	1.1	220	212	1:10	0.30	8.01	3.49	1.22	0.90
6	4.1	260	212	1:10	0.35	7.89	3.84	0.00	0.00
7	1.1	220	212	1:50	1.24	15.92	4.03	5.17	4.71
8	4.1	260	212	1:50	0.40	10.53	2.47	0.06	0.00
9	1.1	220	600	1:10	0.72	5.29	3.09	2.67	2.27
10	4.1	260	600	1:10	0.29	7.53	3.76	0.00	0.67
11	1.1	220	600	1:50	1.07	7.98	3.46	3.91	3.44
12	4.1	260	600	1:50	0.34	11.37	3.90	0.00	0.00

Figura 4-16: Reacción de formación de ácido levulínico y ácido fórmico.



Los químicos plataforma obtenidos mediante el sistema de conversión hidrotermal son de gran interés, ya que al partir de la composición estructural de la biomasa lignocelulósica se produce una amplia gama de compuestos químicos y materiales producidos de forma más eficiente y sostenible. En este caso, a través de la conversión del bagazo de la caña de azúcar panelera se produjeron principalmente ácido fórmico y el ácido levulínico. Estos compuestos tienen diversas aplicaciones industriales, al ser usados como materia prima para producir nuevos compuestos químicos y biocombustibles. En este sentido, el ácido fórmico se utiliza ampliamente como agente conservante y desinfectante, también es usado para la producción de agentes reductores y aditivos alimentarios. Por otro lado, el ácido levulínico es un precursor clave en la síntesis de polímeros, plastificantes y productos farmacéuticos. La obtención de estos productos a partir de la biomasa tiene un impacto ambiental positivo, debido a que es un material renovable, que reduce la generación de las emisiones de carbono y minimiza la generación de residuos [102], [104].

4.3.2 Fase sólida

4.3.2.1 SEM. Análisis elemental.

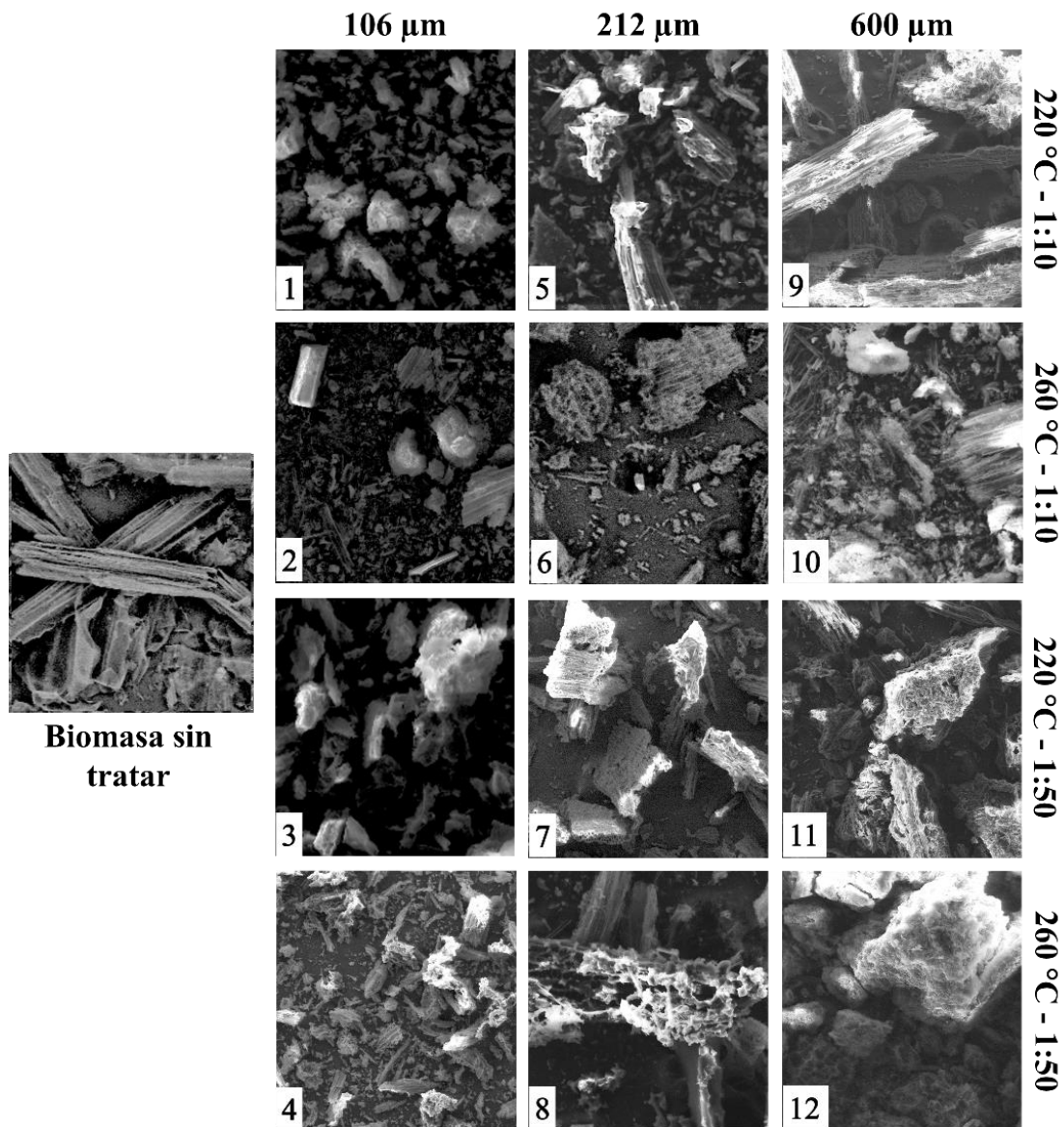
El SEM se usa generalmente para observar la morfología de las muestras microscópicamente, en las figuras 4-17 y 4-18 se muestran las fotografías de los 12 hidrocarbones obtenidos y se comparan según la variación del tamaño de partícula y la relación B:A, respectivamente. La morfología del bagazo de la caña antes de tratar se caracteriza por tener una estructura fibrosa y compacta [94].

Con relación a la figura 4-17, en primer lugar, al comparar los hidrocarbones obtenidos al variar los tamaños de partícula y manteniendo las mismas condiciones de operación (relación B:A y

temperatura) se observó que al incrementar los tamaños de partícula de 106 a 600 μm , se produjeron hidrocarbones que presentaron grietas o poros en la superficie del material sólido. También se observó el efecto de la temperatura en la morfología del sólido, por lo cual al mantener la relación B:A y el tamaño de partícula se evidenció que la mayoría de los sólidos obtenidos a 260 °C tenían una superficie más porosa con respecto a los de 220 °C, además, en las fotografías de los hidrocarbones 2, 6 y 10 se identificaron unas estructuras sólidas, posiblemente según lo reportado en la literatura, se deben a modificaciones en las características de la superficie del material durante la conversión HTC debido a que se producen cambios químicos en la composición estructural lignocelulósica de la biomasa. Asimismo, a altas temperaturas se han asociado mecanismos de polimerización de los monómeros que constituyen la lignocelulosa y la degradación de los compuestos presentes en la fase acuosa, para dar lugar a la formación de productos con un alto contenido en carbono y morfológicamente similar a una microesfera [94], [106].

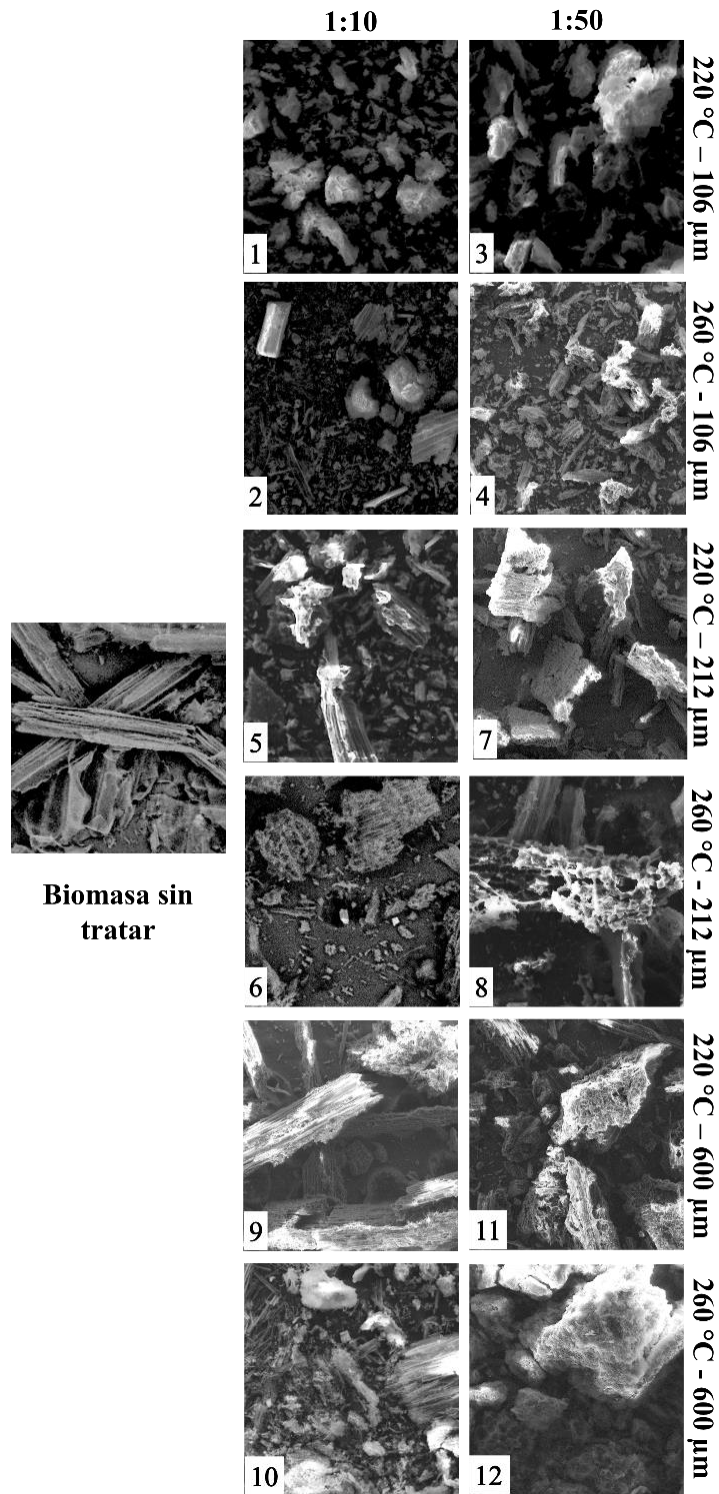
Así mismo, comparando los resultados con los obtenidos en los espectros IR se logró identificar que los hidrocarbones obtenidos que presentaron una mayor modificación en los enlaces de su composición estructural y en el área superficial, es decir en su morfología fueron los hidrocarbones generados en las condiciones de operación de mayor temperatura, mayor relación biomasa agua y en tamaños de partícula más grandes, es decir, 260 °C, 1:50, 212 y 600 μm . Esto debido a que a 260 °C se ven favorecidos mecanismos de reacción de polimerización, condensación y aromatización que favorecen los procesos de nucleación en la formación de los sólidos.

Figura 4-17: Fotografías SEM de hidrocarbones, comparadas por tamaño de partícula.



