



Caracterización fisicoquímica de hidrochar, producido a partir de la fracción sólida de residuos de frutas y verduras y residuos cítricos

Catalina Muñoz-Valeriano*¹, Norma A. Vallejo-Cantú¹, Alejandro Alvarado-Lassman¹, Juan M. Méndez-Contreras¹, Albino Martínez-Sibaja¹.

¹División de Estudios de Posgrado e Investigación, Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Orizaba.

Av. Oriente 9 núm. 852, Col. Emiliano Zapata, Orizaba, Veracruz, C.P. 94320, México

*Autor de correspondencia: cmunozv@orizaba.tecnm.mx

Recibido 18 de mayo de 2020; aceptado 23 de junio de 2020

RESUMEN

Un reporte de la SEMARNAT realizado en 2017 menciona que en México se generan diariamente 102,895 toneladas de residuos sólidos urbanos, de los cuales el 78.54 % son enviados a sitios de disposición final, entre los cuales se encuentran los residuos de frutas y verduras (RFV), por otro lado, los residuos cítricos (RC), que provienen de la industria citrícola, representan generalmente el 50% del peso de la materia prima. La carbonización hidrotérmica (HTC por sus siglas en inglés) puede ser una alternativa para la gestión y aprovechamiento de estos residuos, ya que, al ser un proceso termoquímico que se lleva a cabo en la fase de líquido subcrítico, tiene ventajas sobre los tratamientos térmicos convencionales, tales como mejoras en el rendimiento del proceso, eficiencia económica y especialmente por su capacidad para procesar la biomasa húmeda sin necesidad de pre-tratamientos térmicos como el secado. En esta

investigación, se realizó la evaluación de la generación de hydrochar a partir de la fracción sólida de RFV y RC mediante HTC. Además, se realizaron caracterizaciones fisicoquímicas a las materias primas y se establecieron las condiciones óptimas para la producción con un diseño de experimentos factoriales 2^3 , obteniendo un total de 18 experimentaciones por cada residuo, así como análisis al hydrochar producido. Las condiciones óptimas para la producción de HTC de RSFV es a 240° C durante 2 horas, y para la producción de HTC de RC es a 240° C durante 4 horas, ambos con un contenido de humedad del 90%. Los resultados demuestran que el hydrochar de RSFV podría utilizarse como mejorador de suelos por sus características fisicoquímicas.

PALABRAS CLAVE: Biomasa, carbonización hidrotérmica, hydrochar, carbono, capacidad de intercambio catiónico.

ABSTRACT

A SEMARNAT report done in 2017 mentioned that México generate 102,895 tons of municipal solid waste per day, of which 78.54% are sent to landfills, and among which are fruit and vegetable waste (FVW); on the other hand, citrus waste (CW), which comes from the citrus industry, generally represent 50% of the raw material weight. Hydrothermal carbonization (HTC) can be an alternative for the management and use of these residues, since HTC is a thermochemical process that is carried out in the subcritical liquid phase and it has advantages over conventional thermal treatments, such as improvements in process performance, economic efficiency and especially for the characteristic of process wet biomass without the need for thermal pre-treatments as drying. In this research, the evaluation of the production of hydrochar from the solid fraction of RFV and RC was carried out with HTC. Besides, physicochemical characterizations also were carried out on the raw materials and the optimal operation conditions were established with a 2^3 factorial experimental design, with a total of 18 experiments for each residue, as well as the analysis of the hydrochar produced. The optimal conditions for the production of hydrochar of FVW is at 240° C

for 2 hours, and for the production of hydrochar of RC is at 240° C for 4 hours, both with a moisture content of 90%. The results show that RSFV hydrochar could be used as a soil improver due to its physicochemical characteristics.

KEY WORDS: Biomass, hydrothermal carbonization, hydrochar, carbon, cation exchange capacity.

INTRODUCCIÓN

La rápida industrialización y una urbanización acelerada han traído consigo recientemente un severo problema de escasez de recursos y contaminación ambiental, por lo que la biomasa lignocelulósica se ha considerado una materia prima renovable y amigable con el medio ambiente para producir diversos productos.

