

Aplicación del Proceso de Carbonización Hidrotérmica a Residuos Sólidos Cítricos para la Producción de Hidrochar

Ing. Arlette Lopez-Puga¹, MIQ. Norma Alejandra Vallejo-Cantú², Dr. Juan Manuel Méndez-Contreras³, Dr. Alejandro Alvarado-Lassman⁴, Dr. Erik Samuel Rosas-Mendoza⁵

Resumen— El hidrochar es el producto generado en el proceso de carbonización hidrotérmica (CHT) es similar al carbón natural basado en su composición elemental y poder calorífico. El objetivo de la presente investigación fue someter a CHT tres mezclas de residuos sólidos cítricos (RSC) las cuales estaban conformadas por residuos sólidos de naranja (RSN) y limón (RSL) en diferentes proporciones para la producción de hidrochar. Se utilizó un reactor de teflón con carcasa de acero inoxidable 304 y capacidad de 250 mL en condiciones de operación de 220 °C durante 5 horas. El hidrochar obtenido presentó valores de pH en un rango de 4.72 a 4.89, la humedad osciló entre 26.31 y 32.54%, los ST y SV fueron de 67.45 a 73.68% y de 56.63 a 73.94%, respectivamente. El proceso de CHT indicó que de las tres mezclas de RSC se obtiene un rendimiento aproximadamente del 12 %.

Palabras clave— Biomasa, Hidrochar, Procesos Termoquímicos, Carbonización Hidrotérmica.

Introducción

En México, los estados con la mayor producción de cítricos son Veracruz, Tamaulipas, Michoacán, San Luis Potosí y Nuevo León. Veracruz se destaca produciendo un 51 y 27 % de la producción nacional de naranja y limón, respectivamente (USDA, 2021). Como consecuencia de la gran producción de cítricos, se generan grandes cantidades de residuos sólidos como cáscara, semillas y membranas, que representan más del 50-60 % de las frutas procesadas. Lo que, a su vez, ocasiona inconvenientes económicos debido a que los costos de disposición final de dichos residuos deben ser solventados por la empresa generadora, además de problemáticas ambientales, que pueden provocar contaminación de agua, aire y suelo (Zema *et al.*, 2018). Sin embargo, los residuos de cítricos pueden ser utilizados como biomasa con alto contenido de carbono. Las cáscaras de cítricos son consideradas la principal fuente de residuos de cítricos, y estas poseen características apropiadas como precios bajos o nulos, desechables y abundantes por lo que pueden ser aprovechadas como biomasa en otros procesos (Ehsani y Parsimehr, 2020).

Por su parte, existen procesos termoquímicos que utilizan el calor para convertir la biomasa en diferentes productos, dentro de estos procesos destaca la carbonización hidrotérmica (CHT) que consiste en someter la biomasa húmeda a altas temperaturas (entre 180 y 260 °C) y presiones para producir un material sólido carbonoso similar al carbón natural el cual es llamado hidrochar, a su vez en el proceso se genera una fracción de gas compuesta por dióxido de carbono (CO₂) y fracción líquida (azúcares, ácidos carboxílicos) (Huezo *et al.*, 2021).

En estudios recientes se ha reportado que la materia prima utilizada para la producción de hidrochar a través del proceso de CHT debe ser rica en lignocelulosa, Wang *et al.* (2018), utilizaron como biomasa una mezcla de residuos alimentarios y aserrín de madera, el proceso de CHT se llevó a cabo en un reactor de acero inoxidable 316 de 500 mL, obtuvieron las mejores condiciones de hidrochar cuando emplearon una temperatura para el proceso de 220 °C. Por otra parte, Djandja *et al.* (2021); Yanpei *et al.* (2019) y Wang *et al.* (2020), utilizaron lodos de depuradora para la producción de hidrochar a través del proceso de carbonización hidrotérmica.