En la figura 4-18 se compararon los hidrocarbones obtenidos con respecto a la variación en las proporciones de biomasa:agua dentro del sistema de reacción, se observó que los hidrocarbones obtenidos a partir de las proporciones 1:50 se caracterizaron por tener una superficie con más porosidades y grietas frente a las obtenidas en las proporciones 1:10. Esto puede ser debido a las características del bagazo de la caña, recordando que dada su estructura medular y fibrovascular, tiene la capacidad de absorber y retener el agua, por esta razón una mayor cantidad de agua garantiza una mejor transferencia de calor y masa en el medio de reacción.

Figura 4-18: Fotografías SEM de hidrocarburos, comparadas por su relación biomas agua



Composición elemental de los hidrocarburos por EDX

La composición elemental se realizó por medio de la espectroscopia de dispersión de energía. En el Anexo F figura F5-6 se muestra un ejemplo de la respuesta obtenida por el equipo. En la tabla 4-6 se registraron los datos obtenidos de la composición elemental EDX, se determinó la relación oxígeno carbono de los hidrocarburos y el rendimiento en peso del producto sólido.

Tabla 4-6: Composición elemental EDX-SEM de los hidrocarburos

No.	C (%)	O (%)	O/C	N (%)	Otro (%)	Porcentaje de conversión en peso del producto sólido (%)
*Biomasa	44,22	45,56	1,03	0,29		
1	68,60	25,65	0,37	5,14	Si=0,39; F=0,21	49,59
2	70,25	20,33	0,30	4,65	Si=4,76	59,13
3	61,96	33,16	0,54	4,42	F=0,45	52,92
4	77,56	15,97	0,21	6,46		72,19
5	68,52	25,89	0,38	5,46	Si=0,12	56,71
6	74,92	10,73	0,14	3,65		58,49
7	64,11	27,33	0,43	9,23		65,86
8	74,31	19,54	0,26	6,15		85,85
9	67,54	27,34	0,40	5,11		51,20
10	74,18	19,57	0,26	6,25		62,76
11	63,20	31,82	0,50	4,98		57,45
12	75,86	17,91	0,24	6,22		74,21

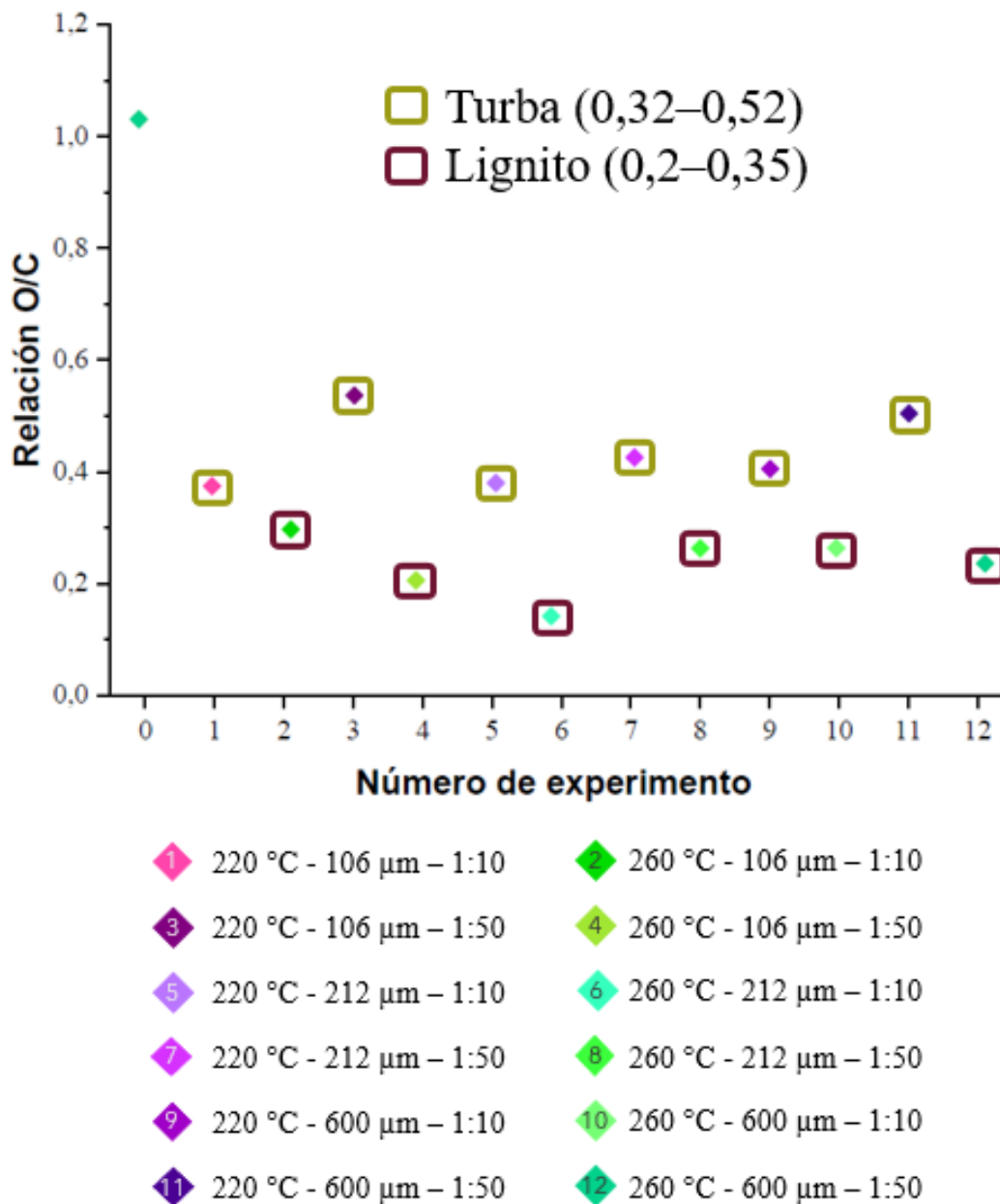
* el reporte de la composición elemental de la biomasa corresponde al obtenido en el análisis elemental.

A partir de la información proporcionada por la tabla 4-4, se pudo observar que la conversión de la biomasa mediante el tratamiento HTC generó una mayor cantidad de los productos sólidos cuando la temperatura de trabajo fue de 260 °C, en la tabla estos datos corresponden a las filas de color verde. A partir de lo cual se observó que en las condiciones de operación del experimento 8, fueron las que mostraron el mejor porcentaje de conversión de producto sólido en base seca fue 85,8% y las condiciones de operación fueron: temperatura de reacción de 260 °C, 212 µm de tamaño de partícula, en una relación B:A de 1:50.

En cuanto a la composición elemental, se observó que el %C y %N de los hidrocarburos incremento con respecto a la biomasa original, mientras que el %O disminuyó. Al evaluar la relación O/C, a través de la figura 4-19 se evidenció una disminución en la relación O/C con respecto a la biomasa

sin tratar. De acuerdo con el diagrama de Van Krevelen una disminución en la relación O/C indica que el material se está carbonizando y que el material está perdiendo átomos de oxígenos. Se sabe que ciertas relaciones atómicas de O/C corresponden a diferentes tipos de combustibles: turba (0,32–0,52), lignito (0,2–0,35), carbón (0,44–0,88). Con lo cual, los Hidrocarbones obtenidos a mayor temperatura tienen una relación O/C similar a la del lignito.

Figura 4-19: Gráfica de la relación O/C de la biomasa y los hidrocarbones obtenidos



Esto se debe a los mecanismos de reacción que ocurren durante la conversión. Según lo reportado en otras investigaciones, se sabe que en los procesos HTC ocurren simultáneamente diferentes mecanismos de reacción, que se secuencian y relacionan entre sí, estas son principalmente (hidrólisis, deshidratación, descarboxilación, aromatización y condensación). Sin embargo, la formación de productos sólidos se describe principalmente por los mecanismos de: deshidratación, esto es debido que el material incrementa su hidrofobicidad generando la eliminación de grupos hidroxilo, así como también por la degradación y polimerización de las moléculas de HMF presentes en el medio de reacción; la descarboxilación, este mecanismo es la principal razón por la cual se presenta una disminución en la cantidad de oxígenos, ya que hay una pérdida de grupos carboxilo principalmente de los compuestos procedentes de la celulosa y hemicelulosa, así como también, por la degradación de los monosacáridos, ácidos orgánicos y furfurales presentes en el sistema de reacción [106], [107], [108].

Las reacciones de aromatización, polimerización y condensación se producen a partir de los productos generados por la deshidratación y descarboxilación. De acuerdo con lo descrito por Cornella [55], las reacciones de condensación son lentas, por lo cual argumenta que hay una alta probabilidad que la formación de hidrocarbones durante la conversión por HTC ocurra por medio de un mecanismo de polimerización.

Actualmente se conocen diversas aplicaciones de los hidrocarbones, algunas investigaciones realizadas con bagazo de caña han destacado el uso de los hidrocarbones en la remediación de suelos de aguas a través de mecanismos de adsorción, debido a las características del material de procedencia. Se ha considerado que hidrocarbones producidos a partir del bagazo son eficientes en la eliminación de diversos contaminantes en soluciones acuosas, estabilización de metales pesados en los suelos. Se ha reportado que los hidrocarbones absorben iones metálicos de manera eficiente, debido a un mecanismo de intercambio iónico, los hidrocarbones suelen tener en la superficie grupos funcionales ácidos y oxigenados (grupos hidroxilo, fenólicos y carboxílicos), que facilitan la adsorción de metales [108], [109]

4.3.3 Diferencia de masa: fracción gaseosa

Como ya es sabido, el tratamiento de conversión HTC no solo se generan productos en fase acuosa y en fase sólida, sino que también se obtiene una fracción gaseosa. El principal mecanismo de reacción responsable en la formación de productos gaseosos durante el proceso de HTC es la

descarboxilación, debido a que el material lignocelulósico en agua subcrítica se hidroliza en productos intermedios como los ácidos orgánicos (ácido fórmico, acético, entre otras, ecuación 3-13 y 3-14) los cuales posteriormente se descarboxilan produciendo la fracción gaseosa. Según lo reportado en la literatura se suele producir una concentración aproximada entre 70 % y 90 % de CO_2 y otros gases como H_2 , CH_4 y CO [57].



En concordancia con lo dicho anteriormente, en la tabla 4-7 se calculó el porcentaje de la diferencia de masa, este porcentaje es una estimación de los productos gaseosos generados en cada uno de los experimentos realizados. En la figura 4-20, se graficó el porcentaje de la fracción gaseosa obtenida, a partir de estos resultados se evidenció que en el experimento 7 se obtuvo la mínima formación de productos gaseosos, mientras que en el experimento 8 se obtuvo una mayor fracción gaseosa.

Figura 4-20: Diferencia de masa con respecto a la fracción gaseosa generada.