México es uno de los principales productores de cítricos, ocupando el cuarto lugar mundial con 7.4 millones de toneladas por año aproximadamente. Debido al procesamiento de estos productos, se desechan grandes cantidades de residuos sólidos y efluentes, y su inadecuado tratamiento y disposición final provocan contaminación en el suelo y cuerpos de agua (Rosas et al., 2018).

Por otro lado, los residuos sólidos urbanos representan una problemática debido la gran cantidad generada y a que la fracción orgánica generalmente no es

aprovechada, lo que provoca graves problemas asociados con los costos de transportación, confinamiento y generación de lixiviados.

La producción de materiales con alto contenido de carbono a partir de biomasa residual sigue creciendo, especialmente para rutas de preparación simples y económicas (Gao et al., 2014). La carbonización Hidrotérmica (HTC, por sus siglas en inglés) es un proceso termoquímico de conversión de materia prima orgánica en un producto sólido, con un alto contenido de carbono, llamado hidrochar (Kambo et al., 2015). Dicho proceso se lleva a cabo en la fase de líquido subcrítico, donde la biomasa húmeda se calienta en un sistema confinado con altas presiones y el agua con alta temperatura exhibe un producto iónico mayor que en condiciones ambientales, comportándose como un precursor de catalizador ácido/base y actuando como un solvente y un reactivo, comportamiento que es capaz de promover la transformación de la materia orgánica y su

enriquecimiento en carbono. Generalmente, la presión de reacción no es controlada en el proceso, y se mantiene en autógeno con la presión del vapor del agua correspondiente a la temperatura de reacción, por lo que existen diversas condiciones de reacción, dependiendo de la biomasa utilizada (Funke y Ziegler, 2010). Por tal motivo, se considera importante desarrollar condiciones de operación del proceso de carbonización hidrotérmica a partir de residuos sólidos de frutas y verduras y de residuos cítricos, a fin evaluar la producción de hidrochar como propuesta de gestión ambiental de los residuos sólidos orgánicos generados en un mercado municipal y de la industria citrícola de la región de Veracruz.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los residuos de frutas y verduras se obtuvieron del mercado municipal Emiliano Zapata, de la ciudad de Orizaba, Veracruz. Se acondicionaron los residuos mediante trituración, molienda y centrifugado en un molino triturador de cuchillas con tornillo transportador marca Veyco, modelo MCV 320. La recolección de residuos cítricos, como cáscaras, pulpa y semillas de naranja, se realizó dentro de una empresa citrícola de la

región que se dedica a la producción de jugo, y se redujo el tamaño de las cáscaras en tamaños aproximados de 3 a 5 mm para estandarizar el tamaño de ambos residuos. La fracción sólida de ambas muestras fueron caracterizadas con análisis de ST, SV, pH y humedad. Para realizar la carbonización hidrotérmica, se introdujeron 200 gr. de cada tipo de biomasa por separado, y se establecieron condiciones de operación en un diseño experimental bifactorial de tres niveles, con valores para la evaluación de la producción de hidrochar con dos réplicas de ambas muestras por separado, como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Diseño experimental HTC.

°C / horas	2 h	4 h	6 h
200	HTC-1	HTC-4	HTC-7
220	HTC-2	HTC-5	HTC-8
240	HTC-3	HTC-6	HTC-9

Se realizaron un total de 18 experimentaciones por cada residuo, tanto de residuos sólidos de frutas y verduras como de residuos cítricos.

Las muestras fueron introducidas en un reactor de carbonización hidrotérmica modelo KH-250, de acero

inoxidable 304 con un forro interior de PTFE, el cual se introdujo a una estufa con temperatura controlada, donde alcanza temperaturas hasta de 250 °C y una máxima de 3 MPa. Dentro de este reactor, se llevó a cabo la conversión de la biomasa en la fase del líquido subcrítico, el cual actúa como un disolvente no polar que mejora la solubilidad de los compuestos orgánicos de la biomasa. El tratamiento hidrotérmico por descarboxilación a una temperatura mayor a 150 °C degrada los grupos carboxilos (-COOH) y carbonilos (-C=O), produciendo CO y CO₂, respectivamente.

