

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



REVALORIZACIÓN DEL NEJAYOTE A PARTIR DEL PROCESO DE SÍNTESIS
HIDROTHERMAL PARA LA PRODUCCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO

POR

EVELYN DEL CARMEN FIGUEROA RIBÓN

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN PROCESOS
SUSTENTABLES

SEPTIEMBRE 2021

REVALORIZACIÓN DEL NEJAYOTE A PARTIR DEL PROCESO DE SÍNTESIS
HIDROTÉRMAL PARA LA PRODUCCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO

Aprobación de tesis:

Dra. Margarita Loredo Cancino
Asesora

Dr. Ladislao Sandoval Rangel
Co-asesor

Dra. Nancy E. Dávila Guzmán
Revisor

Dr. Jacob J. Salazar Rábago
Revisor

Dr. Eduardo Soto Regalado
Revisor

AGRADECIMIENTOS

A DIOS

Por guiarme a lo largo de este camino, ser el apoyo y fortaleza en aquellos momentos de dificultad y debilidad, brindandome paciencia y sabiduria para culminar con éxito mis metas propuestas.

Me van a faltar páginas para agradecer a las personas que se han involucrado en la realización de este trabajo, sin embargo, esta tesis está dedicada a mi madre quien me ha enseñado que uno puede lograr incluso la tarea mas grande con determinación, por ser uno de los pilares más importantes y por demostrarme siempre su cariño y apoyo incondicional sin importar las diferencias de opiniones. A mi padre, quien me enseñó que el conocimiento que se puede tener es el que se aprende por si mismo, por ser mi apoyo día tras día y darme su confianza y consejos en todo momento. A Itzel, por que te amo infinitamente hermanita. A mis abuelos, por que siempre me apoyaron y estuvieron orgullosos de verme ir tras mi sueños, a pesar de que el día de hoy la vida no me permitio mantenerlos a mi lado y nos faltaron muchas cosas por vivir juntos, sé que este momento hubiera sido tan especial para ustedes como lo es para mí.

A Samuel, un gran amigo a quien estimo tanto y a quien le debo su apoyo incondicional, sin pedir nada a cambio y sin dudar de mi capacidad. A Jair Rangel, por facilitarme los caminos para seguir y tenerme paciencia en cada duda que me surgia. Alan Rico, por siempre esta dispuesto apoyarme en el laboratorio inclusive cuando apenas empezaba a conocerme. A Kenia y Claudia, por su amistad desde los primeros dias de ingresar al posgrado. A Evelyn y José Manuel, por que nunca dudaron en extenderme la mano y darme su amistad. Y todos mis compañeros de posgrado, Edwin, Saúl, Cristopher, Ayrton y Misael quienes sin ellos esas clases y trabajos en equipos no hubiesen sido igual.

Agradezco a mi directora de tesis Dr. Mrgarita Loredo Cancino quien con su experiencia, conocimiento y motivación me oriento a lo largo de esta investigación, al igual agradezco sus consejos y apoyo brindado en los momentos más difíciles de mi vida.a mi co-asesor Dr. Ladislao Sandoval, quien si su ayuda no hubiese podido realizar mi estancia, a mis sinodales el Dr. Jacob, la Dra. Nancy y el Dr. Eduardo Soto.

Y por supuesto a Conacyt y a la Universidad autonoma de Nuevo leon y a todas las autoridades, por permitirme concluir con una etpa de mi vida. Gracias por la paciencia , orientación y guiarme en el desarrollo de esta investigación.

“El sabio oirá y crecerá en conocimiento, y el inteligente adquirirá habilidad, no olvidará su enseñanza.” (Proverbio 1:5,8)

RESUMEN

Evelyn Del Carmen Figueroa Ribón

Septiembre, 2021

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título de estudio: **REVALORIZACIÓN DEL NEJAYOTE A PARTIR DEL PROCESO DE SÍNTESIS HIDROTERMAL PARA LA PRODUCCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO.**

Número de páginas: 113

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con orientación en procesos sustentables

Orientación: Procesos sustentables

Propósito y método de estudio: Se realizó la búsqueda de las condiciones óptimas de operación para la síntesis hidrotermal de *hydrochar* a partir de nejayote, a partir del estudio de los efectos de la temperatura de reacción (180°C - 240°C), el tiempo de residencia (12 - 18 horas) y el pH (2 - 12) usando la metodología de superficie de respuesta. El análisis estadístico muestra que la temperatura de síntesis es el parámetro dominante en la determinación del rendimiento del producto y en el consumo energético. Las respuestas del rendimiento y consumo energético se optimizaron simultáneamente utilizando la función de deseabilidad. Debido a los valores bajos de R^2 y R^2 de predicción obtenidos para el impacto ambiental (*single score*), esta respuesta no fue

considerada en el proceso de optimización simultánea. El *hydrochar* obtenido fue utilizado como precursor para la obtención de carbón activado que fue utilizado en la adsorción de un contaminante modelo. El carbón activado preparado presentó un área superficial máxima de 914.20 m²/g y capacidad de adsorción de 914.20 mg/g

Contribuciones y conclusiones: Se demostró que es posible revalorizar el nejayote a través de una síntesis hidrotermal, ya que se obtuvo un carbón activado con área superficial y capacidad de adsorción de rodamina B similares a las reportadas en literatura para otros carbones activados. Además de estos aspectos técnicos, también se consideraron aspectos económicos (a través del rendimiento másico) y ambientales (mediante un análisis de ciclo de vida) por lo que el producto obtenido puede considerarse sustentable.

TABLA DE CONTENIDO

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 El maíz en México y el proceso de nixtamalización	2
1.1.1 Constitución física del grano de maíz	3
1.2 Normativas y parámetros para el tratamiento del nejayote	4
1.3 Procesos hidrotermales para el reúso de residuos lignocelulósicos	6
1.3.1 Celulosa	7
1.3.2 Hemicelulosa	7
1.3.3 Lignina	8
1.4 Conversión hidrotermal	10
1.4.1 Reacciones químicas en la carbonización hidrotermal	12
1.4.2. Parámetros de operación de la carbonización hidrotermal	15
1.4.2.1 Temperatura	15
1.4.2.2 Tiempo de residencia	16
1.4.2.3 pH	17
1.4.3 Productos y subproductos de la carbonización hidrotermal	17
1.4.3.1 <i>Hydrochar</i>	17
1.4.3.2 Furfural	18
1.5 ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA	19
1.5.1 Etapas del análisis del ciclo de vida	19
1.5.2 Definición de objetivo y alcance del estudio	21
1.5.3 Análisis de inventario	21
1.5.4 Evaluación del impacto ambiental (EICV)	22
1.5.5 Interpretación de resultados	26
CAPÍTULO 2 ANTECEDENTES	28
2.1 Producción de <i>hydrochar</i> a partir de residuos lignocelulósicos	28
2.2 Análisis de ciclo de vida de la producción de <i>hydrochar</i>	30
2.3 Optimización de la producción de <i>hydrochar</i>	32
2.4 Activación química de <i>hydrochar</i> producido a partir de residuos lignocelulosicos	33
CAPÍTULO 3 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	36
3.1 Hipótesis	36
3.2 Objetivo general	36
3.2.1 Objetivos específicos	36
CAPÍTULO 4 METODOLOGÍA	38
4.1 Preparación del nejayote	38
4.2 Carbonización hidrotermal del nejayote	38
4.2.1 Diseño experimental	38
4.2.2 Síntesis del <i>hydrochar</i>	40
4.3 Caracterización del nejayote	41
4.3.1 Celulosa	42

4.3.2 Hemicelulosa	43
4.3.3 Lignina	44
4.3.4 Análisis de sólidos totales	45
4.4 Caracterización del <i>hydrochar</i> y carbón activado	46
4.4.1 Rendimiento másico de <i>hydrochar</i>	47
4.4.2 Punto de carga cero	47
4.4.3 Fisorción de nitrógeno	48
4.4.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	50
4.4.5 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)	50
4.5 Caracterización del biolíquido	51
4.5.1 Cromatografía de gases (GC-MS)	51
4.6 Análisis de ciclo de vida	51
4.6.1 Balance energético	53
4.6.2 Emisiones a la atmósfera	54
4.7 Análisis estadístico y optimización	54
4.8 Activación química de <i>hydrochar</i>	55
4.8.1 Pruebas de adsorción de Rodamina B	55
4.9 Disposición de residuos	57
CAPITULO 5 RESULTADOS	59
5.1 Caracterización del precursor	59
5.1.1 Resultados de la determinación de celulosa, hemicelulosa y lignina	59
5.1.2 Resultados de la determinación de sólidos totales	60
5.2 Rendimiento de <i>hydrochar</i>	60
5.3 Cromatografía de gases con espectrometría de masas (GC-MS)	61
5.4 Análisis de ciclo de vida	65
5.5 Análisis estadístico y optimización de la producción de <i>hydrochar</i>	69
5.6 Caracterización de <i>hydrochar</i> a condiciones óptimas y condiciones máximas	81
5.6.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	81
5.6.2 Punto de carga cero	83
5.6.3 Fisorción de nitrógeno	84
5.6.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	87
5.7 Activación química	89
5.7.1 Espectroscopia infrarroja FTIR	90
5.7.2 Fisorción de nitrógeno	91
5.7.3 Microscopía electrónica de barrido	93
5.8 Adsorción de Rodamina B en carbón activado de <i>hydrochar</i>	95
5.8.1 Pruebas de adsorción de Rodamina B	95
CAPÍTULO 6 CONCLUSIONES	100
Referencias bibliográficas	102
Material complementario	111