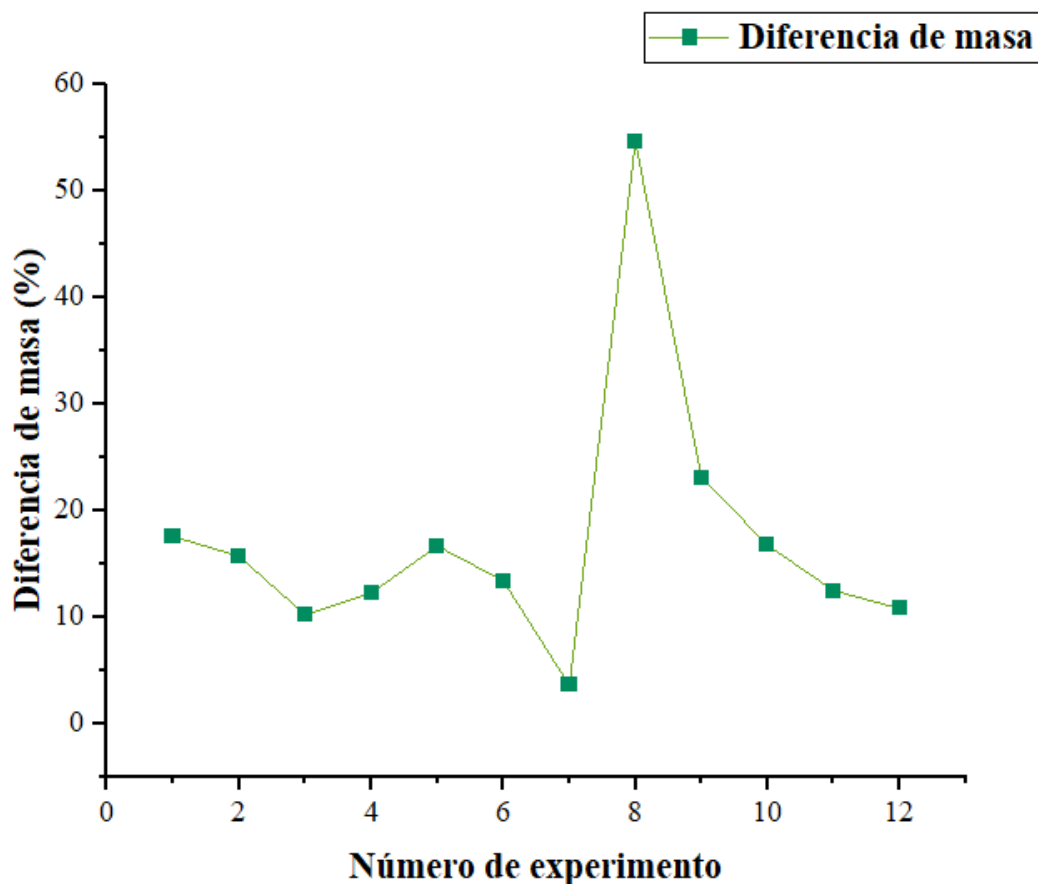


Tabla 4-7: Diferencia de masa con respecto a la fracción gaseosa generada

#	(MPa)	(°C)	(μm)	B: A (m/m)	biomasa inicial (g)	Agua inicial (g)	Fase sólido final (g)	Fase acuosa final (g)	% diferencia de masa
1	1,1	220	106	1:10	10,80	99	5,05	86,40	16,72
2	4,1	260	106	1:10	10,81	99	4,09	89,44	14,82
3	1,1	220	106	1:50	5,40	249	2,17	227,14	9,86
4	4,1	260	106	1:50	5,40	249	1,28	222,90	11,88
5	1,1	220	212	1:10	10,81	99	4,34	88,11	15,80
6	4,1	260	212	1:10	10,81	99	4,16	91,90	12,53
7	1,1	220	212	1:50	5,41	249	1,58	244,68	3,20
8	4,1	260	212	1:50	5,40	249	0,65	115,50	54,34
9	1,1	220	600	1:10	10,84	99	4,90	80,50	22,25
10	4,1	260	600	1:10	10,99	99	3,80	88,74	15,87
11	1,1	220	600	1:50	5,41	249	1,97	221,61	12,12
12	4,1	260	600	1:50	5,41	249	1,19	226,30	10,58

5. Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

Con este trabajo se aporta conocimiento en torno al aprovechamiento y valorización del bagazo de la caña procedente de la producción panelera. En primera instancia, se logró inferir que el bagazo de la caña procedente de la industria panelera, al ser una materia prima heterogénea y fibrovascular, se necesitó hacer un pretratamiento primario que redujera y homogeneizara la muestra estructuralmente, con el fin de facilitar los mecanismos de reacción hidrotermales.

En segunda instancia, a partir de la caracterización de esta biomasa, se identificó que el contenido de humedad que presenta la muestra del bagazo de caña puede ser aprovechado durante el sistema de reacción hidrotermal, es decir, evitando realizar el secado de la muestra para su posterior conversión. Con respecto al contenido de cenizas, contenido elemental de nitrógeno y azufre, se logró inferir que durante la transformación de la biomasa puede haber una menor formación de subproductos residuales contaminantes, como sí ocurre en otras industrias como en las refinerías de petróleo. En cuanto a los resultados obtenidos en la composición de materia volátil, carbono elemental, contenido de celulosa y hemicelulosa, son cantidades de las cuales se pudo inferir que el bagazo de la caña panelera es una materia prima adecuada para producir nuevos productos orgánicos de alto valor agregado, esto a través de un sistema de conversión de carbonización hidrotermal.

La carbonización hidrotermal es un proceso de conversión termoquímico que favorece la descomposición del bagazo de la caña panelera mediante el agua en condiciones subcríticas. A partir de los reportados en literatura, se sabe que la carbonización hidrotermal es un proceso que requiere de menos energía en comparación con la licuefacción y la gasificación, ya que los regímenes de temperatura y presión son menores, por lo cual puede tener un futuro promisorio como método de valorización de residuos agrícolas y agroindustriales en el país.

En esta investigación se llevaron a cabo 12 experimentos, en los cuales se evaluaron los parámetros: tamaño de partícula, relación biomasa: agua, temperaturas de reacción frente a los productos

generados. Se realizó el seguimiento de los productos acuosos a través de la medición de pH y conductividad. De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede inferir que las condiciones que pueden favorecer a una mayor concentración de especies ácidas en el medio de reacción son: el experimento 9 y 10, 220 y 260 °C, 600 μm , B:A 1:10, pH 2,86, 2,056 y 1.828 mS/cm. Sin embargo, vale la pena mencionar que las diferencias entre los rangos de pH en los doce experimentos son menores a una unidad, por lo cual en todos los sistemas de reacción hay una modificación del material lignocelulósico y como consecuencia la formación de productos.

De forma análoga, se realizó el seguimiento de la fase sólida a través de la espectroscopia IR, con lo cual se logró evidenciar que a 260 °C, a una relación B:A mayor, es decir, 1:50, se evidenció una mayor modificación del material lignocelulósico con respecto a los productos en fase sólida obtenidos. En cuanto al efecto en el tamaño de partícula, se evidenció que este parámetro no tiene una tendencia clara en la modificación de los espectros IR, como sí se puede observar en los otros parámetros evaluados. En consecuencia, a partir del desarrollo experimental se evidenció que las condiciones de operación de la temperatura y la relación biomasa: agua, seleccionadas en esta investigación, presentaron un mayor cambio químico en el bagazo de la caña panelera, ya que mediante los espectros infrarrojos se identificaron modificaciones de los hidrocarbones obtenidos con respecto al material lignocelulósico sin modificar.

La identificación y cuantificación de la fracción acuosa se realizó mediante un análisis cromatográfico HPLC-RI, a partir de este análisis se determinó que las condiciones más apropiadas para obtener un mayor rendimiento en peso de los productos químicos de valor agregado en fase acuosa fueron a: una relación biomasa: agua 1:50, una temperatura 220 °C y un tamaño de partícula 212 μm , con lo cual se obtuvo un rendimiento del 43% en masa de los productos químicos en fase acuosa. Los químicos plataforma que se identificaron en las fracciones acuosas fueron: carbohidratos (glucosa, xilosa), ácido fórmico, ácido levulínico, HMF y furfural. Siendo el ácido fórmico el químico plataforma de mayor rendimiento, 22,0% peso en base húmeda, seguido del ácido levulínico con un rendimiento del 12,7% del peso en base húmeda.

En cuanto al producto sólido, este se caracterizó a través de la microscopia electrónica de barrido y su composición elemental se determinó mediante la espectroscopia de dispersión de energía con detector de rayos x. Mediante los resultados obtenidos se evidenció que la morfología de los hidrocarbones presentaron una mayor variación con respecto a la biomasa sin tratar, en condiciones de operación de 260 °C, una relación biomasa: agua de 1:50 y a tamaños de partícula de 212 y 600

μm . De esta manera, se evidenció que los hidrocarbones obtenidos en estas condiciones de operación presentaron mayores porosidades y grietas en el área de superficie del sólido. En cuanto a la composición elemental de los hidrocarbones, se evidenció que el contenido de carbono aumentó con respecto a la biomasa sin tratar, mientras que la cantidad de oxígeno disminuyó. Al observar la disminución en la relación O/C, se puede inferir que a través de diferentes mecanismos de reacción los productos sólidos se están carbonizando, por lo cual a partir de la teoría se puede inferir que los hidrocarbones producidos pueden tener una mayor capacidad calorífica con respecto a la biomasa sin modificar y de esta manera podrían ser aprovechados en diversas aplicaciones. En cuanto a los porcentajes de conversión, se determinó que en una relación biomasa: agua 1:50, a una temperatura de 260 °C se presentan mayores conversiones de la biomasa, teniendo que el mayor porcentaje de conversión fue del 85,8 % de la masa en base seca de productos sólidos.

Finalmente, se concluye que la relación biomasa agua de 1:50 y los mayores tamaños de partícula empleados, 212 y 600 μm , favorecieron a una mayor conversión del material lignocelulósico en productos químicos de gran interés a nivel comercial (ácidos orgánicos y derivados de furfural), así como también, productos sólidos que pueden servir como materias primas para el desarrollo de nuevos materiales en el campo del desarrollo tecnológico, investigación e innovación. De esta manera, los parámetros evaluados en esta investigación fueron interesantes debido a que posiblemente el aumento del agua en medio de reacción con respecto a la biomasa y áreas de superficie o contacto entre 212 y 600 μm son condiciones adecuadas que pueden favorecer la transferencia de masa y calor entre el medio de reacción y la biomasa, con lo cual se podría inferir que esto facilitaría que se lleven a cabo los mecanismos de reacción y de esta manera la generación de nuevos productos químicos e hidrocarbones que pueden tener alto valor agregado y diversas aplicaciones en diferentes industrias.

5.2 Recomendaciones

Para tener un mejor conocimiento del sistema de reacción HTC del bagazo de la caña panelera, se recomienda evaluar otros parámetros de operación. Por una parte, con el objetivo de tener un conocimiento más detallado de la eficiencia y rendimiento de los productos sólidos y líquidos del HTC, es recomendable hacer una caracterización más detallada de los productos sólidos respecto a su posibilidad de funcionalizarlo y así establecer su aplicabilidad en el área ambiental como material adsorbente. En cuanto a los productos líquidos es recomendable hacer una separación y purificación de los químicos plataforma obtenidos en la fracción acuosa.

Así como también, con el objetivo de tener un conocimiento más detallado de la eficiencia y rendimiento de los productos sólidos del HTC, es imprescindible realizar otros análisis para hacer una caracterización más detallada de los productos sólidos y así conocer mejor su aplicabilidad. Así mismo, sería interesante en posteriores investigaciones evaluar otros parámetros como: el tiempo de reacción en un régimen de 1 a 12 h, debido a que como se ha reportado en la literatura, se sabe que con tiempos de reacción prolongados se aumenta el grado de polimerización de los productos lo cual incrementa el tamaño de las microesferas y las estructuras poliaromáticas del hidrocarbón.