Una vez obtenido el producto, se filtró y se introdujo a la estufa a 105° C durante 2 h para su secado final; posteriormente, se realizaron los análisis presentados en la tabla 2 con el fin de evaluar entre los diferentes hidrochar obtenidos.

Tabla 2. Caracterización del hidrochar producido

Análisis	Unidad	Método
Humedad	%	NMX-AA-16-1984.
Densidad aparente	g/cm ³	NMX-F-282-SCFI-2011
ST	% m/m	Método gravimétrico 2540 B SM

SV	% m/m	Método gravimétrico 2540 E SM
pH	-----	Potenciómetro 4500-H ⁺ B SM
TOC	%	Walkley Black Limite de Detección 0.005
CIC	meq/100g	Determinación mediante Acetato de Amonio

RESULTADOS

Los resultados de los análisis realizados para la caracterización fisicoquímica de los residuos sólidos de frutas y verduras (RSFV) y residuos cítricos (RC) se presentan en la tabla 3, los cuales ayudaron a determinar la influencia de ellos en la conversión de la biomasa dentro del proceso HTC.

Tabla 3. Caracterización fisicoquímica de RFV y RC.

Parámetros	RSFV	RSC	Unidades
Humedad	90 - 95	80 - 85	%
pH	4.84 - 5.58	3.85 - 5	-----
ST	8 - 13	30 - 40	% m/m
SV	80 - 95	90 - 95	% m/m

Se realizaron las 18 pruebas experimentales de producción de hidrochar con los diferentes factores, y los resultados obtenidos fueron analizados estadísticamente utilizando el programa Minitab 18, en el cual se introdujo la matriz factorial deseada, y en cada columna se añadió una variable de respuesta y sus valores obtenidos en cada experimento.

Con esto, se determinó que las condiciones óptimas para la producción de hidrochar mediante HTC de RSFV es a 240° C durante 2 horas, como se ve en la figura 1, y para la producción de hidrochar de RC es a 240° C durante 4 horas, como se logra apreciar en la figura 2. Tales condiciones de operación fueron seleccionadas porque se obtiene una mayor eficiencia de la biomasa ingresada al reactor de carbonización hidrotérmica bajo esas temperaturas y tiempo de reacción específicamente.

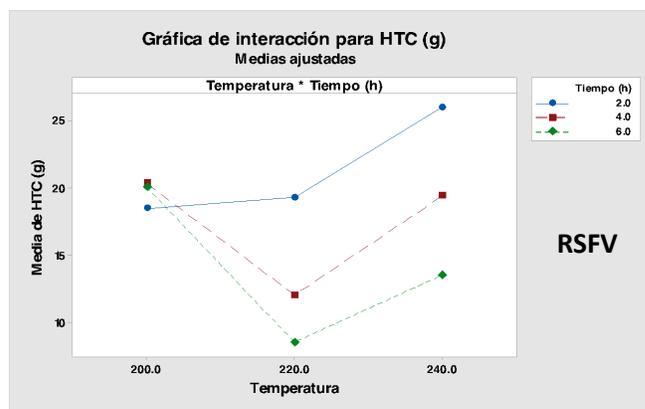


Figura 1. Gráfico de interacción de tiempo-temperatura-gramos de hidrochar RSFV obtenidos mediante HTC

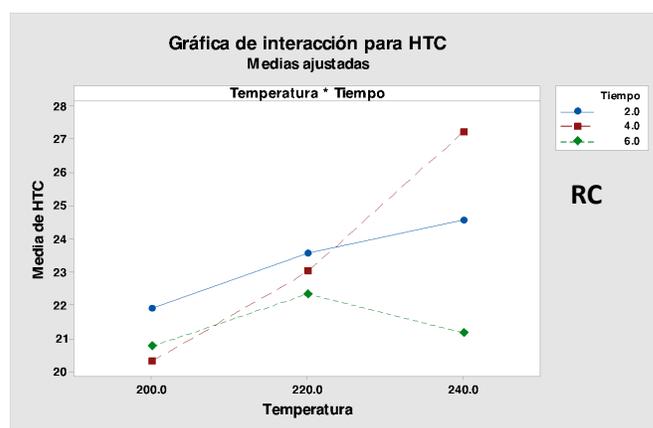


Figura 2. Gráfico de interacción de tiempo-temperatura-gramos de hidrochar RC obtenidos mediante HTC