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Características del nejayote reportadas en literatura, y su comparación con los valores máximos permitidos por la NOM-001-SEMARNAT-1996 y NOM-002-SEMARNAT-1996	6
Tabla 2. Contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina presentes en el nejayote (Asaff & Development, 2016).	10
Tabla 3.- Categorías de impacto ambiental contempladas por la SETAC	25
Tabla 4.- Rendimientos de <i>hydrochar</i> a partir de diversas biomásas.	29
Tabla 5.- Análisis de ciclo de vida de la producción de carbón activado.....	30
Tabla 6.- Estudios de optimización acerca de la producción de <i>hydrochar</i>	32
Tabla 7.- Condiciones de operación y áreas superficiales de carbón activado obtenido a partir de <i>hydrochar</i>	33
Tabla 8.- Niveles de parámetros utilizados en el diseño central compuesto.	38
Tabla 9. Diseño experimental de la síntesis hidrotermal.....	40
Tabla 10.- Categorías de impacto según el método ReCiPe 2008	51
Tabla 11.- Contenedores disponibles para la disposición de residuos peligrosos.	57
Tabla 12.- Composición de la pasta seca de nejayote	58
Tabla 13.- Determinación de sólidos totales	59
Tabla 14.- Rendimientos obtenidos a partir de la síntesis hidrotermal del nejayote.	60
Tabla 15.- Contenido de furfural a partir de cuantificación por cromatografía....	63
Tabla 16.- Compuestos volátiles identificados a partir del cromatograma y espectros de masas.....	63
Tabla 17.- Valores de <i>single score</i> para diferentes corridas experimentales	66
Tabla 18.- Consumo energético obtenido por módulo. (CH: consumo de horno; CC: Consumo de centrifuga, CS: consumo del horno de secado)	67
Tabla 19.- Contenido de furfural y ácido nítrico por unidad funcional	68
Tabla 20.- Respuestas obtenidas a partir del diseño experimental.	69
Tabla 21.- Valores de R ² y desviación estándar para las respuestas analizadas.	70
Tabla 22.- ANOVA del rendimiento (%)	71
Tabla 23.- ANOVA de consumo eléctrico	71
Tabla 24.- ANOVA de puntuación única de daño ambiental (<i>single score</i>)	72
Tabla 25.- Intensidad relativa de las bandas en el espectro infrarrojo de diferentes grupos funcionales presentes en las muestras de <i>hydrochar</i>	83
Tabla 26.- Propiedades texturales de <i>hydrochar</i> producidos a las condiciones óptimas y máximas.	86
Tabla 27.- Propiedades texturales de carbones activados de <i>hydrochar</i> producidos a las condiciones óptimas y máximas.....	93
Tabla 28.- Datos curvas de calibración	95

Tabla 29.- Parámetros de las isothermas estimados a partir de los datos experimentales de la adsorción de RB en CAPO y CAPM	98
Tabla 30.- Valores de q_{\max} para la adsorción de RB en diferentes adsorbentes	99
Tabla 31.- Concentraciones de curva de calibración de furfural.....	113

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.- Constitución física del grano de maíz	3
Figura 2.- Estructura química de la celulosa.....	7
Figura 3.- Estructura química de la hemicelulosa	8
Figura 4.- Estructura química de la lignina.....	9
Figura 5.- Proceso de carbonización hidrotermal	11
Figura 6.- Reacciones llevadas a cabo durante la HTC	14
Figura 7.- Proceso de formación de furfural	19
Figura 8.- Etapas del ACV	20
Figura 9.- Elementos de los métodos obligatorios y opcionales	23
Figura 10.- Esquema general de fronteras del sistema de producción de hydrochar.....	51
Figura 11.- Cromatograma de punto óptimo de hydrochar	62
Figura 12.- Contribución del impacto ambiental de las diferentes categorías del impacto en términos del <i>single score</i>	65
Figura 13.- Superficie de contorno de rendimiento a un tiempo de residencia de 15 horas.	74
Figura 14.- Superficie de respuesta de rendimiento a un tiempo de residencia de 15 horas.....	75
Figura 15.- B) Superficie de respuesta para el consumo eléctrico	76
Figura 16.- A) Superficie de contorno para el consumo eléctrico	76
Figura 17.- Superficie de respuesta del indicador <i>single score</i> a un tiempo de residencia de 12 horas	78
Figura 18.- Superficie de respuesta del indicador <i>single score</i> a un tiempo de residencia de 18 horas	78
Figura 19.- Superficie de respuesta y contorno de la función de deseabilidad.....	80
Figura 20.- Espectros del FTIR del <i>hydrochar</i> producido a diferentes condiciones.	81
Figura 21.- Distribución de cargas y punto de carga cero.....	84
Figura 22.- Isotherma de adsorción-desorción de N ₂ del <i>hydrochar</i> de nejayote (punto óptimo).....	85
Figura 23.- Isotherma de adsorción-desorción de N ₂ del <i>hydrochar</i> de nejayote (punto máximo).....	86
Figura 24.- Micrografía del <i>hydrochar</i> de nejayote a 1,000 aumentos (punto óptimo y punto máximo).....	88
Figura 25.- Micografía del <i>hydrochar</i> de nejayote a 5,000 y 10,000 aumentos (punto óptimo).....	89
Figura 26.- Micografía del <i>hydrochar</i> de nejayote a 5,000 y 10,000aumentos (punto máximo).....	89
Figura 27.- Espectro FT-IR de carbón activado de <i>hydrochar</i> producido a condiciones óptimas y máximas.	91
Figura 28.- Isotherma de adsorción-desorción de N ₂ del carbón activado de <i>hydrochar</i> producido a condiciones óptimas.	92

Figura 29.- Isoterma de adsorción-desorción de N ₂ del carbón activado de <i>hydrochar</i> producido a condiciones máximas.	92
Figura 30.- Micrografía del a) carbón activado del <i>hydrochar</i> a condiciones óptimas y b) carbón activado del <i>hydrochar</i> a condiciones máximas a diferentes aumentos.	94
Figura 31.- Isoterma de adsorción de la RB en el carbón activado de <i>hydrochar</i> producido a condiciones óptimas.	97
Figura 32.- Isoterma de adsorción de la RB en el carbón activado de <i>hydrochar</i> producido a condiciones máximas.	97
Figura 33.- Esquema de reactor utilizado en la síntesis hidrotermal.....	111
Figura 34.- Curva de calibración de furfural.....	114

LISTA DE ECUACIONES

Ecuación 1.- Porcentaje de celulosa.....	42
Ecuación 2.- Porcentaje hemicelulosa	43
Ecuación 3.- Porcentaje de lignina.....	44
Ecuación 4.- Sólidos totales	45
Ecuación 5.- Rendimiento másico de <i>hydrochar</i>	46
Ecuación 6.- Ecuación BET.....	48
Ecuación 7.- Volumen de poro.	48
Ecuación 8.- Capacidad de adsorción.....	55
Ecuación 9.- Ecuación de modelo de Langmuir	55
Ecuación 10.- Ecuación modelo de Freundlich.....	56
Ecuación 11.- Rendimiento de <i>hydrochar</i>	60
Ecuación 12.- Modelo matemático de concentración de furfural, obtenido a partir de los datos del diseño de experimentos.....	61
Ecuación 13.- Modelo matemático del rendimiento	70
Ecuación 14.- Modelo matemático del consumo eléctrico.....	70
Ecuación 15.- Modelo matemático del <i>single score</i>	70
Ecuación 16.- Concentración de Rodamina B	95
Ecuación 17.- Balance de energía en el reactor hidrotermal.....	111
Ecuación 18.- Energía necesaria para la centrifugación.....	112
Ecuación 19.- Energía consumida en la etapa de secado.....	112

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

En años recientes, diversos investigadores han estudiado y desarrollado diferentes opciones para el tratamiento del agua de desecho generada tanto en procesos de la industria como en el sector doméstico, debido a que el agua es un recurso primordial para todas las especies y a su vez es un recurso muy limitado. En México, los establecimientos que procesan maíz (tanto los pequeños molinos como la gran industria de harina de maíz nixtamalizado) usan grandes cantidades de agua (de 500 a 1500 m³/ día) y contribuyen significativamente al deterioro del medio ambiente debido a las aguas de desecho que producen [1]. Estas aguas son conocidas como nejayote (del náhuatl *nexayotl: nextli*, cenizas de cal y *ayotl*, caldo), las cuales son agua con residuos de cal y sólidos del maíz, lo que se ve reflejado en una carga alta de sólidos suspendidos de naturaleza orgánica e inorgánica. Por tanto, la demanda química de oxígeno (DQO) y la demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅) de este efluente generalmente toman valores superiores a los límites de descarga de la legislación nacional relacionada con aguas residuales, por lo que no debería realizarse su disposición en alcantarillado o cuerpos de agua naturales. La normatividad mexicana establece que si el nejayote no es tratado previo a su descarga para lograr el cumplimiento de los límites máximos establecidos, las empresas deberán pagar cuotas de sanción; para

evitar esto se ha promovido la investigación para lograr el tratamiento integral de este desecho, aprovechando algunos de sus componentes que pudieran tener valor comercial.

1.1 El maíz en México y el proceso de nixtamalización.

El maíz es un cereal ampliamente consumido a nivel mundial, ya que tiene muchos usos y productos secundarios. México está posicionado como el séptimo productor de maíz a nivel mundial; anualmente se consumen en nuestro país alrededor de 35 millones de toneladas, principalmente en forma de tortilla (Centro de Estudios para el Desarrollo Sustentable y la Soberanía Alimentaria, 2014). La elaboración de la masa de tortilla se realiza a partir del tratamiento alcalino del grano de maíz conocido como nixtamalizado. La preparación tradicional y ancestral del nixtamal consiste en calentar la mezcla del grano de maíz, agua y cal, para posteriormente dejarla en un reposo de 12 horas aproximadamente, lo que permite una correcta nixtamalización del grano (Valderrama-Bravo et al., 2017). De acuerdo a la NOM-187-SSA1/SCFI-2002, la cal que se utilice en los procesos de nixtamalización debe contener al menos el 90 % de Ca(OH)_2 o de CaO y un máximo de 5 % de Mg(OH)_2 . Además, la cal puede tener trazas de metales pesados, los cuales naturalmente forman parte de las piedras calizas, por lo que la norma también establece límites máximos permisibles para el contenido de plomo, fluor y arsénico (Prevencion et al., 2006) El objetivo del proceso de nixtamalización es provocar el desprendimiento del pericarpio gracias a la adición de Ca(OH)_2 , que mantiene un pH alrededor de 12, lo cual facilita la

hidrólisis de la hemicelulosa del pericarpio. Después de la nixtamalización se procede a la separación de los granos de maíz cocidos del agua residual (nejayote) para la posterior molienda de grano a partir de lo cual se obtiene la masa con la que se cocinan diversos alimentos.

1.1.1 Constitución física del grano de maíz

Es importante conocer la constitución física del grano de maíz para determinar su calidad, ya que esta determina su composición química. Los granos del maíz provienen del fruto de la planta, denominado mazorca, la cual consta de granos aplanados y grandes, colocados alrededor de su eje vertical (Sánchez Ortega & Pérez-Urria Carril, 2014). Las partes fundamentales del grano de maíz son el pericarpio, el endospermo, el germen y el fenículo (véase **Figura 1**).