En este mismo sentido, también es recomendable evaluar el parámetro de agitación en el sistema de reacción, el uso de catalizadores y el diseño del reactor, debido a que el bagazo de la caña panelera es una biomasa de alta densidad, por lo cual la agitación durante la reacción podría garantizar una transferencia de calor eficiente y uniforme.

Con el fin de que este sea un proceso HTC respetuoso con el medio ambiente sería interesante tener en cuenta una forma que permita reciclar el agua del proceso, esto con el fin de reducir el uso de agua dulce, así como hacer un seguimiento de aguas residuales generadas. Ya que se suele usar más de cuatro veces de agua que de biomasa en peso.

A. Anexo A: Resultados de análisis proximal del bagazo de la caña panelera.

Tabla A5-1: datos de la determinación de humedad del bagazo de la caña panelera

# crisol	Peso de Crisol	Muestra húmeda	Muestra + crisol	%sólidos totales	%humedad
1	21,6599	1,0072	22,5875	92,0969	7,9031
2	21,9614	1,0086	22,8909	92,1574	7,8426
3	23,0119	1,003	23,9348	92,0140	7,9860
Promedio					7,9106
Desviación					0,0720

Tabla A5-2: datos de la determinación de cenizas del bagazo de la caña panelera.

# crisol	Peso de muestra en base seca	Crisol + ceniza 4h	Peso del crisol seco	%cenizas
1	0,9651	24,9971	24,9819	1,5750
2	0,9606	24,3186	24,3037	1,5511
3	0,9599	27,1524	27,1376	1,5418
Promedio				1,5630
Desviación				0,0169

Tabla A5-3: datos de la determinación de materia volátil del bagazo de la caña panelera.

# crisol	Crisol con tapa	Muestra inicial	Muestra inicial + crisol	Muestra final + crisol	% pérdida de masa	% humedad	Materia volátil
1	72,5295	1,0384	73,5679	72,6454	88,8386	7,9106	80,9280
2	73,8733	1,0383	74,9116	73,9882	88,9338	7,9106	81,0232
3	66,4831	1,038	67,5211	66,5998	88,7572	7,9106	80,8466
Promedio							80,9756
Desviación							0,0673

B. Anexo B: Reporte análisis elemental del bagazo de la caña panelera.

En este apartado se anexa un ejemplo del reporte del análisis elemental.

Figura B5-1: Ejemplo de análisis de muestra a 180 °C

DIRECCION CURRICULAR DE QUIMICA
LABORATORIO DE SERVICIOS A POSGRADOS
(LASAP) LAB. 233
SEDE BOGOTA

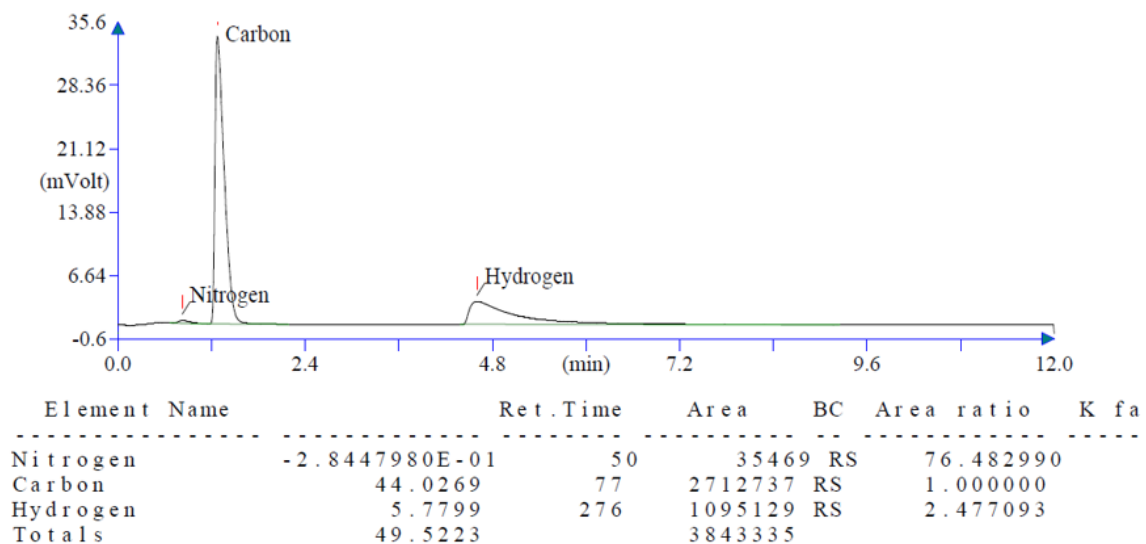
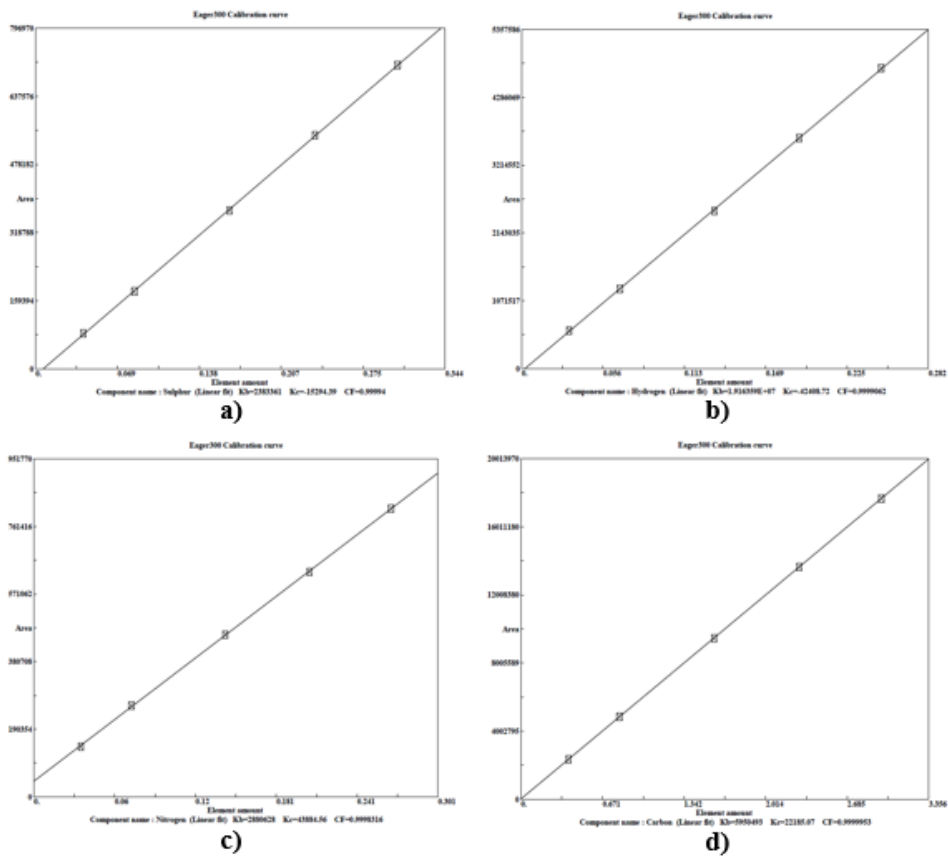


Figura B5-2: Curvas de calibración de a) azufre, b) hidrógeno, c) nitrógeno, d) Carbono.

C. Anexo C: Reporte análisis estructural del bagazo de la caña panelera

Figura C5-3: Reporte de análisis estructural

INFORMACION DEL USUARIO
 NOMBRE Carlos Guerrero
 TELEFONO 3228108878
 e-Mail <caguerrerofa@unal.edu.co> <lmorenoch@unal.edu.co>

INFORMACION DE LA MUESTRA
 TIPO Bagazo de Caña
 IDENTIFICACION 232160019
 FECHA DE RECEPCION Enero 31 de 2023
 FECHA DE EJECUCIÓN Febrero 14 de 2023

ANALISIS	REPORTE	REPORTE	ANALISIS	REPORTE	REPORTE
	(Base húmeda)	(Base seca)		(Base húmeda)	(Base seca)
MATERIA SECA (%) ¹	91,7		DIGESTIBILIDAD <i>IN VITRO</i> DE LA MS (%) ⁴		
NITROGENO (%) ¹			DIGESTIBILIDAD <i>IN SITU</i> DE LA MS (%)		
PROTEINA CRUDA (Nx0.25) (%) ¹			DIGESTIBILIDAD EN PEPSINA 0,2 (%)		
NITROGENO NO PROTEICO (%PC) ²			CALCIO (ppm) ¹		
NITROGENO SOLUBLE (%PC) ²			FOSFORO (%) ¹		
NITROGENO LIGADO A FDA (%) ²			POTASIO (%) ¹		
NITROGENO LIGADO A FDN (%) ²			MAGNESIO (%) ¹		
NITROGENO LIGADO A FDN (%PC) ²			SODIO (%) ¹		
FIBRA CRUDA (%) ¹			MANGANESO (mg/kg) ¹		
FIBRA EN DETERGENTE NEUTRO (%) ³	69,5	75,8	CROMO(%) ¹		
FIBRA EN DETERGENTE ACIDO (%) ³	46,6	50,8	ZINC (%) ¹		
LIGNINA (%) ³	8,1	8,9	COBRE (mg/Kg)1LD 0,010		
HEMICELULOSA (%) ³			COBALTO (mg/Kg)1LD 0,01		
EXTRACTO ETHEREO (%) ¹			HIERRO (mg/Kg)1		
CENIZAS (%) ¹			ENERGIA BRUTA (Mcal/kg)		
pH			AZUFRE		

D. Anexo D: Seguimiento HTC fase acuosa

Tabla D5-4: datos de ensayos preliminares de seguimiento al sistema de reacción hidrotermal seguimiento por pH y conductividad

Temperatura (°C)	pH	Conductividad (mS/cm)
24	4,3	0,1624
180	3,09	0,9599
200	3,07	1,004
220	2,4	2,056
240	2,96	1,121
260	3,06	1,128

Tabla D5-5: datos de experimentales de relación B:A para hacer seguimiento al HTC mediante pH y conductividad

220 - 106 μm - RELACIÓN B:A				
°C	μm	m/m	pH	mS/cm
220	106	1:10	3,19	1,385
220	106	1:50	3,2	0,6017
260 - 106 μm - RELACIÓN B:A				
°C	μm	m/m	pH	mS/cm
260	106	1:10	3,08	1,014
260	106	1:50	3,06	0,6648
220 °C - 212 μm - RELACIÓN B:A				
°C	μm	m/m	pH	mS/cm
220	212	1:10	3,4	1,154
220	212	1:50	3,22	0,6138
260 °C - 212 μm - RELACIÓN B:A				
°C	μm	m/m	pH	mS/cm
260	212	1:10	3,26	0,8175

260	212	1:50	3,19	0,6126
220 °C - 600 µm - RELACIÓN B:A				
°C	µm	m/m	pH	mS/cm
220	600	1:10	2,86	2,056
220	600	1:50	2,99	0,7911
260 °C - 600 µm - RELACIÓN B:A				
°C	µm	m/m	pH	mS/cm
260	600	1:10	2,86	1,828
260	600	1:50	2,83	0,9867

Tabla D5-6: datos de experimentales de tamaños de partícula para hacer seguimiento al HTC mediante pH y conductividad

220°C - B:A-110 - TAMAÑO DE PARTÍCULA				
°C	m/m	µm	pH	mS/cm
220	1:10	106	3,19	1,385
220	1:10	212	3,4	1,154
220	1:10	600	2,86	2,056
260°C - B:A-110 - TAMAÑO DE PARTÍCULA				
°C	m/m	µm	pH	mS/cm
260	1:10	106	3,08	1,014
260	1:10	212	3,26	0,8175
260	1:10	600	2,86	1,828
220°C - B:A-150 - TAMAÑO DE PARTÍCULA				
°C	m/m	µm	pH	mS/cm
220	1:50	106	3,2	0,6017
220	1:50	212	3,22	0,6138
220	1:50	600	2,99	0,7911
260°C - B:A-150 - TAMAÑO DE PARTÍCULA				
°C	m/m	µm	pH	mS/cm
260	1:50	106	3,06	0,6648
260	1:50	212	3,19	0,6126
260	1:50	600	2,83	0,9867

E. Anexo E: HPLC para evaluar productos acuosos

En este apartado se presentan los anexos del análisis cromatográfico, realizados para identificar y evaluar los químicos plataforma obtenidos en la fase acuosa producto de la aplicación del HTC en el bagazo de la caña panelera.