El objetivo de la presente investigación fue someter a carbonización hidrotérmica tres mezclas de residuos sólidos cítricos (RSC) las cuales estaban conformadas por residuos sólidos de naranja (RSN) y limón (RSL) en tres

¹ Ing. Arlette Lopez-Puga es alumna de la Maestría en Ciencias en Ingeniería Química en el Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Orizaba, Av. Oriente 9, 852. Col. Emiliano Zapata, Orizaba, C.P. 94320, México M21010159@orizaba.tecnm.mx

² MIQ. Norma Alejandra Vallejo-Cantú es profesora-investigadora de la Maestría en Ciencias en Ingeniería Química en el Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Orizaba, Av. Oriente 9, 852. Col. Emiliano Zapata, Orizaba, C.P. 94320, México norma.vc@orizaba.tecnm.mx

³ Dr. Juan Manuel Méndez-Contreras es profesor-investigador de la Maestría en Ciencias en Ingeniería Química en el Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Orizaba, Av. Oriente 9, 852. Col. Emiliano Zapata, Orizaba, C.P. 94320, México juan.mc@orizaba.tecnm.mx

⁴ Dr. Alejandro Alvarado-Lassman es profesor-investigador de la Maestría en Ciencias en Ingeniería en el Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Orizaba, Av. Oriente 9, 852. Col. Emiliano Zapata, Orizaba, C.P. 94320, México alejandro.al@orizaba.tecnm.mx

⁵ Dr. Erik Samuel Rosas Mendoza es Profesor de CONACYT-Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Orizaba, Av. Oriente 9, 852. Col., Emiliano Zapata, Orizaba C.P. 94320, México, erik.rm@orizaba.tecnm.mx

diferentes proporciones: (% m/m) 70:30 (mezcla 1), 50:50 (mezcla 2) y 30:70 (mezcla 3) para la producción de hidrochar.

Descripción del Método

Preparación de la biomasa

Para la presente investigación se utilizaron residuos sólidos cítricos de naranja y limón, los cuales fueron obtenidos de los establecimientos que se encuentran en la periferia del Instituto Tecnológico de Orizaba. Estos residuos fueron acondicionados cortándose en trozos de aproximadamente 2 cm, posteriormente se prepararon tres mezclas de RSC las cuales estaban constituidas por 70:30 % m/m de naranja-limón (Mezcla 1), 50:50 % m/m naranja-limón (Mezcla 2) y 30:70 % m/m naranja-limón (Mezcla 3). En la Figura 1 se observan las muestras mencionadas anteriormente, a las cuales se les realizó una caracterización fisicoquímica. Los parámetros analizados fueron: pH por el método Potenciómetro 4500-H+ B Standard Methods, humedad por Método gravimétrico 2540 B SM Standard Methods, cenizas por Método gravimétrico 2540 E SM, sólidos totales por Método gravimétrico 2540 B SM Standard Methods y sólidos volátiles por Método gravimétrico 2540 E SM.



Figura 1. Mezclas de Residuos Sólidos Cítricos.

Proceso de carbonización hidrotérmica

El proceso de CHT se llevó a cabo en un reactor de teflón con carcasa de acero inoxidable 304, con capacidad de 250 mL, y condiciones de operación de 220 °C durante 5 horas a una presión autógena de 3 MPa. En la Figura 2 se muestra el reactor utilizado dicho proceso. Al hidrochar obtenido se le realizó la caracterización fisicoquímica con los parámetros mencionados en el párrafo anterior y se denominó hidrochar húmedo, posteriormente el hidrochar fue secado en estufa a 105 °C durante 1 hora, se realizó nuevamente la caracterización fisicoquímica y este producto fue denominado hidrochar seco. En la Figura 3 y 4 se observa el hidrochar obtenido húmedo y seco.



Figura 2. Reactor para el Proceso de CHT.



Figura 3. Hidrochar húmedo.



Figura 4. Hidrochar seco.

Comentarios Finales

Resumen de resultados

A continuación se presentan los resultados obtenidos de la caracterización fisicoquímica del RSC en fresco, el hidrochar húmedo y el hidrochar seco de las tres diferentes mezclas analizadas. Los parámetros que se analizaron fueron pH, humedad, cenizas, ST y SV.