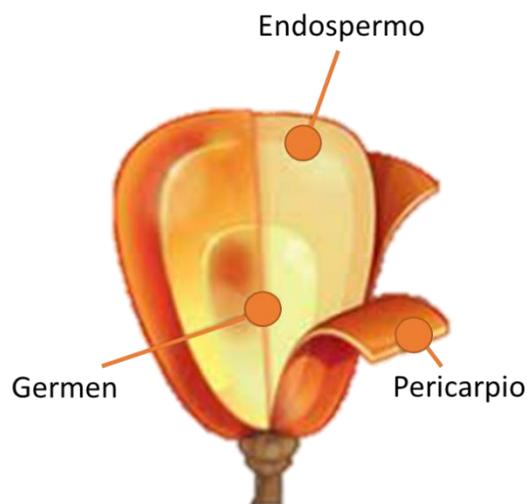


Figura 1.- Constitución física del grano de maíz

1. Pericarpio: Constituye del 5 al 7% del peso del grano, y se puede ver en la parte externa del grano.
2. Endospermo: Representa aproximadamente entre el 80 y el 82% del peso del grano de maíz. El endospermo se compone de tres tipos de células: la aleurona, el endospermo corneo y el endospermo harinoso.
3. Germen: Constituye entre el 8 y 12% del peso del grano y se conforma principalmente de escutelo. El germen es el responsable de alimentar el embrión al momento de la germinación) (Novib & Oxfam, 2019).

1.2 Normativas y parámetros para el tratamiento del nejayote

A través de los siglos, la nixtamalización prácticamente no ha sufrido cambios respecto al proceso tradicional empleado por las culturas prehispánicas. Sin embargo, en la actualidad representa un grave impacto ambiental debido a las grandes cantidades de agua residuales que genera anualmente: el volumen de agua residual de la nixtamalización (nejayote) generado anualmente es de 21 millones de m³ aproximadamente (Pérez, 2012). El nejayote tiene altas concentraciones de materia orgánica debido a que el propósito de la nixtamalización es desprender el endospermo y el pericarpio del grano, además de la disolución de aproximadamente 75% de los polisacáridos de las hemicelulosas (Pérez, 2012) . El nejayote por lo general presenta valores elevados de DQO, DBO₅, sólidos suspendidos y pH, excediendo los límites máximos permisibles publicados en la regulación ambiental mexicana (NOM-001-SEMARNAT-1996 y NOM-002-SEMARNAT-

1996) (Secretaría de Medio Ambiente, 2013) (ver **Tabla 1**), y es por esto que se considera que representa un impacto ambiental negativo. Por lo anterior, previo a su disposición final debería ser sometido a algún tipo de tratamiento, ya que provoca un problema de contaminación ambiental y sobrecarga a las plantas de tratamiento municipales. Aun así, por lo menos en los casos de molinos pequeños y tortillerías, el nejayote se vierte de manera directa en alcantarillas (Press, 2004) o en el peor de los casos, en suelo y cuerpos de agua. Vale la pena aclarar que las características del nejayote pueden variar por la naturaleza cambiante de las materias primas (variedad de maíz, grosor del endospermo, edad del grano, tipo y concentración de cal) y las condiciones de operación específicas en las cuales se lleva a cabo la nixtamalización, como son: condiciones de cocción y remojo, principalmente el tiempo y temperatura (Rosentrater, 2006). En la **Tabla 1** se muestran los valores de pH, sólidos suspendidos, DBO₅ y DQO del nejayote reportados por diversos autores.

Tabla 1. Características del nejayote reportadas en literatura, y su comparación con los valores máximos permitidos por la NOM-001-SEMARNAT-1996 y NOM-002-SEMARNAT-1996

Parámetro	Valores reportados	Referencia	Valores máximos permitidos
pH	10.5-11.6	(Rosentrater, 2006)	6-9
Sólidos suspendidos (mg/L)	5000-35000	(Pérez, 2012)	60
Demanda bioquímica de oxígeno (mg O ₂ /mL)	190-7875	(Rosentrater, 2006)(Pérez, 2012)	60
Demanda química de oxígeno (mg/mL)	7000-10000	(Asaff, 2012)	200

1.3 Procesos hidrotermales para el reuso de residuos lignocelulósicos

La celulosa, hemicelulosa y lignina son los tres polímeros fundamentales que constituyen y forman las plantas. En la actualidad, existe un gran interés en los materiales lignocelulosicos y en especial en los residuos de estos materiales, debido a la enorme disponibilidad de este subproducto y a las diferentes fuentes agroindustriales que los generan. Además, el uso de los residuos lignocelulósicos para la obtención de productos con valor agregado representa una oportunidad sustentable de negocio debido a su origen renovable y biodegradabilidad.

1.3.1 Celulosa

La estructura química de la celulosa (C₆H₁₀O₅)_n se muestra en la **Figura 2**; la celulosa es el principal componente de todos los materiales orgánicos; se encuentra en los tejidos fibrosos de las plantas, vegetales y otros alimentos. Es

un homopolímero lineal que está constituido por unidades de β -glucosa unidas por enlaces 1-4. La cadena que caracteriza a la celulosa es alargada y tiene la presencia del anillo glicosídico. Las características fisicoquímicas más importantes de la celulosa son el grado de polimerización, la cristalinidad y la porosidad (fracción volumétrica de poros del material en su estructura interna).

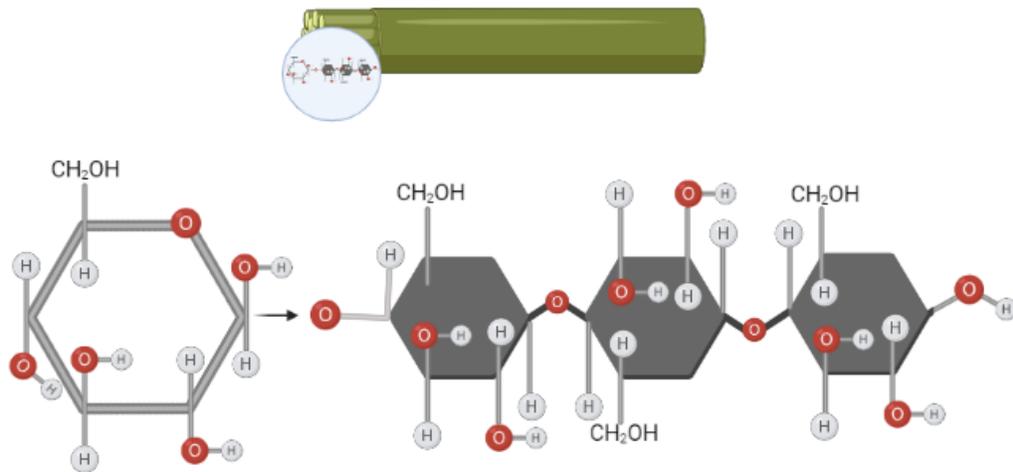


Figura 2.- Estructura química de la celulosa

1.3.2 Hemicelulosa

Las hemicelulosas son polímeros formados a partir de azúcares que forman cadenas cortas y ramificadas. La cadena central de una hemicelulosa se forma a partir de un solo polímero (como el xilano, formado a partir de la xilosa) o a partir de dos o más unidades diferentes como el glucomanano (formado a partir de D-manosa y D-glucosa). Por tanto las hemicelulosas, ubicadas en la pared celular

de los vegetales junto con la lignina y la celulosa, son polisacáridos estructurales no celulósicos de peso molecular bajo. Los principales monosacáridos presentes en estos polímeros son tres hexosas, por ejemplo: glucosa, manosa y galactosa y dos pentosas, *i.e.*, xilosa y arabinosa (véase **Figura 3**).

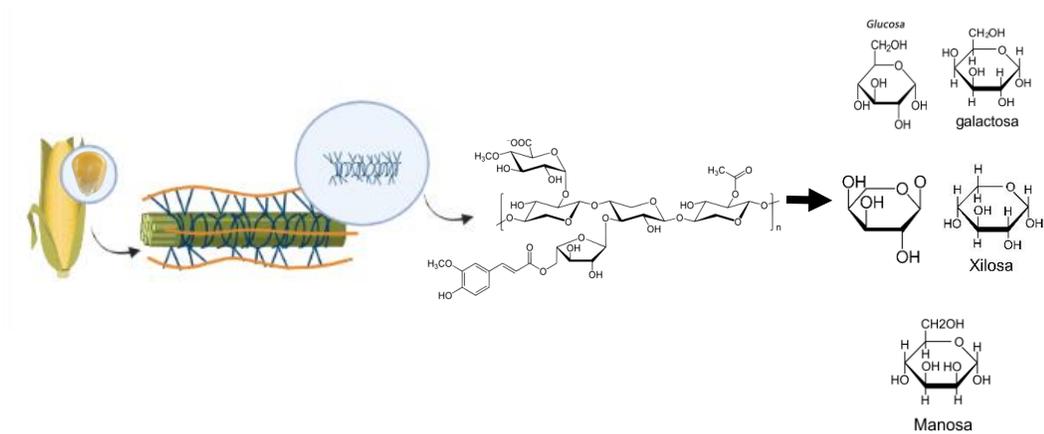


Figura 3.- Estructura química de la hemicelulosa

1.3.3 Lignina

La lignina representa lo que llamamos “material incrustante” y forma parte de la pared celular. Se trata de un polímero tridimensional constituido de una estructura básica de tipo fenilpropano ligada entre sí por diversos enlaces desordenados. La lignina se forma a partir de la polimerización de unidades de alcohol p-hidroxicinámico con diferente contenido de sustituyentes metoxilo. (**Figura 4**)

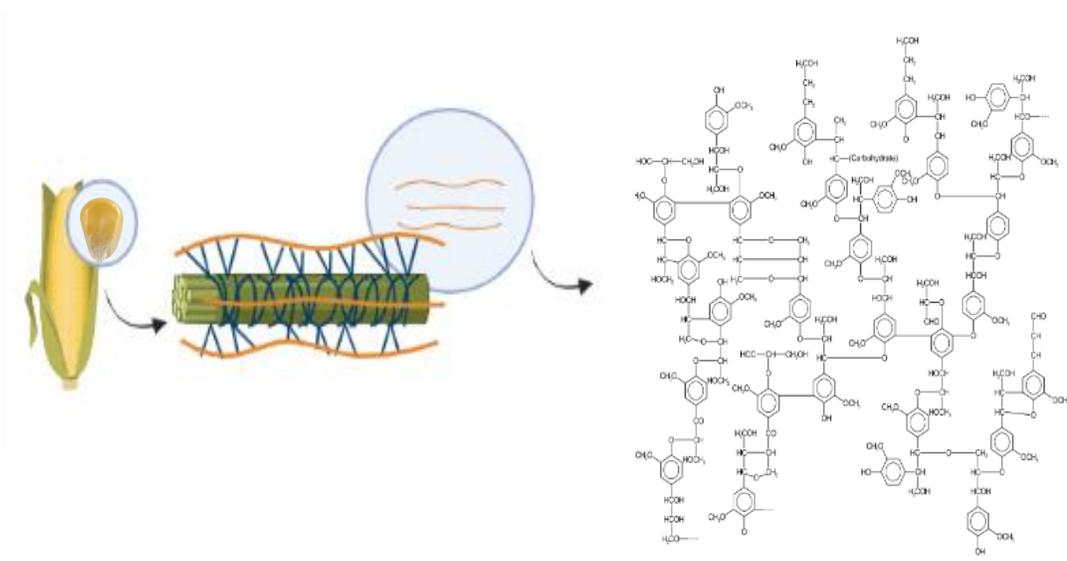


Figura 4.- Estructura química de la lignina

Varios autores han caracterizado el nejayote con la finalidad de conocer su composición cualitativa y cuatitativa, y así poder proponer algún uso a este residuo. Se ha reportado que el nejayote tiene bajo contenido de proteína y grasa y alto contenido de carbohidratos. En particular, los componentes del endospermo y pericarpio de maíz, es decir, la celulosa, hemicelulosa y lignina han sido cuantificados por Asaff Torres *et al* (Asaff & Development, 2016) y se listan en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina presentes en el nejayote (Asaff & Development, 2016).