Tabla E5-7: Tiempos de retención de patrones para HPLC-IR

Identificación de picos	
Patrón	Tiempo de retención (min)
Glucosa	16,7971
Xilosa	17,1698
Ácido Fórmico	20,6158
Ácido Levulínico	22,3354
HMF	35,2803
Furfural	51,3499

Figura E5-4: Cromatograma tiempos de retención de los patrones

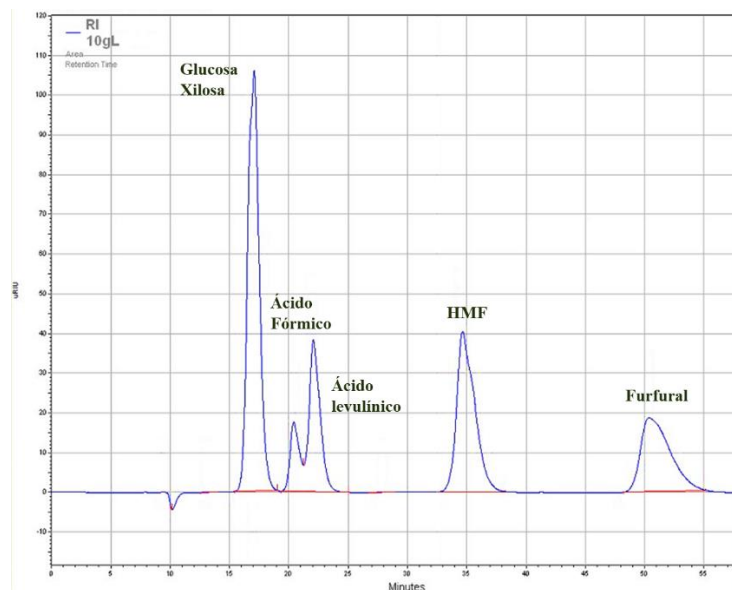
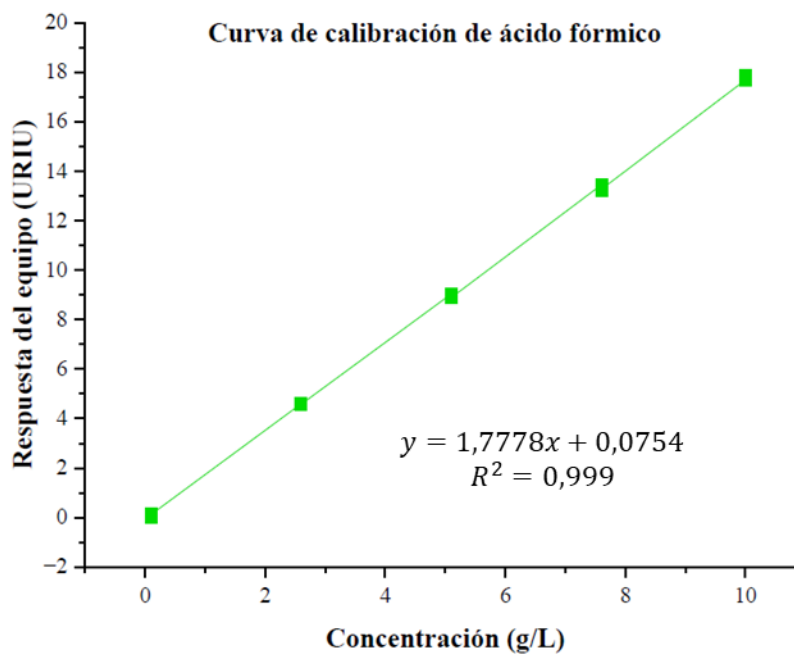
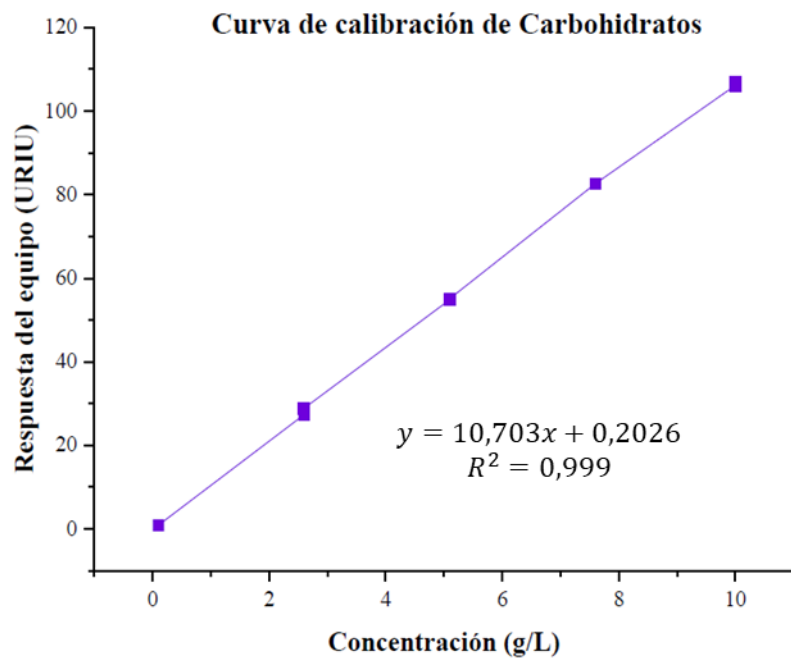
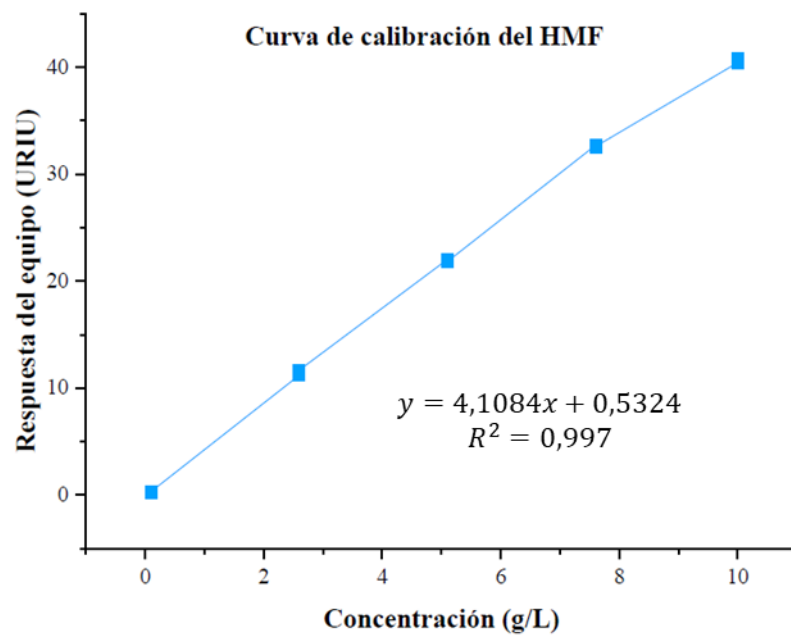
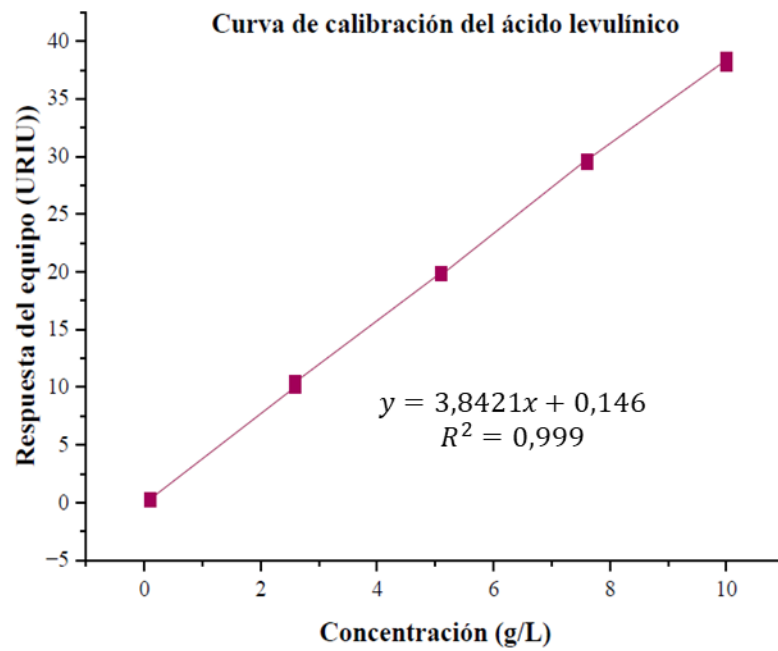
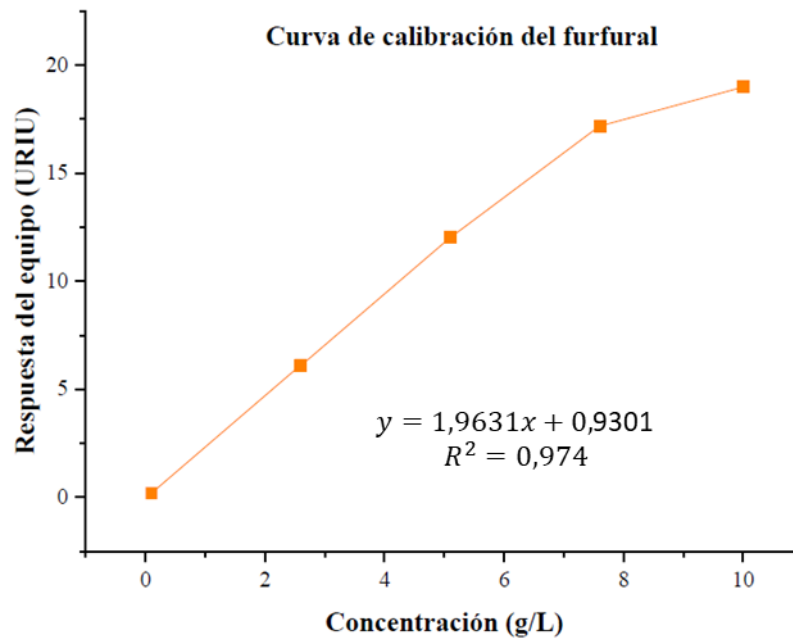