En la Figura 5 se muestra el comportamiento del pH, se puede observar que el valor aumenta conforme transcurre el proceso para la obtención del hidrochar, las tres mezclas muestran el mismo comportamiento, además se aprecia que el valor más ácido se presentó en la mezcla 3 esto podría deberse a que fue la mezcla en donde predominaba el residuo sólido de limón. Por su parte, Bento *et al.* (2018), obtuvo un valor de pH de 3.54 para el hidrochar obtenido de residuos de la industria cañera, mientras que Nava-Pacheco (2020), reportó un valor de pH de 5.87 para el hidrochar seco obtenido de residuos sólidos de limón y Kalderi *et al.* (2018), encontraron un valor de pH de 4.71 para el hidrochar obtenido de residuos sólidos de naranja.

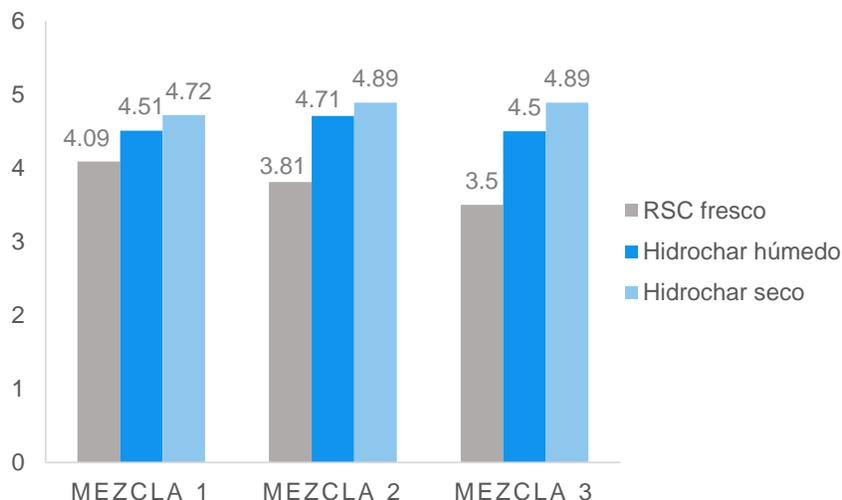


Figura 5. Comportamiento del pH durante el proceso de CHT.

En la Figura 6 se presenta el comportamiento del porcentaje de contenido de humedad, se observa que las tres mezclas de RSC presentaron un porcentaje mayor al 80 % por lo tanto fue posible que se sometieran al proceso de CHT. De acuerdo con Jeevahan *et al.* (2018), que recomiendan un contenido de humedad de hasta el 90 % para que se lleve a cabo correctamente la reacción. El hidrochar seco en las tres mezclas disminuyó aproximadamente el 37 % con respecto al hidrochar húmedo.

En la Figura 7 se muestran los resultados del porcentaje de cenizas, donde se puede observar que las tres mezclas de RSC presentaron un valor inicial de 5 %, para el hidrochar húmedo el mayor porcentaje de cenizas se presentó en la mezcla 2 con un valor de 33 %, y el menor porcentaje se presentó en la mezcla 1 con 28 %. Con respecto al hidrochar seco, el mayor porcentaje de cenizas fue de 43.36 % y el menor fue de 26.05 % presentándose en la mezcla 2 y 1, respectivamente. Por su parte, Bento *et al.* (2018), reportaron un porcentaje de cenizas de 24.39 % para el hidrochar que obtuvieron a partir de residuos de la industria cañera, mientras que, Subedi *et al.* (2015), encontraron un porcentaje de cenizas de 6.24 %.