Compuesto	% base seca
Celulosa	18.40
Hemicelulosa	33.20
Lignina	3.5

1.4 Conversión hidrotermal

La biomasa lignocelulósica es el recurso renovable con mayor presencia en nuestro planeta. Debido a su contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina, la biomasa lignocelulósica se ha sometido a procesos termoquímicos de conversión para la síntesis de materiales carbonosos, tales como carbón activado, *biochar* e *hydrochar* (Cortes, 2011). Un ejemplo de dichos procesos termoquímicos es la síntesis hidrotermal, durante la cual la biomasa húmeda se calienta en un reactor a una presión autogenerada en un rango de temperaturas de 180 a 260° C debido a que a mayores temperaturas se favorece el estado gaseoso y se reduce el rendimiento de *hydrochar* (Kambo & Dutta, 2015). En el proceso de conversión hidrotermal, el agua actúa como solvente y catalizador que facilita la hidrólisis y la ruptura de enlaces de la materia lignocelulósica, debido a su alta constante de ionización (constante de equilibrio de una disociación iónica) a altas temperaturas; estas reacciones además pueden ser catalizadas por ácidos o bases. El agua subcrítica funciona como catalizador porque tiene un mayor número de iones resultantes del proceso de ionización del agua. Los iones hidronio (H_3O^+) funcionan como catalizador ácido y los iones hidróxido como catalizador básico (OH^-) (Yulianto et al., 2020). Durante el proceso hidrotermal se forman diversos tipos de ácidos orgánicos como fórmico, láctico, levulínico y

acético; la formación de dichos ácidos provoca la disminución del pH de la solución, además de catalizar la descomposición de oligómeros y monómeros en fragmentos mucho más pequeños.

En la conversión hidrotermal se forman tres fases: sólido (*hydrochar*), líquido (bioaceite en solución acuosa) y gas, principalmente dióxido de carbono. Dependiendo de las condiciones de reacción, se puede favorecer la formación de alguno de los productos mencionados, dando pie a tres diferentes tecnologías: carbonización hidrotermal (HTC, por sus siglas en inglés), licuefacción hidrotermal y gasificación hidrotermal. La descripción gráfica del proceso hidrotermal se puede observar en la **Figura 5**.

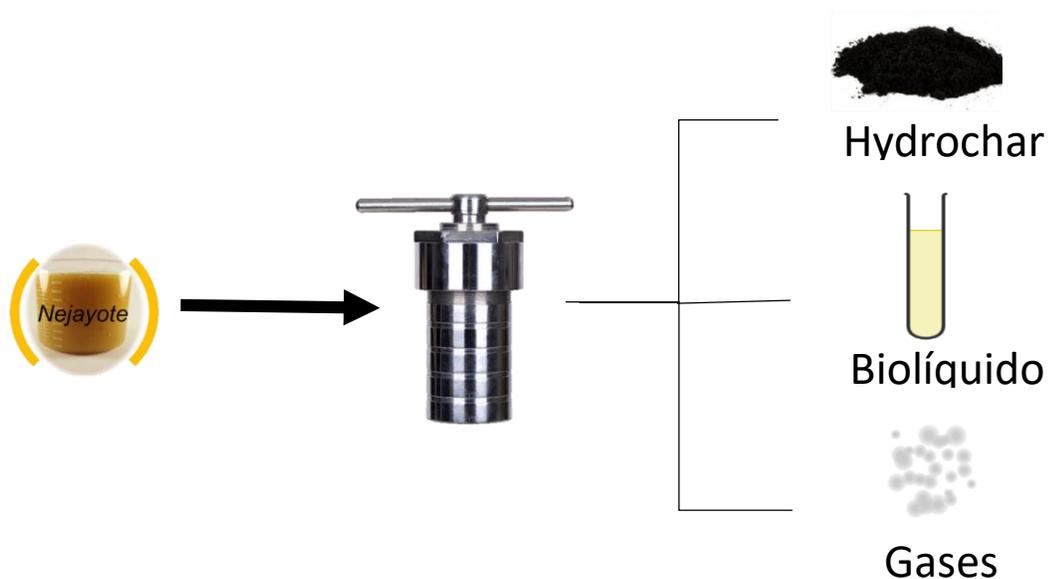


Figura 5.- Proceso de carbonización hidrotermal

En las siguientes secciones, se hará énfasis particular en el proceso de carbonización hidrotermal, ya que el principal objetivo de este estudio es la producción de *hydrochar* a partir de los sólidos presentes en el nejayote.

1.4.1 Reacciones químicas en la carbonización hidrotermal

En el proceso de carbonización hidrotermal existe un reordenamiento estructural de la materia causado por la degradación de la biomasa, la cual ocurren mediante diversos tipos de reacciones como la hidrólisis, deshidratación, descarboxilación, aromatización y recondensación. Los procesos antes mencionados usualmente suceden en este orden, sin embargo no sucesivamente sino más bien de manera simultánea y se interconectan entre sí (Ziegler, 2010).

En particular, el proceso de carbonización hidrotermal puede seguir dos caminos: 1) conversión directa del sólido de la biomasa en carbón (producción de *hydrochar* primario) o 2) polimerización o condensación de los monómeros disueltos generados de la descomposición de la biomasa (producción de *hydrochar* secundario). Las condiciones alcalinas favorecen la conversión directa de la biomasa o producción de *hydrochar* primario; este proceso se comporta como un proceso de pirólisis convencional, donde a mayor temperatura existe una mayor degradación del sólido conduciendo a menores rendimientos de este. Por otra parte, el pH ácido favorece la deshidratación y polimerización de la celulosa y hemicelulosa, lo cual lleva a la formación de *hydrochar* secundario (Jain et al., 2016). A diferencia del proceso de conversión sólido-sólido, en este

caso el aumento de temperatura conduce a un mayor grado de disolución de los intermediarios y su subsecuente polimerización y la condensación para formar *hydrochar* secundario, y por lo tanto, el rendimiento del sólido aumenta (Marta Sevilla & Fuertes, 2009).

De entre todos los procesos llevados a cabo durante la HTC, la hidrólisis es la primera reacción que se presenta, teniendo la menor energía de activación. La hidrólisis fragmenta la estructura lignocelulósica, creando oligosacáridos y fragmentos de lignina que permanecen en el producto líquido. Estos fragmentos son hidrolizados en fenoles, pero los sacáridos continúan otras vías químicas y generan otros productos durante la HTC (Ziegler, 2010).

Por otra parte, la deshidratación consiste en la eliminación del agua de la biomasa, eliminando los grupos hidroxilo, mientras que en el proceso de descarboxilación se produce la eliminación del grupo carboxilo de la biomasa en forma de CO₂ (Axelsson et al., 2012). En el caso de la aromatización ocurre debido a la deshidratación y la descarboxilación. Los grupos hidroxilo y carboxilo de la biomasa son reemplazados por grupos funcionales con doble enlace como C=O y C=C. Debido a estos dos mecanismos se generan compuestos furfurales que posteriormente son sometidos a hidrólisis, lo que los fragmenta aún más en ácidos, los cuales actúan como catalizadores en la liberación de elementos inorgánicos del material lignocelulósico (Axelsson et al., 2012).

Como se mencionó antes, el *hydrochar* secundario se forma a partir de la recondensación de los productos de degradación en la HTC. Los fragmentos de lignina son estabilizados por los productos de degradación de la hemicelulosa, y al mismo tiempo reducen la velocidad de las reacciones de condensación significativamente (Axelsson et al., 2012). En la **Figura 6** se esquematizan los procesos antes descritos. Vale la pena mencionar que cuando se trabaja con biomazas y no con los componentes individuales (*i.e.*, celulosa, hemicelulosa o lignina), las reacciones antes mencionadas ocurren simultáneamente, por lo que ambos tipos de carbones se integran y se obtiene un solo producto nombrado simplemente como *hydrochar* (Wang et al., 2018).