Figura E5-5: Curvas de calibración de los patrones

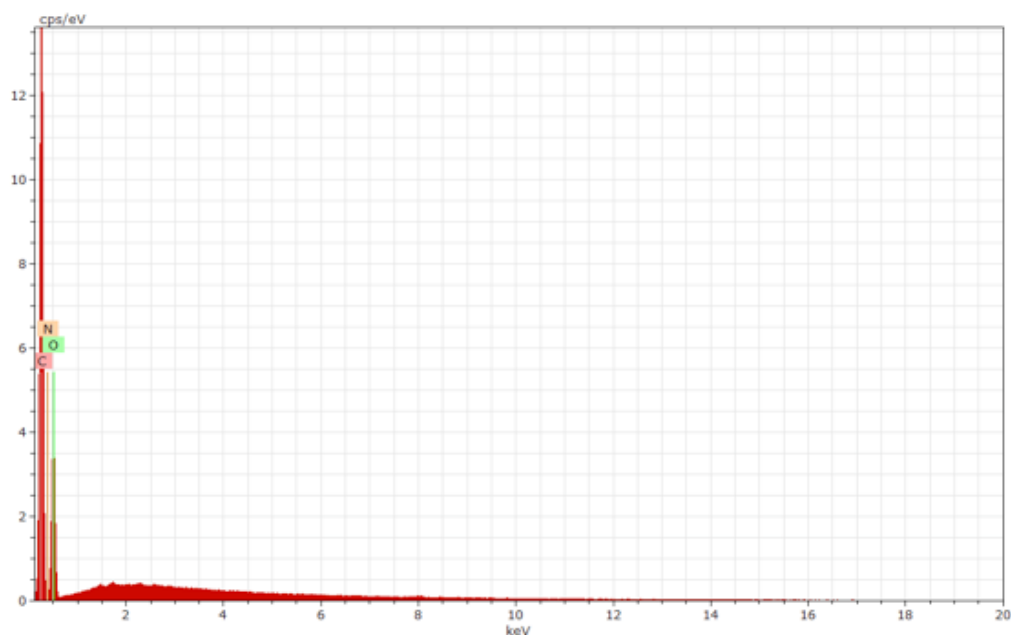




F. Anexo F: Reporte composición elemental EDX

Figura F5-6: Reporte análisis elemental EDX-SEM

Application Note



Spectrum: AM8 13571

El	AN	Series	unn. [wt.%]	C norm. [wt.%]	C Atom. [at.%]	C Error (1 Sigma) [wt.%]
C	6	K-series	57,68	57,68	64,07	6,45
O	8	K-series	36,99	36,99	30,85	4,49
N	7	K-series	5,33	5,33	5,08	1,02
Total:			100,00	100,00	100,00	

Bibliografía

- [1] DANE, "DANE - PIB Información técnica," DANE. Accessed: Dec. 07, 2023. [Online]. Available: <https://www.dane.gov.co/index.php/estadisticas-por-tema/cuentas-nacionales/cuentas-nacionales-trimestrales/pib-informacion-tecnica>
- [2] FINAGRO, "Crecimiento del sector agropecuario y AgroExpo 2023, un reto hacia el desarrollo del campo | Finagro." Accessed: Dec. 07, 2023. [Online]. Available: <https://www.finagro.com.co/noticias/articulos/crecimiento-del-sector-agropecuario-agroexpo-2023-reto-desarrollo-del-campo-0>
- [3] R. Virginia, G. Paz, S. Viviana, and M. Silva, "Estudio del poder calorífico del bagazo de caña de azúcar en la Industria Azúcarera de la Zona de Risaralda," Universidad Tecnológica de Pereira, 2007. Accessed: Jan. 03, 2022. [Online]. Available: <http://repositorio.utp.edu.co/dspace/handle/11059/825>
- [4] H. Iván, V. Arredondo, ; Farid, C. Janna, A. Felipe, and A. Santamaría, "DIAGNÓSTICO ENERGÉTICO DE LOS PROCESOS PRODUCTIVOS DE LA PANELA EN COLOMBIA".
- [5] S. A. Nicolae *et al.*, "Recent advances in hydrothermal carbonisation: from tailored carbon materials and biochemicals to applications and bioenergy," *Green Chemistry*, vol. 22, no. 15, pp. 4747–4800, Aug. 2020, doi: 10.1039/D0GC00998A.
- [6] DANE, "Boletín Encuesta Nacional Agropecuaria 2019," DANE.
- [7] MinAgricultura, "Censo Nacional Agropecuario 2014," MINAGRICULTURA.
- [8] MINISTERIO DE AGRICULTURA Y DESARROLLO RURAL, "RESOLUCIÓN NÚMERO 000464 DE 2017," MINISTRO DE AGRICULTURA.
- [9] "Censo Nacional Agropecuario 2014".
- [10] DANE, "Un camino para la inclusión, la equidad y el reconocimiento." Accessed: Dec. 08, 2023. [Online]. Available: https://www.mineducacion.gov.co/1759/articles-362822_recurso.pdf
- [11] Forero C. César A., Cárdenas F. Hugo A, and Roa O. Santiago A., *Caña Panelera*, 1st ed., vol. 1. Bogotá: Minagricultura, 2021.

- [12] Agronet, "Colombia es el segundo mayor productor de panela a nivel mundial con 16% del mercado," gov.co. Accessed: Dec. 12, 2023. [Online]. Available: <https://www.agronet.gov.co/Noticias/Paginas/Colombia-es-el-segundo-mayor-productor-de-panela-a-nivel-mundial-con-16-del-mercado.aspx>
- [13] Zea Navarro Rodolfo, Acosta Latorre Claudia, Porras Rodríguez Pedro, and Castro Pulido Magda, *Cultivo de caña de azúcar panelera*, 1st ed., vol. 1. Bogotá, 2021. Accessed: Dec. 13, 2023. [Online]. Available: https://upra.gov.co/en/Publicaciones/Zonas_aptas_canapanelera.pdf
- [14] Y. R. Giraldo *et al.*, "Aspectos generales del cultivo de caña de azúcar para la producción panelera en Cundinamarca," *Editorial AGROSAVIA*, Jun. 2022, doi: 10.21930/AGROSAVIA.NBOOK.7405422.
- [15] Fedepanela, "La Mejor Panela Colombiana: Manual de producción y beneficios," Minagricultura. Accessed: Dec. 13, 2023. [Online]. Available: <https://www.heincke.co/es/la-mejor-panela-colombiana-manual-de-produccion-y-beneficios/>
- [16] A. I. de Lucas Herguedas, E. Sanz González, M. Sánchez Martín, C. del Peso Taranco, E. Rodríguez García, and P. Prieto Paniagua, "BIOMASA, BIOCOMBUSTIBLES Y SOSTENIBILIDAD," Madrid, 2012.
- [17] Ministerio de Minas y Energía de Colombia, "Atlas del Potencial Energético de la Biomasa Residual en Colombia," 2017. Accessed: Nov. 06, 2021. [Online]. Available: <https://www1.upme.gov.co/siame/Paginas/atlas-del-potencial-energetico-de-la-biomasa.aspx>
- [18] Ministerio de Minas y Energía de Colombia, "ANEXOS: Atlas del Potencial Energético de la Biomasa Residual en Colombia," 2017. Accessed: Nov. 06, 2021. [Online]. Available: <https://www1.upme.gov.co/siame/Paginas/atlas-del-potencial-energetico-de-la-biomasa.aspx>
- [19] H. Escalante, H., Orduz, J., & Zapata, *Atlas del potencial energético de la biomasa residual en Colombia. Colombia: Ministerio de Minas y Energía*. 2011.
- [20] C. M. Vanegas Salazar, "Manejo del bagazo en la agroindustria de la caña panelera en el nordeste antioqueño a partir de la gestión integral de residuos: estudio de caso municipio de Yolombó," 2017. Accessed: Jan. 03, 2022. [Online]. Available: <https://ridum.umanizales.edu.co/xmlui/handle/20.500.12746/2880>
- [21] Alokika, Anu, A. Kumar, V. Kumar, and B. Singh, "Cellulosic and hemicellulosic fractions of sugarcane bagasse: Potential, challenges and future perspective," *Int J Biol Macromol*, vol. 169, pp. 564–582, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.12.175.

- [22] A. Yousuf, D. Pirozzi, and F. Sannino, "Fundamentals of lignocellulosic biomass," in *Lignocellulosic Biomass to Liquid Biofuels*, Elsevier, 2020, pp. 1–15. doi: 10.1016/B978-0-12-815936-1.00001-0.
- [23] M. Stöcker, "Biofuels and Biomass-To-Liquid Fuels in the Biorefinery: Catalytic Conversion of Lignocellulosic Biomass using Porous Materials," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47, no. 48, pp. 9200–9211, Nov. 2008, doi: 10.1002/ANIE.200801476.
- [24] S. N. Rincón, "Aprovechamiento de biomasa lignocelulósica proveniente de rosas utilizando el proceso organosolv," 2020.
- [25] T. L. Bezerra and A. J. Ragauskas, "A review of sugarcane bagasse for second-generation bioethanol and biopower production," *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, vol. 10, no. 5, pp. 634–647, Sep. 2016, doi: 10.1002/bbb.1662.
- [26] P. Bajpai, *Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuel Production*. in SpringerBriefs in Molecular Science. Singapore: Springer Singapore, 2016. doi: 10.1007/978-981-10-0687-6.
- [27] M. Chávez-Sifontes and M. E. Domine, "Lignina, estructura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial," *Avances en Ciencias e Ingeniería*, vol. 4, no. 4, 2013.
- [28] UNEP, "Informe sobre la Brecha de Emisiones 2023 | UNEP - UN Environment Programme," ONU. Accessed: Dec. 14, 2023. [Online]. Available: <https://www.unep.org/es/resources/informe-sobre-la-brecha-de-emisiones-2023>
- [29] L. J. Jönsson and C. Martín, "Pretreatment of lignocellulose: Formation of inhibitory by-products and strategies for minimizing their effects," *Bioresour Technol*, vol. 199, pp. 103–112, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2015.10.009.
- [30] Y. Piñeros Castro, *Aprovechamiento de Biomasa lignocelulósica, algunas experiencias de investigación en Colombia*, UTADEO. Colombia, 2014. Accessed: Nov. 06, 2021. [Online]. Available: http://avalon.utadeo.edu.co/servicios/ebooks/2015/aprovechamiento_de_biomasa/files/assets/basic-html/page12.html
- [31] A. M. Espinosa Negrín, L. M. López González, and N. L. Casdelo Gutiérrez, "PRETRATAMIENTO DE BIOMASAS LIGNOCELULÓSICAS: BREVE REVISIÓN DE LOS PRINCIPALES MÉTODOS UTILIZADOS," *Centro Azúcar*, vol. 48, no. 3, pp. 108–119, 2021, Accessed: Jan. 24, 2022. [Online]. Available: http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2223-48612021000300108