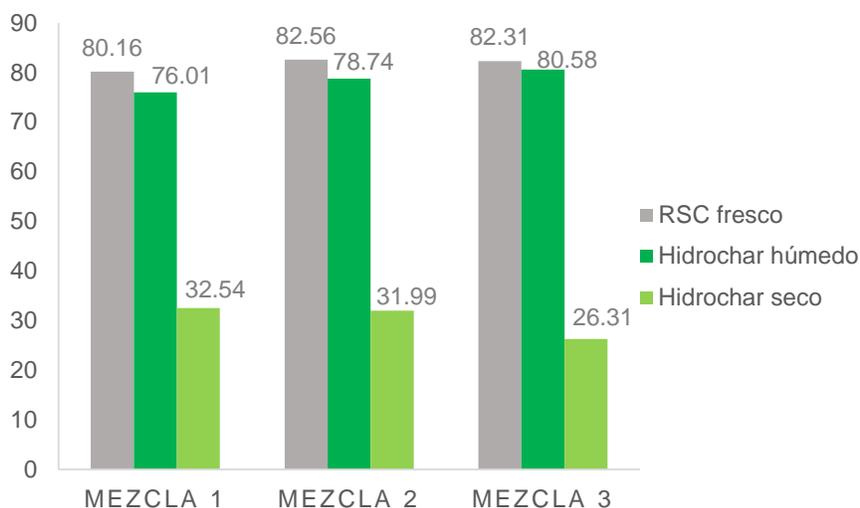


Figura 6. Resultados de porcentaje de contenido de humedad.

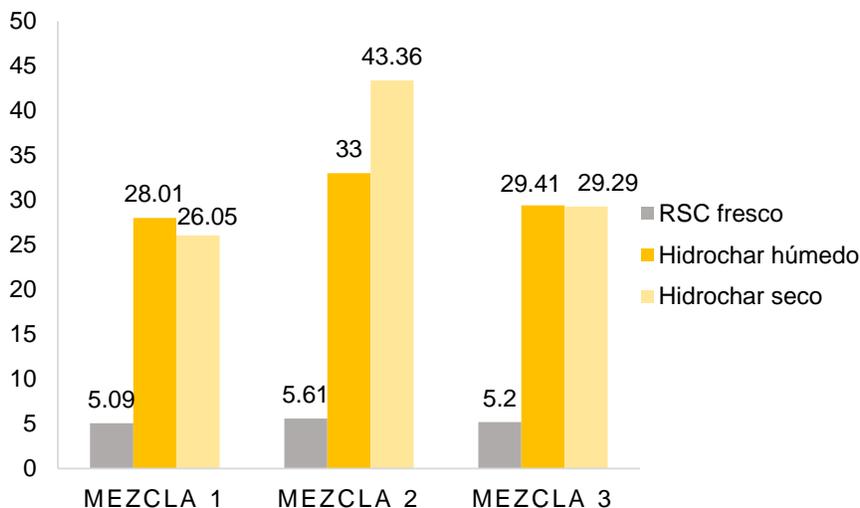


Figura 7. Resultados de porcentaje de cenizas.

En la Figura 8 se presentan los resultados obtenidos para el porcentaje de sólidos totales, las tres mezclas muestran el mismo comportamiento, aumentando el % una vez terminado el proceso de CHT, para el hidrochar húmedo el valor más bajo se presentó en la mezcla 2 (21.25 %), y el valor más alto en la mezcla 1 (23.98 %). Para el hidrochar seco, el valor más bajo se obtuvo en la mezcla 1 (67.45), y el valor más alto en la mezcla 3 (73.68 %). Por su parte, Nava-Pacheco (2020) reportó un porcentaje de ST de 62.42 y 96.06 % para el hidrochar húmedo y seco, respectivamente, que obtuvo a partir de residuos sólidos de limón, y un porcentaje de 23.69 y 89.59 % para el hidrochar húmedo y seco, respectivamente, que obtuvo a partir de residuos sólidos de naranja.

En la Figura 9, se muestran los resultados del porcentaje de sólidos volátiles, los cuales disminuyeron al terminar el proceso de carbonización hidrotérmica, las tres mezclas de RSC presentaron un valor inicial de 94 %, posteriormente, para el hidrochar húmedo, el porcentaje más alto se presentó en la mezcla 1 (71.98 %) y el más bajo en la mezcla 2 (66.99 %). Con respecto al hidrochar seco, la mezcla 1 presentó el valor más alto (73.94 %) y la mezcla 2 el más bajo (56.63 %). Por su parte, Bento *et al.* (2018), obtuvieron un porcentaje de SV de 75.61 % para hidrochar obtenido de residuos de la industria cañera a 230 °C durante 13 horas, mientras que Subedi *et al.* (2015), hallaron un porcentaje de SV de 75.8 en el hidrochar que obtuvieron a partir de residuo de pasto a 200 °C durante 2 horas.