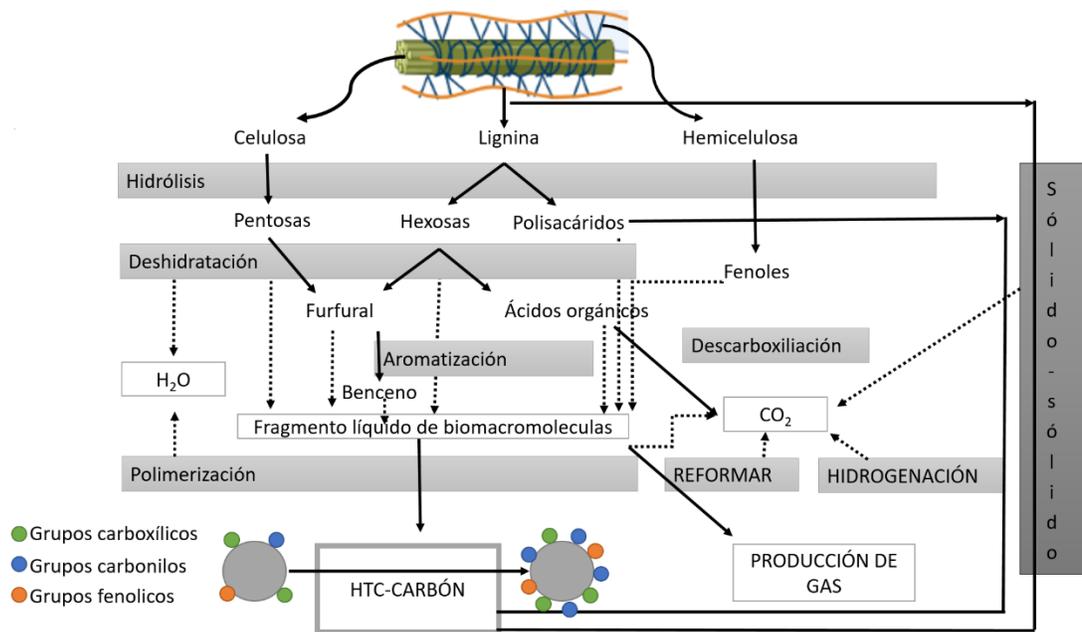


Figura 6.- Reacciones llevadas a cabo durante la HTC

1.4.2. Parámetros de operación de la carbonización hidrotermal

1.4.2.1 Temperatura

La temperatura a la que se lleva a cabo la HTC es un factor importante que favorece reacciones iónicas o radicales y es crítica en el aumento de la velocidad de reacción, principalmente en la degradación de la biomasa. A temperaturas altas se produce una ruptura hemolítica de enlaces, lo que causa la producción de diferentes productos y mayores rendimientos de la fase gas (*i.e.*, gasificación) y menores rendimientos de las otras dos fases; sin embargo, a bajas temperaturas las reacciones iónicas prevalecen favoreciendo el proceso de hidrocarbonización.

Los factores que disminuyen el rendimiento de *hydrochar* cuando la temperatura aumenta son:

1. Liberación de materias volátiles
2. Reacciones de descarboxilación y deshidratación
3. Descomposición secundaria del sólido
4. Descomposición primaria

De acuerdo a varios estudios, se ha reportado una disminución del 20 % en el rendimiento del *hydrochar* cuando aumenta la temperatura del proceso (240°C).

Por otra parte, la disminución en el rendimiento del sólido por lo general va acompañada de un aumento en la porosidad del mismo, relacionado con la liberación de materias volátiles. Se encuentra en la literatura que los precursores

que fueron sometidos a HTC en un rango de 180 a 240°C dieron como resultado sólidos porosos con áreas superficiales en el rango de 20 m²/g y 30 m²/g, respectivamente (Liu et al., 2010)(M. Sevilla & Fuertes, 2009), sin embargo, si la temperatura continúa aumentando ocurre una disminución del área superficial debido al colapso de los mesoporos en macroporos.

1.4.2.2 Tiempo de residencia

De acuerdo a lo reportado en literatura, el tiempo de residencia es el segundo parámetro más significativo en la HTC. Diversos autores han concluido que no existe un tiempo de residencia ideal, debido a que este varía de acuerdo a la biomasa utilizada durante el proceso; los tiempos de residencia más comunes pueden variar en el rango de 1 a 72 horas. Experimentos con tiempos de residencia altos han dado un aumento significativo en el rendimiento del *hydrochar* siempre y cuando la temperatura se encuentre en un rango alto, esto debido al favorecimiento de las reacciones de degradación y la formación de carbón secundario. Por otra parte, a tiempos de residencia altos y temperaturas bajas ocurre una polimerización de los racimos aromáticos del carbón debido a la mayor exposición de las condiciones de reacción, lo que provoca la disminución del rendimiento del *hydrochar* (Axelsson et al., 2012).

1.4.2.3 pH

El pH también es un parámetro significativo en el rendimiento de la fase sólida durante el proceso de conversión hidrotermal. Este factor contribuye significativamente sobre los mecanismos de reacción, y se puede decir que los iones hidronio (H_3O^+) e hidroxilo OH^- actúan como catalizadores. Los valores de pH alcalinos (abundancia de iones hidroxilo) durante el proceso de síntesis hidrotermal parecen favorecer la descarboxilación, mientras que a condiciones de pH ácido (abundancia de H_3O^+) se favorece la deshidratación y la degradación de la hemicelulosa y celulosa, lo cual conduce a la formación de productos con mayor solubilidad (*i.e.*, licuefacción o mayor rendimiento de la fase líquida). Sin embargo, vale la pena mencionar que si las condiciones de pH ácido se mantienen durante un tiempo de residencia suficientemente largo se puede favorecer la formación de *hydrochar* secundario (Axelsson et al., 2012). Por lo anterior, se puede concluir que el uso de agentes catalíticos de naturaleza ácida y básica influye significativamente en la distribución de las fases obtenidas durante el proceso hidrotermal.

1.4.3 Productos y subproductos de la carbonización hidrotermal

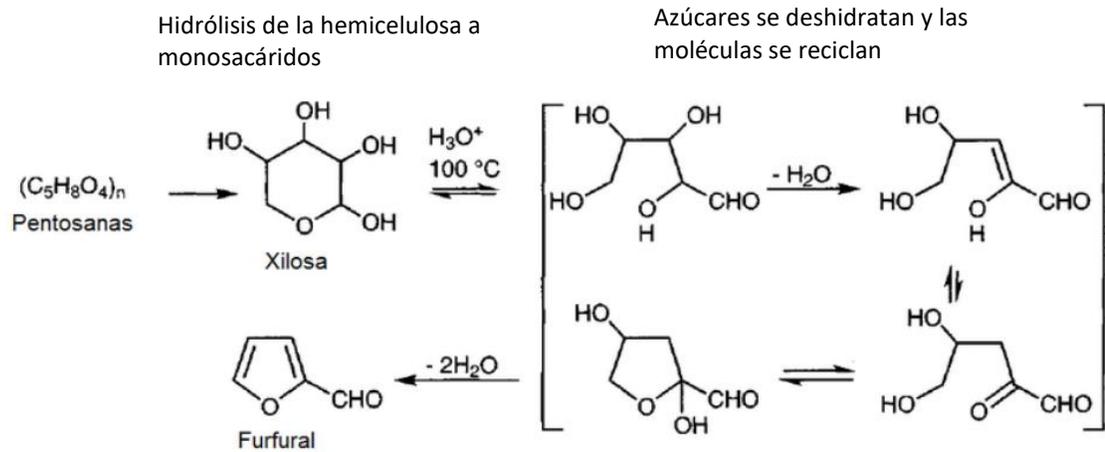
1.4.3.1 *Hydrochar*

El *hydrochar* es el producto sólido del proceso de carbonización hidrotermal, un material con alto contenido de carbono, relativamente poroso, de elevado poder calorífico, baja humedad, alto rendimiento en la combustión y sin cuotas de emisiones de CO_2 . Debido a estas características, se ha usado principalmente

como combustible y en aplicaciones de remediación ambiental en procesos de adsorción. En este sentido, el *hydrochar* presenta menores áreas superficiales y porosidad que su análogo, el carbón activado; sin embargo, contiene un número importante de grupos funcionales en la superficie que de acuerdo a investigaciones realizadas le atribuyen capacidades de adsorción competitivas (Kambo & Dutta, 2015). Además, la carbonización hidrotermal de la biomasa mejora las características químicas del material (por ejemplo, aumenta la concentración de grupos funcionales oxigenados), lo que lo convierte en un precursor eficiente para la producción de carbón activado.

1.4.3.2 Furfural

Como subproducto principal de la carbonización hidrotermal se puede recuperar una fase líquida producida por la fragmentación de celulosa y hemicelulosa de la biomasa, consistente en elementos furánicos como el furfural; el proceso de formación de este subproducto se describe en la **Figura 7**. Algunos autores han reportado que el furfural podría recuperarse de la fase líquida mediante procesos de separación como filtrado, centrifugado o prensado.



Entre los principales usos del furfural se encuentran:

1. Precursor en la industria farmacéutica
2. Precursor de productos de química fina
3. Fabricación de polímeros

1.5 ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA

1.5.1 Etapas del análisis del ciclo de vida

El análisis de ciclo de vida (ACV) es una metodología para medir desde un enfoque global los impactos ambientales potenciales de un producto o servicio, tomando en consideración todas las fases de vida que este tiene. Este enfoque es importante debido a que a pesar de que en la actualidad se han intentado resolver diversos problemas ambientales, por lo general los impactos ambientales relacionados con dicha problemática solo son trasladados a

diferentes vectores (agua, aire o suelo). La metodología del ACV ha sido estandarizada por la *International Standards Organisation* (ISO) a través de la norma ISO 14040, en donde se define la metodología para la determinación de impactos ambientales, la compilación del inventario de entradas y salidas, y la interpretación de los resultados de impacto ambiental en cada fase del inventario (Guinée et al., 2001).

Las etapas principales del ACV se presentan en la **Figura 8**, y son: definición de objetivo y límites del sistema a estudiar, análisis de inventario, evaluación del impacto y la interpretación de los resultados.



Figura 8.- Etapas del ACV

1.5.2 Definición de objetivo y alcance del estudio

Para comenzar el desarrollo del análisis de ciclo de vida se debe definir su objetivo y alcance; es la etapa más importante en este análisis y su propósito principal es el describir el sistema de estudio así como sus límites, los cuales deben quedar muy bien identificados, especificando las etapas que formaran parte del estudio (Schau & Fet, 2008).

1.5.3 Análisis de inventario

Esta etapa del ACV implica la recopilación de los datos que servirán para evaluar ambientalmente el producto, proceso o actividad bajo estudio, así como la metodología de cálculo para cuantificar entradas y salidas de materia y energía en el sistema, a través de la unidad funcional (Goedkoop et al., 2016). Los datos requeridos para el análisis dependen de los siguientes factores: tiempo, geografía, tecnología, precisión, reproductividad, integridad y fuente de datos (Saur, 1997).

Se deben asignar flujos de materia y energía cuando se trabaja con un sistema que implica varios productos, al igual que emisiones que le correspondan a cada producto o subproducto. La validación de los datos del inventario debe hacerse continuamente para verificar que sean representativos y precisos. Esta validación tendrá un impacto considerable en la obtención de un ACV aceptable (Walter Klopffer and Mary Ann Curran, 2014).

1.5.4 Evaluación del impacto ambiental (EICV)

Esta etapa evalúa la importancia de los impactos generados por el servicio o producto en estudio considerando los datos generados en el paso anterior. Es decir, a partir de este paso los datos del inventario permiten conocer la importancia relativa de sus elementos, y a partir del método de EICV seleccionado se agrupan los resultados en varios indicadores o inclusive en un indicador globalizado (Walter Klopffer and Mary Ann Curran, 2014).