- [32] K. McCormick and N. Kautto, "The Bioeconomy in Europe: An Overview," *Sustainability*, vol. 5, no. 6, pp. 2589–2608, Jun. 2013, doi: 10.3390/su5062589.
- [33] R. Velmurugan and K. Muthukumar, "Ultrasound-assisted alkaline pretreatment of sugarcane bagasse for fermentable sugar production: Optimization through response surface methodology," *Bioresour Technol*, vol. 112, pp. 293–299, May 2012, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2012.01.168.
- [34] M. R. Esfahani and M. Azin, "Pretreatment of sugarcane bagasse by ultrasound energy and dilute acid," *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, vol. 7, no. 2, pp. 274–278, Mar. 2012, doi: 10.1002/APJ.533.
- [35] M. M. de S. Moretti *et al.*, "Pretreatment of sugarcane bagasse with microwaves irradiation and its effects on the structure and on enzymatic hydrolysis," *Appl Energy*, vol. 122, pp. 189–195, Jun. 2014, doi: 10.1016/J.APENERGY.2014.02.020.
- [36] S. Kumar, P. Dheeran, S. P. Singh, I. M. Mishra, and D. K. Adhikari, "Kinetic studies of two-stage sulphuric acid hydrolysis of sugarcane bagasse," *Renew Energy*, vol. 83, pp. 850–858, Nov. 2015, doi: 10.1016/J.RENENE.2015.05.033.
- [37] S. C. Rabelo, H. Carrere, R. Maciel Filho, and A. C. Costa, "Production of bioethanol, methane and heat from sugarcane bagasse in a biorefinery concept," *Bioresour Technol*, vol. 102, no. 17, pp. 7887–7895, Sep. 2011, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2011.05.081.
- [38] L. Moghaddam, Z. Zhang, R. M. Wellard, J. P. Bartley, I. M. O'Hara, and W. O. S. Doherty, "Characterisation of lignins isolated from sugarcane bagasse pretreated with acidified ethylene glycol and ionic liquids," *Biomass Bioenergy*, vol. 70, pp. 498–512, Nov. 2014, doi: 10.1016/J.BIOMBIOE.2014.07.030.
- [39] M. H. L. Silveira, A. K. Chandel, B. A. Vanelli, K. S. Sacilotto, and E. B. Cardoso, "Production of hemicellulosic sugars from sugarcane bagasse via steam explosion employing industrially feasible conditions: Pilot scale study," *Bioresour Technol Rep*, vol. 3, pp. 138–146, Sep. 2018, doi: 10.1016/J.BITEB.2018.07.011.
- [40] M. N. Borand and F. Karaosmanoğlu, "Effects of organosolv pretreatment conditions for lignocellulosic biomass in biorefinery applications: A review," *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, vol. 10, no. 3, May 2018, doi: 10.1063/1.5025876/285440.
- [41] M. E. Vallejos, M. D. Zambon, M. C. Area, and A. A. da S. Curvelo, "Low liquid-solid ratio fractionation of sugarcane bagasse by hot water autohydrolysis and organosolv delignification," *Ind Crops Prod*, vol. 65, pp. 349–353, Mar. 2015, doi: 10.1016/J.INDCROP.2014.11.018.
- [42] Y. Gao, J. Xu, Y. Zhang, Q. Yu, Z. Yuan, and Y. Liu, "Effects of different pretreatment methods on chemical composition of sugarcane bagasse and enzymatic hydrolysis,"

- Bioresour Technol*, vol. 144, pp. 396–400, Sep. 2013, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2013.06.036.
- [43] C. Krishnan, L. da C. Sousa, M. Jin, L. Chang, B. E. Dale, and V. Balan, “Alkali-based AFEX pretreatment for the conversion of sugarcane bagasse and cane leaf residues to ethanol,” *Biotechnol Bioeng*, vol. 107, no. 3, pp. 441–450, Oct. 2010, doi: 10.1002/bit.22824.
- [44] M. Chávez-Sifontes, “La biomasa: fuente alternativa de combustibles y compuestos químicos,” *Anales de Química - RSEQ*, vol. 115, no. 5, 2019.
- [45] A. A. Peterson, F. Vogel, R. P. Lachance, M. Fröling, M. J. Antal, Jr., and J. W. Tester, “Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies,” *Energy Environ Sci*, vol. 1, no. 1, p. 32, Jul. 2008, doi: 10.1039/b810100k.
- [46] H. S. Kambo and A. Dutta, “A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 45, pp. 359–378, May 2015, doi: 10.1016/j.rser.2015.01.050.
- [47] K. Tekin, S. Karagöz, and S. Bektaş, “A review of hydrothermal biomass processing,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 40, pp. 673–687, Dec. 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.07.216.
- [48] B. Zhang, B. K. Biswal, J. Zhang, and R. Balasubramanian, “Hydrothermal Treatment of Biomass Feedstocks for Sustainable Production of Chemicals, Fuels, and Materials: Progress and Perspectives,” *Chem Rev*, vol. 123, no. 11, pp. 7193–7294, Jun. 2023, doi: 10.1021/ACS.CHEMREV.2C00673/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CR2C00673_0049.GIF.
- [49] F. Jin *et al.*, “Water Under High Temperature and Pressure Conditions and Its Applications to Develop Green Technologies for Biomass Conversion,” pp. 3–28, 2014, doi: 10.1007/978-3-642-54458-3_1.
- [50] D. C. Elliott, “Hydrothermal Processing,” in *Thermochemical Processing of Biomass*, Chichester, UK: Wiley, 2011, pp. 200–231. doi: 10.1002/9781119990840.ch7.
- [51] P. E. Savage, R. B. Levine, and C. M. Huelsman, “Hydrothermal Processing of Biomass,” in *Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals*, The Royal Society of Chemistry, 2010, pp. 192–221. doi: 10.1039/9781849732260-00192.

- [52] S. Ewanick and R. Bura, "Hydrothermal pretreatment of lignocellulosic biomass," in *Bioalcohol Production*, Elsevier, 2010, pp. 3–23. doi: 10.1533/9781845699611.1.3.
- [53] D. Lachos-Perez, P. César Torres-Mayanga, E. R. Abaide, G. L. Zobot, and F. De Castilhos, "Hydrothermal carbonization and Liquefaction: differences, progress, challenges, and opportunities," *Bioresour Technol*, vol. 343, p. 126084, Jan. 2022, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2021.126084.
- [54] Y. Shen, "A review on hydrothermal carbonization of biomass and plastic wastes to energy products," *Biomass Bioenergy*, vol. 134, p. 105479, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.biombioe.2020.105479.
- [55] C. J. Coronella, J. G. Lynam, M. T. Reza, and M. H. Uddin, "Hydrothermal Carbonization of Lignocellulosic Biomass," pp. 275–311, 2014, doi: 10.1007/978-3-642-54458-3_12.
- [56] X. Zhuang *et al.*, "Insights into the evolution of chemical structures in lignocellulose and non-lignocellulose biowastes during hydrothermal carbonization (HTC)," *Fuel*, vol. 236, pp. 960–974, Jan. 2019, doi: 10.1016/J.FUEL.2018.09.019.
- [57] M. Heidari, A. Dutta, B. Acharya, and S. Mahmud, "A review of the current knowledge and challenges of hydrothermal carbonization for biomass conversion," *Journal of the Energy Institute*, vol. 92, no. 6, pp. 1779–1799, Dec. 2019, doi: 10.1016/J.JOEI.2018.12.003.
- [58] T. Wang, Y. Zhai, Y. Zhu, C. Li, and G. Zeng, "A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 90, pp. 223–247, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.rser.2018.03.071.
- [59] A. L. Pauline and K. Joseph, "Hydrothermal carbonization of organic wastes to carbonaceous solid fuel – A review of mechanisms and process parameters," *Fuel*, vol. 279, p. 118472, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2020.118472.
- [60] B. Biswas, A. Arun Kumar, Y. Bisht, R. Singh, J. Kumar, and T. Bhaskar, "Effects of temperature and solvent on hydrothermal liquefaction of *Sargassum tenerrimum* algae," *Bioresour Technol*, vol. 242, pp. 344–350, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.03.045.
- [61] P. K. Adapa, L. G. Tabil, and G. J. Schoenau, "Compression Characteristics of Non-Treated and Steam-exploded Barley, Canola, Oat, and Wheat Straw Grinds," *Appl Eng Agric*, vol. 26, no. 4, pp. 617–632, Jan. 2010, doi: 10.13031/2013.32052.
- [62] M. Mohan, T. Banerjee, and V. V. Goud, "Hydrolysis of bamboo biomass by subcritical water treatment," *Bioresour Technol*, vol. 191, pp. 244–252, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2015.05.010.

- [63] R. Lin *et al.*, "Subcritical water hydrolysis of rice straw for reducing sugar production with focus on degradation by-products and kinetic analysis," *Bioresour Technol*, vol. 186, pp. 8–14, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2015.03.047.
- [64] P. C. Torres-Mayanga *et al.*, "Subcritical water hydrolysis of brewer's spent grains: Selective production of hemicellulosic sugars (C-5 sugars)," *J Supercrit Fluids*, vol. 145, pp. 19–30, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.supflu.2018.11.019.
- [65] Y.-H. Ju, L.-H. Huynh, N. S. Kasim, T.-J. Guo, J.-H. Wang, and A. E. Fazary, "Analysis of soluble and insoluble fractions of alkali and subcritical water treated sugarcane bagasse," *Carbohydr Polym*, vol. 83, no. 2, pp. 591–599, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.carbpol.2010.08.022.
- [66] S. K. Hoekman, A. Broch, and C. Robbins, "Hydrothermal carbonization (HTC) of lignocellulosic biomass," *Energy and Fuels*, vol. 25, no. 4, pp. 1802–1810, Apr. 2011, doi: 10.1021/ef101745n.
- [67] I. A. Basar, H. Liu, H. Carrere, E. Trably, and C. Eskicioglu, "A review on key design and operational parameters to optimize and develop hydrothermal liquefaction of biomass for biorefinery applications," *Green Chemistry*, vol. 23, no. 4. Royal Society of Chemistry, pp. 1404–1446, Feb. 21, 2021. doi: 10.1039/d0gc04092d.
- [68] W. Abdelmoez, S. M. Nage, A. Bastawess, A. Ihab, and H. Yoshida, "Subcritical water technology for wheat straw hydrolysis to produce value added products," *J Clean Prod*, vol. 70, pp. 68–77, May 2014, doi: 10.1016/j.jclepro.2014.02.011.
- [69] S. K. Hoekman, A. Broch, C. Robbins, B. Zielinska, and L. Felix, "Hydrothermal carbonization (HTC) of selected woody and herbaceous biomass feedstocks," *Biomass Convers Biorefin*, vol. 3, no. 2, pp. 113–126, Jun. 2013, doi: 10.1007/s13399-012-0066-y.
- [70] J. Cai, B. Li, C. Chen, J. Wang, M. Zhao, and K. Zhang, "Hydrothermal carbonization of tobacco stalk for fuel application," *Bioresour Technol*, vol. 220, pp. 305–311, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2016.08.098.
- [71] K. Nakason, B. Panyapinyopol, V. Kanokkantapong, N. Viriya-empikul, W. Kraithong, and P. Pavasant, "Hydrothermal carbonization of unwanted biomass materials: Effect of process temperature and retention time on hydrochar and liquid fraction," *Journal of the Energy Institute*, vol. 91, no. 5, pp. 786–796, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.joei.2017.05.002.
- [72] L. Suárez, I. Benavente-Ferraces, C. Plaza, S. de Pascual-Teresa, I. Suárez-Ruiz, and T. A. Centeno, "Hydrothermal carbonization as a sustainable strategy for integral valorisation of apple waste," *Bioresour Technol*, vol. 309, p. 123395, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.biortech.2020.123395.