Una característica fisicoquímica de la biomasa que influyó de manera positiva durante el proceso de conversión fue la humedad. Se hicieron diferentes corridas para ambos materiales con humedad desde 80% al 95%, y los datos obtenidos se presentan en las figuras 3 y 4, por lo que se determinó que, a mayor contenido de humedad, se obtiene mayor eficiencia de conversión de

biomasa dentro del proceso HTC con las condiciones establecidas como óptimas.

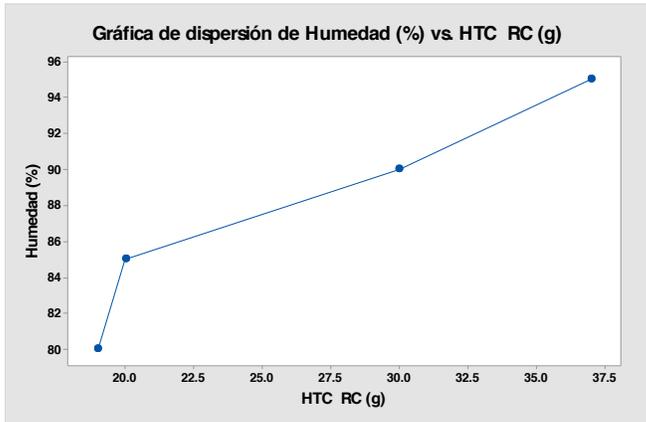


Figura 3. Pruebas de humedad con condiciones óptimas para la producción de hidrochar de RC

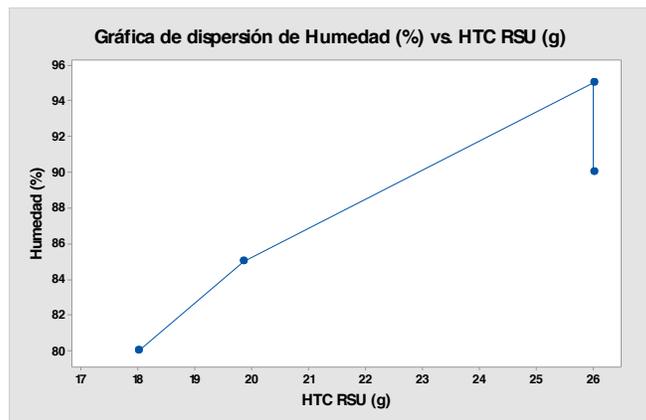


Figura 4. Pruebas de humedad con condiciones óptimas para la producción de hidrochar de RSFV.

En la figura 5 se observa una muestra del hidrochar producido con las condiciones óptimas establecidas, el cual fue analizado para poder realizar una evaluación entre ambos tipos de hidrochar producidos.

Una vez recolectadas ambas muestras, se analizaron con los métodos mencionados en la tabla 2; los resultados de dicho análisis se presentan en la tabla 4.



Figura 5. Hidrochar RSFV

El contenido de carbón orgánico total es relativamente bajo comparado con el de otros autores; el producido por Bejarano Moreno y Aguilar Díaz en 2017 tuvo un contenido de COT de 39.05%. Por otro lado, Funke y Ziegler, en el 2009, observaron que el biocarbón producido a partir de biomasa con alto contenido de celulosa tiende a tener un mayor contenido de carbono.

Tabla 4. Caracterización fisicoquímica de los hidrochar producidos.