En esta etapa, la normativa ISO 14040 distingue entre métodos obligatorios y métodos opcionales, y consiste en agrupar los impactos ambientales en categorías como consumo de recursos, emisiones y generación de residuos, todo relacionado con los posibles impactos ambientales producidos por ellos. Los elementos obligatorios y opcionales son descritos en la **Figura 9**.

Dentro de las partes optativas de la evaluación del impacto ambiental la ponderación es la conversión de los resultados a una unidad común y sumable (si la metodología incluye normalización, a partir de los valores normalizados), multiplicándolos por un factor de ponderación. Después se suman y se obtiene un “*single score*”, que representa una puntuación total del impacto ambiental del sistema.

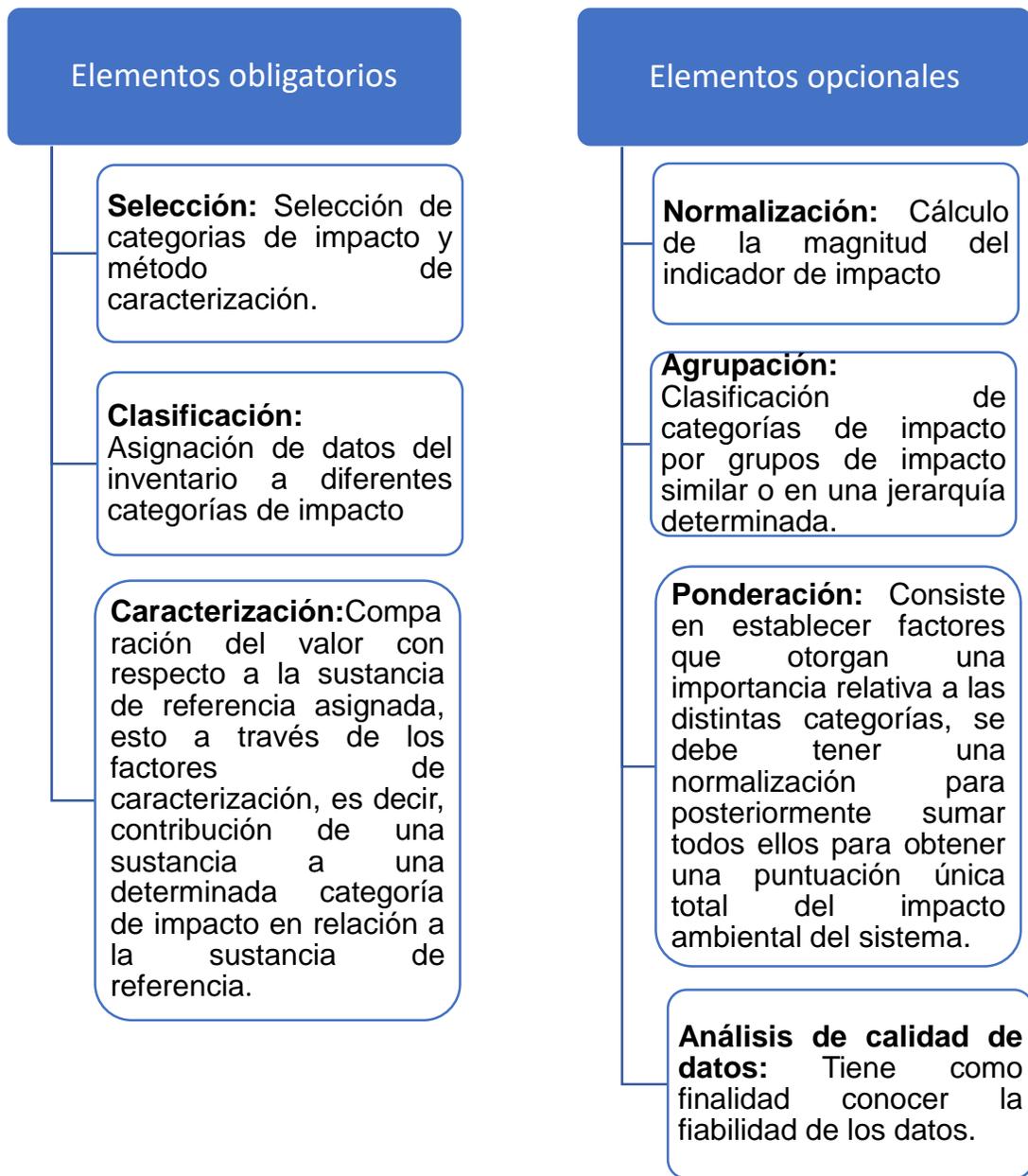


Figura 9.- Elementos de los métodos obligatorios y opcionales

En las fases de Caracterización y Normalización, agrupamiento y ponderación, es posible usar diferentes metodologías con la finalidad de evaluar los impactos

de ciclo de vida. La selección de una metodología específica será función del nivel de información necesario y la utilidad que tendrá en el ACV (a nivel interno, externo, para comparar productos, etc.). Algunas de estas metodologías definen el perfil ambiental por la cuantificación de los efectos intermedios (*midpoints*) presentes en las categorías de impacto estudiadas; otras analizan los efectos finales (*endpoints*) en el ambiente.

En resumen, la puntuación única facilita la comprensión del impacto relativo de los productos que está evaluando. Esto se volverá más fácil y más significativo con el tiempo a medida que evalúe más productos y sus resultados de desempeño ambiental.

En la **Tabla 3** se concentran las principales categorías de impacto ambiental, su unidad de referencia y categorías de impacto ambiental que se contemplan por la Sociedad de toxicología y química ambiental (SETAC).

El uso de indicadores *midpoint* apoya la toma de decisiones debido a que los resultados son más seguros y confiables, aunque menos relevantes y difíciles de interpretar. Por otro lado, el uso de indicadores de *endpoint* demuestra ser más relevante y con mayor facilidad para la toma de decisiones, además de permitir la obtención de un valor numérico único que puede incluirse en procesos de optimización (Bare et al., 2000).

Tabla 3.- Categorías de impacto ambiental contempladas por la SETAC

Factor de caracterización	Unidad de referencia	Categoría de impacto ambiental
Cantidad consumida	kg Eq. Tm	Consumo de materias primas
	MJ (Mega Joules consumidos)	Consumo de energía
Potencial de acidificación	kg Eq. SO ₂	Acidificación
Potencial de calentamiento global	kg Eq. CO ₂	Calentamiento global
Potencial de agotamiento de la capa de ozono	kg Eq. CFC-11	Disminución de la capa de ozono
Potencial de formación de oxidantes fotoquímicos	kg Eq. C ₂ H ₄	Formación de oxidantes fotoquímicos
Potencial de eutrofización	kg Eq. NO ₃	Eutrofización

1.5.5 Interpretación de resultados

Esta etapa consiste en la interpretación de los resultados de acuerdo con el alcance fijado en la primera etapa. Se registran las conclusiones de la evaluación de los resultados y se identifican las etapas con mayor impacto ambiental, y en los casos en que se realiza un ACV comparativo se llega a concluir cuál de los productos o servicios analizados presentan un mejor comportamiento ambiental (Walter Klopffer and Mary Ann Curran, 2014).

En el presente trabajo se estudió la optimización de la producción de *hydrochar* a partir de nejayote, mediante la metodología de superficie de respuesta y de ciclo de vida, considerando las variables de salida rendimiento másico del *hydrochar* y consumo energético del proceso de síntesis hidrotermal, relacionadas con la viabilidad de dicho procedimiento desde la sustentabilidad, ya que actualmente no existen estudios reportados acerca de una optimización que incluya respuestas que reflejen el consumo energético que genera este proceso.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

2.1 Producción de *hydrochar* a partir de residuos lignocelulósicos

Como ya se ha mencionado, el *hydrochar* es la fase sólida que se obtiene a partir de la conversión hidrotermal de diferentes biomásas, representando una aglomeración de compuestos químicos ricos en carbono, y que puede separarse de la fase líquida mediante procesos físicos de separación.

La estructura química del *hydrochar* se asemeja a la del lignito o al carbón sub-bituminoso (ambos de origen mineral). Esta estructura depende de las condiciones particulares de reacción y de las características del precursor, como el tipo de enlaces químicos presentes y la relación C/O, así como su composición elemental. El *hydrochar* se ha producido a partir de una gran variedad de biomásas, tales como cáscara de coco, alperujo, rastrojo de maíz, ensilado, bagazo de agave, cascarilla de arroz, etc. (Kambo & Dutta, 2015).

El rendimiento másico del *hydrochar* indica la relación entre la masa de precursor transformada en carbón mediante un proceso hidrotermal y la cantidad de biomasa inicial, y es importante en términos de la economía del proceso. El rendimiento es función de la temperatura, tiempo de residencia, tipo de biomasa, pH y concentración. De entre estos factores, el que se ha reportado que tiene una mayor significancia es la temperatura (Jain et al., 2016).

De acuerdo a lo publicado por Jain *et al.* (2016), al aumentar la temperatura entre los 190 y los 270 °C el rendimiento del *hydrochar* disminuye (Ziegler, 2010) explican que esto se debe a que la viscosidad del agua cambia hasta un orden de magnitud cuando la temperatura cambia entre 0 y 350°C. Esto facilita la entrada del agua al medio poroso lo que en consecuencia aumenta la descomposición de la biomasa.

Por otra parte, el área superficial de un sólido es una característica muy importante porque se ha reportado que materiales con alta área superficial pueden ser usados en el almacenamiento de hidrógeno, remoción de contaminantes en efluentes acuosos y gaseosos mediante procesos de adsorción y soporte de catalizadores y producción de supercapacitores (Ziegler, 2010).

En los trabajos reportados mostrados en la **Tabla 4** se muestra que los rendimientos de *hydrochar* obtenidos están en el rango de 32% a 75% con un área superficial de 1.76 m²/g a 306 m²/g. Se puede observar que aquellos *hydrochar* obtenidos a tiempos mayores a una hora tienen rendimientos similares, mientras que el *hydrochar* producido en un rango de tiempo de 10 a 30 minutos presenta un mayor rendimiento.

Tabla 4.- Rendimientos de *hydrochar* a partir de diversas biomásas.