- [73] P. Zhao, Y. Shen, S. Ge, Z. Chen, and K. Yoshikawa, "Clean solid biofuel production from high moisture content waste biomass employing hydrothermal treatment," *Appl Energy*, vol. 131, pp. 345–367, Oct. 2014, doi: 10.1016/j.apenergy.2014.06.038.
- [74] S. A. Nicolae *et al.*, "Recent advances in hydrothermal carbonisation: from tailored carbon materials and biochemicals to applications and bioenergy," *Green Chemistry*, vol. 22, no. 15, pp. 4747–4800, Aug. 2020, doi: 10.1039/D0GC00998A.
- [75] Thermo Fisher Scientific Inc., "FLASH 2000 CHNS/O Analyzers." Accessed: Jan. 10, 2024. [Online]. Available: <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/11230245>
- [76] A. A. Castro Vega, "Estudio de la naturaleza química de biocrudos obtenidos mediante licuefacción hidrotérmica de biomasa lignocelulósica," 2011, Accessed: Jan. 26, 2024. [Online]. Available: <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/8651>
- [77] G. A. Rodríguez Borray *et al.*, *Modelo productivo de la caña de azúcar (Saccharum officinarum) para la producción de panela en Cundinamarca*. Corporación Colombiana de Investigación Agropecuaria (Agrosavia), 2020. doi: 10.21930/agrosavia.model.7403305.
- [78] D. Wüst, C. R. Correa, D. Jung, M. Zimmermann, A. Kruse, and L. Fiori, "Understanding the influence of biomass particle size and reaction medium on the formation pathways of hydrochar," *Biomass Convers Biorefin*, vol. 10, no. 4, pp. 1357–1380, Dec. 2020, doi: 10.1007/S13399-019-00488-0/METRICS.
- [79] M. Heidari, S. Salaudeen, A. Dutta, and B. Acharya, "Effects of Process Water Recycling and Particle Sizes on Hydrothermal Carbonization of Biomass," *Energy & Fuels*, vol. 32, no. 11, pp. 11576–11586, Nov. 2018, doi: 10.1021/acs.energyfuels.8b02684.
- [80] C. Driemeier, M. M. Oliveira, F. M. Mendes, and E. O. Gómez, "Characterization of sugarcane bagasse powders," *Powder Technol*, vol. 214, no. 1, pp. 111–116, Nov. 2011, doi: 10.1016/j.powtec.2011.07.043.
- [81] R. Khatami, C. Stivers, K. Joshi, Y. A. Levendis, and A. F. Sarofim, "Combustion behavior of single particles from three different coal ranks and from sugar cane bagasse in O₂/N₂ and O₂/CO₂ atmospheres," *Combust Flame*, vol. 159, no. 3, pp. 1253–1271, Mar. 2012, doi: 10.1016/j.combustflame.2011.09.009.
- [82] A. O. Onokwai, E. S. A. Ajisegiri, I. P. Okokpujie, R. A. Ibikunle, M. Oki, and J. O. Dirisu, "Characterization of lignocellulose biomass based on proximate, ultimate, structural composition, and thermal analysis," *Mater Today Proc*, vol. 65, pp. 2156–2162, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2022.05.313.
- [83] E. M. A. Edreis, G. Luo, and H. Yao, "Investigations of the structure and thermal kinetic analysis of sugarcane bagasse char during non-isothermal CO₂ gasification,"

- J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 107, pp. 107–115, May 2014, doi: 10.1016/j.jaap.2014.02.010.
- [84] A. A. Castro Vega, L. I. Rodríguez Varela, and J. de J. Díaz Velásquez, “Subcritical hydrothermal conversion of organic wastes and biomass. Reaction pathways,” *Ingeniería e Investigación*, vol. 27, no. 1, pp. 41–50, Jan. 2007, doi: 10.15446/ing.investig.v27n1.14777.
- [85] A. A. Castro Vega, “Estudio de la naturaleza química de biocrudos obtenidos mediante licuefacción hidrotérmica de biomasa lignocelulósica,” 2011. Accessed: Dec. 08, 2021. [Online]. Available: <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/8651>
- [86] C. Qian, Q. Li, Z. Zhang, X. Wang, J. Hu, and W. Cao, “Prediction of higher heating values of biochar from proximate and ultimate analysis,” *Fuel*, vol. 265, p. 116925, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2019.116925.
- [87] A. O. Onokwai, I. P. Okokpujie, E. S. Ajisegiri, M. Oki, A. O. Adeoye, and E. T. Akinlabi, “Characterization of Lignocellulosic Biomass Samples in Omu-Aran Metropolis, Kwara State, Nigeria, as Potential Fuel for Pyrolysis Yields,” *International Journal of Renewable Energy Development*, vol. 11, no. 4, pp. 973–981, Nov. 2022, doi: 10.14710/IJRED.2022.45549.
- [88] L. Juliana Suárez Collazos and G. Gordillo Ariza Profesor Asociado, “Pirólisis del bagazo de caña panelera para la producción de combustibles líquidos,” 2015.
- [89] T. R. Sarker, F. Pattnaik, S. Nanda, A. K. Dalai, V. Meda, and S. Naik, “Hydrothermal pretreatment technologies for lignocellulosic biomass: A review of steam explosion and subcritical water hydrolysis,” *Chemosphere*, vol. 284, p. 131372, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.131372.
- [90] G. Hincapié, A. Soto, and D. López, “Pre-tratamiento ácido y básico de bagazo de caña y de compuestos modelo para la producción de bio-aceite vía licuefacción hidrotérmica,” *Energética*, vol. 47, pp. 23–30, Jan. 2016, Accessed: Jan. 14, 2024. [Online]. Available: <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/64263>
- [91] G. J. M. Rocha, A. R. Gonçalves, S. C. Nakanishi, V. M. Nascimento, and V. F. N. Silva, “Pilot scale steam explosion and diluted sulfuric acid pretreatments: Comparative study aiming the sugarcane bagasse saccharification,” *Ind Crops Prod*, vol. 74, pp. 810–816, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.indcrop.2015.05.074.
- [92] S. Yao, S. Nie, Y. Yuan, S. Wang, and C. Qin, “Efficient extraction of bagasse hemicelluloses and characterization of solid remainder.,” *Bioresour Technol*, vol. 185, pp. 21–7, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2015.02.052.

- [93] A. O. Ayeni, O. A. Adeeyo, O. M. Oresegun, and T. E. Oladimeji, "Compositional analysis of lignocellulosic materials: Evaluation of an economically viable method suitable for woody and non-woody biomass," 2015. Accessed: Jan. 14, 2024. [Online]. Available: www.ajer.org
- [94] D. A. Iryani, S. Kumagai, M. Nonaka, K. Sasaki, and T. Hirajima, "Characterization and Production of Solid Biofuel from Sugarcane Bagasse by Hydrothermal Carbonization," *Waste Biomass Valorization*, vol. 8, no. 6, pp. 1941–1951, Sep. 2017, doi: 10.1007/S12649-017-9898-9/METRICS.
- [95] R. Zhu and V. Yadama, "Effects of hot water extraction pretreatment on physicochemical changes of Douglas fir," *Biomass Bioenergy*, vol. 90, pp. 78–89, Jul. 2016, doi: 10.1016/J.BIOMBIOE.2016.03.028.
- [96] W. Liang *et al.*, "Conversion mechanism and gasification kinetics of biomass char during hydrothermal carbonization," *Renew Energy*, vol. 173, pp. 318–328, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.renene.2021.03.123.
- [97] K. Krysanova, A. Krylova, M. Kulikova, A. Kulikov, and O. Rusakova, "Biochar characteristics produced via hydrothermal carbonization and torrefaction of peat and sawdust," *Fuel*, vol. 328, p. 125220, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2022.125220.
- [98] R. Zhu and V. Yadama, "Effects of hot water extraction pretreatment on physicochemical changes of Douglas fir," *Biomass Bioenergy*, vol. 90, pp. 78–89, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.biombioe.2016.03.028.
- [99] Y. Kataoka and T. Kondo, "FT-IR Microscopic Analysis of Changing Cellulose Crystalline Structure during Wood Cell Wall Formation," *Macromolecules*, vol. 31, no. 3, pp. 760–764, Feb. 1998, doi: 10.1021/ma970768c.
- [100] T. M. Sabry, S. A. E.-H. El-Korashy, H. E. S. Jahin, G. M. Khairy, and N. F. A. Aal, "Hydrothermal carbonization of Calotropis procera leaves as a biomass: Preparation and characterization," *J Mol Struct*, vol. 1302, p. 137397, Apr. 2024, doi: 10.1016/j.molstruc.2023.137397.
- [101] M. Sevilla and A. B. Fuertes, "The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose," *Carbon N Y*, vol. 47, no. 9, pp. 2281–2289, Aug. 2009, doi: 10.1016/j.carbon.2009.04.026.
- [102] T. A. H. Nguyen, T. H. Bui, W. S. Guo, and H. H. Ngo, "Valorization of the aqueous phase from hydrothermal carbonization of different feedstocks: Challenges and perspectives," *Chemical Engineering Journal*, vol. 472, p. 144802, Sep. 2023, doi: 10.1016/j.cej.2023.144802.
- [103] Y. Zhou, J. Remón, X. Pang, Z. Jiang, H. Liu, and W. Ding, "Hydrothermal conversion of biomass to fuels, chemicals and materials: A review holistically connecting product

- properties and marketable applications,” *Science of The Total Environment*, vol. 886, p. 163920, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.163920.
- [104] M. Usman *et al.*, “Characterization and utilization of aqueous products from hydrothermal conversion of biomass for bio-oil and hydro-char production: a review,” *Green Chemistry*, vol. 21, no. 7, pp. 1553–1572, Apr. 2019, doi: 10.1039/C8GC03957G.
- [105] Y. Zhou, M. Li, Y. Chen, and C. Hu, “Conversion of polysaccharides in *Ulva prolifera* to valuable chemicals in the presence of formic acid,” *J Appl Phycol*, vol. 33, no. 1, pp. 101–110, Feb. 2021, doi: 10.1007/S10811-020-02146-9/METRICS.
- [106] C. L. Mendoza Martinez *et al.*, “Hydrothermal carbonization of lignocellulosic agro-forest based biomass residues,” *Biomass Bioenergy*, vol. 147, p. 106004, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.biombioe.2021.106004.
- [107] M. Sevilla and A. B. Fuertes, “The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose,” *Carbon N Y*, vol. 47, no. 9, pp. 2281–2289, Aug. 2009, doi: 10.1016/j.carbon.2009.04.026.
- [108] A. Rehman *et al.*, “A focused review on lignocellulosic biomass-derived porous carbons for effective pharmaceuticals removal: Current trends, challenges and future prospects,” *Sep Purif Technol*, vol. 330, p. 125356, Feb. 2024, doi: 10.1016/j.seppur.2023.125356.
- [109] J. Fang, L. Zhan, Y. S. Ok, and B. Gao, “Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 57, pp. 15–21, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.jiec.2017.08.026.