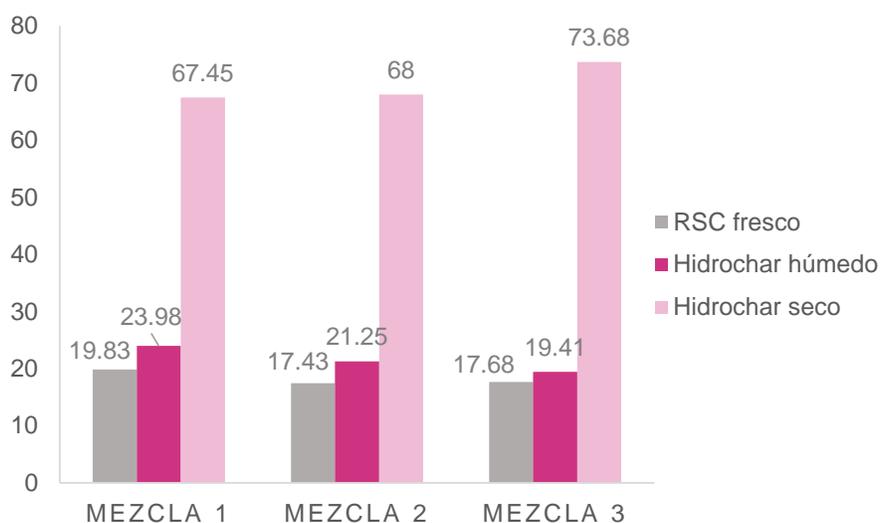


Figura 8. Resultados de porcentaje Sólidos Totales.

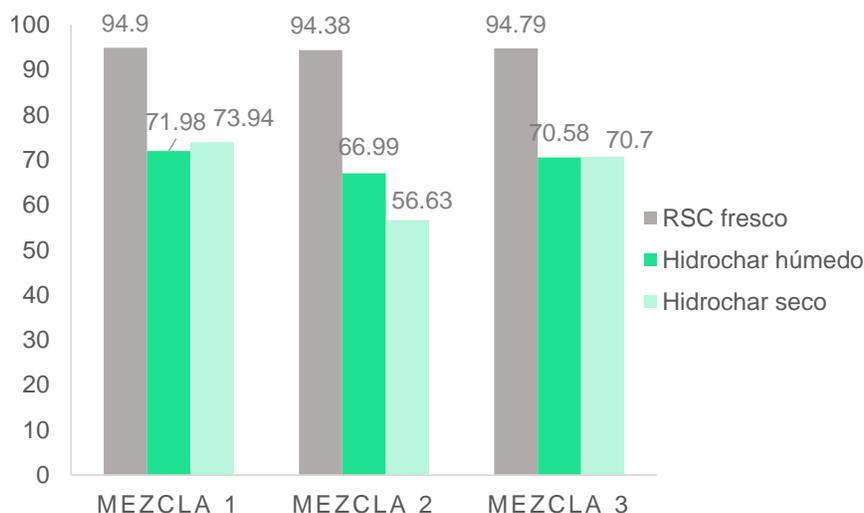


Figura 9. Resultados de porcentaje Sólidos Volátiles.

Conclusiones

Se pudo observar que el proceso de CHT tiende a aumentar el valor de pH inicial en las mezclas de RSC, además de que un mayor porcentaje de residuo sólido de limón repercute en un valor de pH más bajo. Con respecto al porcentaje de contenido de humedad, se pudo notar que el hidrochar seco en las tres mezclas disminuyó aproximadamente el 37 % con respecto al hidrochar húmedo. Para el porcentaje de cenizas este aumenta una vez terminado el proceso de CHT, no se observó una tendencia con respecto a las proporciones en las que estaban constituidas las mezclas. De igual manera, el porcentaje de ST aumenta al terminar el proceso de CHT, se obtuvo el mayor porcentaje en la mezcla 3. Por su parte, el porcentaje de SV disminuye con el proceso de carbonización hidrotérmica, el menor porcentaje se presentó en la mezcla 2. El hidrochar obtenido puede ser empleado para la remediación de suelos y como biocombustible sólido.