Biomasa lignocelulósica	Rendimiento (%)	Área superficial (m ² /g)	Condiciones de operación	Referencia
Bagazo de agave	32.4	306	Temperatura 130 a 180°C Tiempo 1 a 24 horas	(Judith Dominguez Mendoza, 2018)
Alperujo	36	1.76	Temperatura 180 a 220°C Tiempo 1 a 24 horas	(Diaz, 2019)
Cascarilla de arroz	75.35 ± 0.91	ND	Temperatura 200 a 230°C Tiempo 10 a 30 min.	(Ricardo Javier Cedeño Cedeño, 2016)
Bagazo de caña	59.28	16.45	Temperatura 200 y 250°C Tiempo 4 y 12 horas	(Pamela Elizabeth Guachi Cabrera, 2019)

*ND = no disponible

2.2 Análisis de ciclo de vida de la producción de *hydrochar*

El ACV constituye un marco teórico para la evaluación de impactos ambientales y la toma de decisiones. Si bien no existen investigaciones relacionadas con el ACV de la producción de *hydrochar* a partir del nejayote, actualmente se han reportado diversos estudios que evalúan los impactos generados por la síntesis de carbón activado utilizando biomásas como precursor, entre ellos el pericarpio de maíz, principal componente sólido del nejayote. La **Tabla 5** muestra las categorías de impacto analizadas y las conclusiones de dichas investigaciones.

Tabla 5.- Análisis de ciclo de vida de la producción de carbón activado

Biomasa	Unidad funcional	Categorías de impacto analizadas	Resultados obtenidos	Referencia
Jatropha	1 kg de carbón activado	Agotamiento de recursos abióticos	0.79 kg Sb eq.	(Xin-Hui et al., 2011)
		Acidificación terrestre	0.108 kg SO ₂ eq.	
		Eutrofización de agua fresca	0.033 kg PO ₄ ³⁻ eq.	
		Cambio climático	11.096 kg CO ₂ eq.	
		Agotamiento de la capa de ozono	5.45 × 10 ⁻⁷ kg CFC -11 eq.	
		Oxidación fotoquímica	0.007 kg C ₂ H ₄ eq.	
		Toxicidad humana	5.260 kg 1,4 DB eq.	
		Toxicidad de agua fresca	4.899 kg 1,4 DB eq.	
		Ecotoxicidad terrestre	0.016 kg 1,4 DB eq.	
		Demanda acumulada de energía	167.63 MJ	
ND	1 Tonelada de carbón activado	Acidificación terrestre	4.1 × 10 ⁻¹¹ kg SO ₂ eq.	Xin-Hui et al., 2011)
		Cambio climático	2.1 × 10 ⁻¹¹ kg CO ₂ eq.	
		Formación de oxidantes fotoquímicos	1.6 × 10 ⁻¹¹	
		Uso de energía proveniente de recursos no renovables	1.04 × 10 ⁴	
		Toxicidad humana	1.2 × 10 ⁻¹¹ kg 1,4 DB eq.	
		Ecotoxicidad de agua fresca	2.2 × 10 ⁻¹¹ kg 1,4 DB eq.	
		Ecotoxicidad terrestre	1.1 × 10 ⁻¹¹ kg 1,4 DB eq.	
Pericarpio de maíz	1kg de carbón activado	Agotamiento de recursos abióticos	0.79 kg Sb eq.	(Loya-González et al., 2019)
		Acidificación terrestre	0.108 kg SO ₂ eq.	
		Eutrofización de agua fresca	0.033 kg PO ₄ ³⁻ eq.	
		Cambio climático	11.096 kg CO ₂ eq.	
		Agotamiento de la capa de ozono	5.45 × 10 ⁻⁷ kg 1,4 DB eq.	
		Ecotoxicidad de agua fresca	4.899 kg 1,4 DB eq.	
		Ecotoxicidad terrestre	0.016 kg 1,4 DB eq.	
		Demanda acumulada de energía	167.63 MJ	
		Formación de oxidantes fotoquímicos	1.6 × 10 ⁻¹¹	
		Toxicidad humana	1.2 × 10 ⁻¹¹ kg 1,4 DB eq.	

ND= No disponible.

Los resultados de ambos autores reportan las categorías de impacto cambio climático, acidificación terrestre, ecotoxicidad terrestre y marina, toxicidad humana y uso de energía. Es destacable mencionar que en el estudio realizado con jatropha y carbón activado comercial se utilizó la metodología **CML** para la EICV y los resultados son presentados en valores equivalentes para cada categoría de impacto analizado (para el carbón producido a partir de jatropha), mientras que para el carbón activado comercial se presentan resultados normalizados. Por otra parte, para el carbón activado producido a partir de pericarpio de maíz hay valores tanto equivalentes como normalizados, lo que provoca una gran dificultad para comparar los diferentes estudios reportados. En el trabajo desarrollado por Loya *et al.* se concluye a partir del ACV que desarrollaron que el consumo energético es uno de los factores que mayor impacto ambiental tiene en la síntesis de carbón, esto debido a las altas temperaturas implementada en las etapas de secado y pirolisis de la biomasa (Loya-González *et al.*, 2019).

2.3 Optimización de la producción de *hydrochar*

Como se puede observar en la **Tabla 6**, se han realizado algunos estudios de optimización de la producción de *hydrochar*, utilizando el método de superficie de respuesta. Los factores estudiados por los autores son temperatura, tiempo, carga de biomasa (relación biomasa/agua), y las respuestas estudiadas incluyen rendimiento de fase sólida (*hydrochar*) y fase líquida, área superficial del *hydrochar*, calor de combustión y rendimiento energético.

Tabla 6.- Estudios de optimización acerca de la producción de *hydrochar*.

Biomasa	Parámetros optimizados	Respuestas optimizadas	Referencia
Tallo de maíz	Temperatura, tiempo de residencia y carga de biomasa	Rendimiento de <i>hydrochar</i> (%), calor de combustión (MJ/kg) y rendimiento energético (%)	(Kang et al., 2019)
Cascarilla de café	Temperatura, tiempo de residencia y carga de biomasa	Rendimiento de hidrocarburos y área superficial del <i>hydrochar</i>	(Ronix et al., 2017)

2.4 Activación química de *hydrochar* producido a partir de residuos lignocelulosicos

A pesar de que el *hydrochar* tiene beneficios múltiples comparado contra su biomasa original, por ejemplo, estabilidad térmica y química, mayor contenido de carbono, grupos funcionales oxigenado en la superficie, mayor poder calorífico y menor grado de aromatización (Wataniyakul et al., 2018), los *hydrochar* se han procesado adicionalmente (activándolos) con el fin de obtener una estructura de carbono altamente porosa y ser utilizados como adsorbentes, materiales de enmienda de suelo y materiales de almacenamiento de energía. El carbón activado obtenido es un sólido con mayor área superficial, una porosidad superior y grupos funcionales oxigenados controlables.

En la **Tabla 7** se puede mostrar alguno de los estudios ya reportados acerca de la activación química de *hydrochar* de biomasa (Kambo & Dutta, 2015).

Tabla 7.- Condiciones de operación y áreas superficiales de carbón activado obtenido a partir de *hydrochar*.

Biomasa	Condiciones de impregnación	Área superficial (m ² /g)	Preparación	Referencia
Residuos verdes	KOH/Carbón (2:1)	N/D	600°C / 1 hora/ (180 mL/min de N ₂)	(Puccini et al., 2017)
Mazorca de maíz	H ₃ PO ₄ /carbón (1:3)	2192	400°C, 1 hora	(Chen et al., 2017)
Lignina residual	KOH/Carbón (1:1)	541	600 °C / 1 hora (10 L/min de N ₂)	(Miliotti et al., 2020)
Tallo de té	KOH/ Carbón (1:2)	666.7	600 °C / 1 hora / 5 °C/min.	(Başakçılardan Kabakçı & Baran, 2019)
Orujo de aceituna	KOH/ Carbón (1:2)	N/D	600 °C / 1 hora / 5 °C/min.	(Başakçılardan Kabakçı & Baran, 2019)

En la presente investigación se realizó una activación química impregnando el *hydrochar* obtenido a partir de nejayote con KOH en una relación (1:2), debido a que los resultados obtenidos por otros investigadores a estas condiciones se ven reflejados en el aumento el área superficial y volumen de poro del *hydrochar* de residuos lignocelulosicos similares al nejayote.

Por tanto, esta tesis tuvo como objeto la revalorización del nejayote mediante la obtención de un producto de valor agregado, el carbón activado. Esto es de interés ya que actualmente no existen estudios reportados acerca de la

optimización de la producción de carbón activado utilizando *hydrochar* de nejayote como precursor, ni de los impactos ambientales relacionados con dicho proceso.

CAPÍTULO 3

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1 Hipótesis

El carbón activado obtenido mediante la revalorización del nejayote por síntesis hidrotermal es competitivo en términos de área superficial y capacidad de adsorción de rodamina B con otros carbones activados reportados en la literatura.

3.2 Objetivo general

Revalorizar el nejayote mediante un proceso hidrotermal para la obtención de carbón activado.

3.2.1 Objetivos específicos

1. Estudiar el efecto de la temperatura, tiempo y pH en el proceso de obtención de *hydrochar* a partir de la vía hidrotermal.
2. Determinar a partir de un diseño experimental las mejores condiciones para la obtención de *hydrochar* con alto rendimiento másico y bajo impacto ambiental (comparado con la literatura).
3. Caracterizar el *hydrochar* mediante las técnicas de fisisorción de nitrógeno, FT-IR, SEM y punto de carga cero.

4. Realizar el inventario de ciclo de vida de la producción de carbón y biolíquidos, y cuantificar los impactos ambientales mediante el método ReCiPe.
5. Definir fronteras y la unidad funcional del proceso de síntesis hidrotermal.
6. Producir carbón activado a partir del *hydrochar* de nejayote, a condiciones reportadas en la literatura.
7. Remover un contaminante modelo utilizando como adsorbente el carbón activado obtenido a partir del *hydrochar* de nejayote.

CAPÍTULO 4

METODOLOGÍA

4.1 Preparación del nejayote

El nejayote utilizado como biomasa lignocelulósica fue preparado en el laboratorio a partir de la metodología publicada por Valderrama *et al.* (2017). Dicha metodología consta de la cocción en un vaso de precipitado de 3 gramos de cal y 300 gramos de maíz en 600 mL de agua, manteniendo una temperatura constante de 90°C en una parrilla de calentamiento Marca IKA Modelo C MAG HS 7 durante 40 minutos; esto se realiza para lograr el desprendimiento del pericarpio del maíz. Después se deja en reposo la mezcla durante 24 horas; una vez pasado este tiempo se procede al lavado de la mezcla con 600 mL de agua (relación 2:1). Después del lavado se continúa con la decantación del maíz, separando de esa forma el líquido conocido como nejayote y el maíz el cual es utilizado en el proceso de nixtamalización.