Parámetro	HTC RC	HTC RSU
Humedad (%)	2-3	3
Densidad Aparente (g/cm ³)	0.32	0.4
pH	5.26	5

TOC	6.65	6.73
C.I.C. (meq/100 g)	11	30
Eficiencia (%)	20	12

La producción de hidrochar a partir de RSFV permitirá minimizar el impacto ambiental producido por la generación de residuos orgánicos en la región, ya que tiene un efecto positivo sobre suelos con distintas características, según Jeffery et al. (2011), y puede aumentar el pH de los suelos, el carbono orgánico y el nitrógeno total, además de otros elementos como fósforo y potasio, como lo menciona Pandey et al. (2016), siendo capaz de incrementar la disponibilidad de nutrientes para las plantas debido a su alta C.I.C.

Ulery et al en 2016 explican la importancia de la C.I.C en los suelos, donde nutrientes como fierro, calcio, magnesio, potasio y amonio (cationes) pueden anclarse a la superficie del hidrochar debido a su energía electrostática; si el suelo requiere un catión nutritivo, lo intercambiará por otro catión de la misma carga.

CONCLUSIONES

De esta manera, los resultados obtenidos en los experimentos de producción de hidrochar demuestran

que la temperatura y el tiempo de residencia afectan de forma positiva o negativa al rendimiento de la biomasa dentro del proceso HTC, con lo que se comprueba que la biomasa sufre mayor descomposición, con más tiempo de residencia dentro del reactor HTC, por lo se obtiene un menor rendimiento de producción. Asimismo, los principales parámetros que influyen dentro del proceso HTC con los residuos ya mencionados son la temperatura, la presión, contenido de humedad de cada muestra y el tiempo de residencia. Por su parte, el pH no tiene influencia significativa dentro de la conversión de la biomasa.

Finalmente, se determinó que las condiciones óptimas para la producción de HTC de RSFV es a 240° C durante 2 horas, mientras que para la producción de HTC de RC es a 240° C durante 4 horas, con un contenido de humedad del 90%.

BIBLIOGRAFÍA

Bejarano Moreno, L. M., y Aguilar Díaz, P. A. (2017). Evaluación del biochar e hidrochar como medios para captura de carbono en el suelo. Retrieved

- from https://ciencia.lasalle.edu.co/ing_ambiental_sanitaria/710
- Chávez, G. y Aguilar, C. 2012. Aprovechamiento de la industria citrícola. *CienciaCierta.uadec.mx* No. 29.
- Funke, A. and Ziegler, F. (2010). Hydrothermal Carbonization of Biomass: A Summary and Discussion of Chemical Mechanisms for Process Engineering. *Biofuels, Bioproducts y amp; Biorefining*, 4, 160-177
- Gao, P., Zhou, Y., Meng, F., Zhang, Y., Liu, Z., Zhang, W., & Xue, G. (2016). Preparation and characterization of hydrochar from waste eucalyptus bark by hydrothermal carbonization. *Energy*, 97, 238-245.
- Jeffery S, Verheijen FGA, van der Velde M, Bastos AC. (2011). A quantitative review of the effects of biochar application to soils on crop productivity using meta-analysis. *Agric , Ecosyst Environ* 144(1):175-87.
- Kambo, H. S., y Dutta, A. (2015). A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, 359–378.
- Pandey V, Patel A, Patra DD. (2016). Biochar ameliorates crop productivity, soil fertility, essential oil yield and aroma profiling in basil (*ocimum basilicum* L.). *Ecol Eng* 90:361-6.
- Rosas-Mendoza, E. S., Méndez-Contreras, J. M., Martínez-Sibaja, A., Vallejo-Cantú, N. A., & Alvarado-Lassman, A. (2018). Anaerobic digestion of citrus industry effluents using an Anaerobic Hybrid Reactor. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 20(7), 1387-1397.
- SEMARNAT. (2017). Información sobre residuos sólidos urbanos. <https://www.gob.mx/semarnat/acciones-y-programas/residuos-solidos-urbanos-rsu> (Consultado octubre 2019).
- Ulery, April White-Laura, Chamberly B. (2016). The cation exchange capacity (CEC). *Science of Agriculture. Impact of multimedia learning tools in agricultural science classes. Natural Sciences Education*. 49. 10.1002/nse2.20011.