Recomendaciones

Se recomienda evaluar el poder calorífico del hidrochar obtenido en las tres mezclas de RSC, con la finalidad de determinar si este cuenta con el potencial requerido para ser empleado como biocombustible sólido.

Referencias

- Bento, L. R., Castro, A. J., Moreira, A. B., Ferreira, O. P., y Melo, M. C. "Release of nutrients and organic carbon in different soil types from hydrochar obtained using sugarcane bagasse and vinasse," *Geoderma*. 334:24-32, 2018.
- Djandja, O. S., Duan, P.-G., Yin, L.-X., Wang, Z.-C., y Duo, J. "A novel machine learning-based approach for prediction of nitrogen content in hydrochar from hydrothermal carbonization of sewage sludge," *Energy*, 232, 121010, 2021.
- Ehsani, A. y Parsimehr, H. "Electrochemical Energy Storage Electrodes via Citrus Fruits Derived Carbon: A Minireview," *Chem. Rec.* 20:1-12, 2020.
- Huezo, L., Vasco-Correa J. y Shah, A. "Hydrothermal carbonization of anaerobically digested sewage sludge for hydrochar production," *Bioresource Technology Reports*, Volume 15, 2021.
- Jeevahan, J., Anderson, A., Sriram, V., Durairaj, R., Joseph, G. B. y Mageshwaran, G. "Waste into Energy Conversion technologies and conversion of food wastes into the potential products: a review," *International Journal of Ambient Energy*, 2162-8246, 2018.
- Kalderis, D., Papameletiou, G., y Kayan, "Assessment of Orange Peel Hydrochar as a Soil Amendment: Impact on Clay Soil Physical Properties and Potential Phytotoxicity," *Waste Biomass Valorization*, 2018.
- Nava-Pacheco, D. "Evaluación del Hidrochar obtenido de un Residuo Citrícola como Mejorador de Suelos," *Tesis de maestría*, Instituto Tecnológico de Orizaba, 2020.

Subedi, R., Kammann, C., Pelissetti, S., Taupe, N., Bertora, C., Monaco, S., y Grignani, C. “Does soil amended with biochar and hydrochar reduce ammonia emissions following the application of pig slurry?” *Eur. J. Soil Sci.* 66:1044–1053, 2015.

USDA. 2021. United States Department of Agriculture. Foreign Agricultural Service. “Report MX2021-0001 Citrus Annual”, consultada por internet el 31 de octubre del 2022. Dirección de internet: https://apps.fas.usda.gov/newgainapi/api/Report/DownloadReportByFileName?fileName=Citrus%20Annual_Mexico%20City_Mexico_12-15-2021.pdf

Wang, T., Zhai, Y., Li, H., Zhu, Y., Li, S., Peng C. y Li, C. “Co-hydrothermal carbonization of food waste-woody biomass blend towards biofuel pellets production,” *Bioresource Technology*, 267, 371–377, 2018.

Wang, L., Chang, Y., Xuejing, X., Yang, F., Li, Y., y Yang, X. “Hydrothermal co-carbonization of sewage sludge and high concentration phenolic wastewater for production of solid biofuel with increased calorific value,” *Journal of Cleaner Production*. 255:120317, 2020.

Yanpei, S., Zhan, H., Zhuang, X., Xiuli, Y., y Chuangzhi, W. “Synergistic Characteristics and Capabilities of Co-hydrothermal Carbonization of Sewage Sludge/Lignite Mixtures,” *Energy y Fuels*, vol.33, no.9, pp. 8735-8745, 2019.

Zema, D. A., Zappia, G., Calabro, P. S., Tamburino, V. y Zimbone, S. “Anaerobic digestion of orange peel in a semi-continuous pilot plant: An environmentally sound way of citrus waste management in agroecosystems,” *Science of the Total Environment*, 630:401-408, 2018.