4.2 Carbonización hidrotermal del nejayote

4.2.1 Diseño experimental

Para obtener los modelos matemáticos necesarios para realizar la optimización, se optó por realizar un diseño factorial 2^3 con dos réplicas, es decir, 16 corridas experimentales. Además se añadieron cuatro réplicas en el punto central y seis puntos axiales (valores máximos con puntos centrales en cada cara). En total, se han realizado 26 experimentos en los que se han medido como respuesta el rendimiento de *hydrochar*, el consumo energético y el *single score*. Con el diseño

seleccionado, es posible realizar una optimización del proceso utilizando el método de superficie de respuesta, para maximizar el rendimiento del *hydrochar* mientras simultáneamente se minimiza el consumo energético y el *single score*.

Los factores de diseño estudiados fueron temperatura, tiempo de residencia y pH de la biomasa lignocelulósica usada. Los niveles usados fueron elegidos a partir de datos bibliográficos (véase **Tabla 4**). Dichos datos indican que la carbonización hidrotermal se lleva a cabo a temperaturas en torno a los 180-260 °C y tiempos de residencia entre 12 y 18 horas. El nivel superior del pH se fijó considerando el pH natural del nejayote (≈ 12), mientras que el valor inferior fue elegido de manera que el rango estudiado fuera lo suficientemente amplio como para detectar el efecto sobre la respuesta al cambiar de un nivel a otro (**Tabla 8**).

Tabla 8.- Niveles de parámetros utilizados en el diseño central compuesto.

Factores de entrada	Factores codificados	Niveles codificados		
		-1	0	1
		Niveles reales		
Temperatura (°C)	A	180	210	240
Tiempo de residencia (Horas)	B	12	15	18
pH	C	2	7	12

4.2.2 Síntesis del *hydrochar*

Una vez seleccionados los niveles de los factores y el tipo de diseño de experimentos, se procedió a realizar los experimentos establecidos en la matriz de diseño (**Tabla 9**) de acuerdo a la metodología descrita a continuación. Se ajustó el pH a muestras de 50 mL del nejayote obtenido en la sección 4.1 de acuerdo a lo establecido en la **Tabla 9**. Posteriormente, dicho volumen fue colocado en un reactor hidrotermal (autoclave de presión autógena) de 100 mL, el cual fue introducido en un horno de la marca Carbolite modelo CWF-1300, con controlador del tipo 3216 y una rampa de calentamiento de 5°C/min, hasta llegar a las diferentes temperaturas y tiempos señalados en la **Tabla 9**. Una vez concluido el tiempo de calentamiento en el horno, se esperó a que este se enfriara para posteriormente verter los productos obtenidos en tubos de 50 mL y proceder a la centrifugación de la solución en una centrifuga a 1500 rpm durante 15 min. Una vez teniendo las dos fases separadas el sólido es pesado antes y después del secado; el proceso de pesado se lleva a cabo en una balanza analítica y el secado en una estufa de calentamiento a 90°C durante 24 horas.

Tabla 9. Diseño experimental de la síntesis hidrotermal

CORRIDA	TEMPERATURA (C°)	TIEMPO (h)	pH
1	180	12	12
2	240	18	12
3	240	18	2
4	180	18	12
5	180	18	2
6	240	12	12
7	210	15	7
8	240	18	12
9	180	12	12
10	240	12	2
11	240	18	2
12	180	12	2
13	180	18	12
14	210	15	7
15	210	15	7
16	210	15	7
17	180	18	2
18	180	12	2
19	240	12	2
20	240	12	12

4.3 Caracterización del nejayote

Al nejayote sintetizado de acuerdo a lo descrito en la sección 4.1, se le determinó la concentración de sólidos totales, celulosa, hemicelulosa y lignina presente en el material. Se determinó el contenido en porcentaje de celulosa, hemicelulosa y lignina debido a que estos materiales orgánicos forman parte de los tejidos

fibrosos de las plantas, están presentes en vegetales y otros alimentos, y pueden ayudar a elucidar el mecanismo de reacción de la carbonización hidrotermal. Por otra parte, el contenido de sólidos totales está relacionado directamente con el rendimiento del *hydrochar*.

4.3.1 Celulosa

El contenido de celulosa fue obtenido por medio de un análisis gravimétrico de acuerdo a lo publicado por AOAC (1992). Previo a la determinación de celulosa se llevó un filtro de vidrio poroso, cápsulas y el filtro Gooch a peso constante a 105°C por 2 horas en un horno MF3 Marca Prendo, posteriormente se extrajo grasa de la muestra de nejayote con éter de petróleo en un extractor Soxhlet por 5 horas. Después se pesaron 2 g de la muestra desengrasada y seca, los cuales se colocaron en un matraz de fondo plano, para proseguir con la adición de 2 g de ácido tricloroacético, 5 mL de HNO₃ y 70 mL de ácido acético 70% v/v. Una vez adicionados todos los reactivos, el matraz se colocó a reflujo durante 30 minutos y se pasó a filtrado. Posteriormente se enjuagó el residuo con agua destilada caliente hasta lograr la eliminación del ácido acético y se secó el filtro con la muestra en la estufa a 105°C por horas. Por último se pesó y registro el peso del filtro con el residuo seco y la cápsula sola, incinerando el material del filtro dentro de la cápsula a 550°C por 5 horas y pesándose nuevamente la capsula pero esta vez con las cenizas después de la incineración.

La evaluación del porcentaje de celulosa presente en el precursor fue calculado por medio de la expresión:

$$\%Celulosa = \frac{(P_r - P_v) - (P_f - P_c)}{M} \times 100 \%$$

Ecuación 1.- Porcentaje de celulosa

Donde:

M: Peso de la muestra antes de la extracción

P_v: Peso constante del filtro Gooch vacío

P_r: Peso del filtro más el residuo seco después de 105°C

P_c: Peso constante de la cápsula vacía

P_f: Peso de la cápsula más la cenizas después de 550°C

4.3.2 Hemicelulosa

La concentración de hemicelulosa se determinó por diferencia de materia de la holocelulosa y la celulosa. El contenido de holocelulosa se obtuvo en base gravimétrica mediante el método AOAC (1992). Primero se pesaron aproximadamente 2 g de muestra en un filtro de fibra de vidrio (peso conocido). Luego se hizo pasar Cl₂ a través del embudo invertido, manteniendo el crisol y su contenido fríos con agua. Después de clorar durante 3 minutos se retiró el embudo y se prosiguió con la agitación completa de la muestra, seguido de una reoloración durante 3 minutos, para posteriormente añadir alcohol para disolver el exceso del Cl₂ y el HCl; después de 1 minuto esto fue eliminado por succión. Se quitó el vacío y se pasó a la eliminación de H₂O fría, después se añadió suficiente solución de alcohol-monoetanolamina a 75°C de tal manera que

cubriera el material completamente. Finalmente la muestra se dejó en reposo durante 2 minutos y la solución alcohol-monoetanolamina se eliminó por succión.

El tratamiento se repitió con solvente (alcohol), eliminando cualquier restante lavando 2 veces con alcohol y después 2 veces con agua fría. Finalmente se lavó con éter para eliminar todo el alcohol y facilitar el secado.

La evaluación del porcentaje de hemicelulosa presente en el precursor fue calculado por medio de la expresión:

$$\%Hemicelulosa = \frac{g \text{ residuo}}{g \text{ muestra}} \times 100 \%$$

Ecuación 2.- Porcentaje hemicelulosa

4.3.3 Lignina

Para determinar el porcentaje de lignina presente en el material se utilizó un filtro Cooch y cápsulas a peso constante a una temperatura de 105°C por 2 horas. Se realizó la extracción de grasa de la muestra con una solución de etanol-tolueno en un equipo Soxhlet por 5 horas. Luego se pesaron 200 mg de la muestra desengrasada, los cuales se colocaron en un tubo de ensayo al cual se le adicionaron 2 mL de H₂SO₄ al 72%. Se coloca el tubo en baño maría por 1 hora a 30°C con agitación constante, después de pasó el contenido del tubo a un matraz Erlenmeyer de 250 mL adicionando 56 mL de H₂O destilada. Se colocó el matraz con la muestra en el autoclave a 15 lb y 120°C por 1 hora, posteriormente se procedió con el filtrado para la eliminación del ácido presente y el secado del

filtro a 70°C por 12 horas. Por último se pesó el filtro y la capsula para proseguir con el calcinado a 550°C por 5 horas y registrar los datos del último peso después de la calcinación.

El porcentaje de lignina presente en el precursor fue calculado por medio de la expresión:

$$\%Lignina = \frac{(P_t - P_v) - (P_f - P_c)}{M} \times 100$$

Ecuación 3.- Porcentaje de lignina

Donde:

M: Peso de la muestra después de la extracción con etanol-tolueno.

P_v: Peso constante del filtro Gooch vacío

P_t: Peso del filtro Gooch con muestra después de 70°C por 12 horas

P_c: Peso constante de la cápsula vacía

P_f: Peso de la cápsula más muestra después de ser calcinada a 550°C por 5 horas.

4.3.4 Análisis de sólidos totales

La cuantificación de sólidos totales se realizó siguiendo el procedimiento de la NMX-AA-034-SCFI-2015 (DOF (Diario Oficial de la Federación), 2015). Para esto, se llevaron a peso constante 5 crisoles a una temperatura de 105±2°C en el horno marca SHEL LAB. Posteriormente, se agrega a cada crisol

aproximadamente 5 mL de nejayote. Después, la muestra se deja en el horno a 105 ± 2 °C durante un tiempo de 2 horas y se revisa el peso cada 10 min, hasta que el peso varíe en el orden de 0.5 g. Para cuantificar los sólidos totales se utiliza la ecuación 4:

$$S_T = \frac{(m_2 - m_1)}{V} \times 1000000$$

Ecuación 4.- Sólidos totales

En donde:

$S_T =$ Sólidos totales, $\left(\frac{mg}{L}\right)$

$m_2 =$ masa de la capsula con el residuo, después de evaporar, (gramos)

$m_1 =$ masa de la cápsula vacía a masa constante, (gramos)

$V =$ volumen muestra, (mL)

4.4 Caracterización del *hydrochar* y carbón activado

Se llevó a cabo la determinación del rendimiento de todas las muestras establecidas en la matriz de diseño. Además, se caracterizó el *hydrochar* obtenido a las condiciones óptimas de operación, es decir, aquellas que maximizaban el rendimiento mientras que minimizaban el consumo energético. También se realizó la caracterización de las muestras producidas a otras condiciones de operación, con fines comparativos.

4.4.1 Rendimiento másico de *hydrochar*

El rendimiento másico (%) del carbón obtenido a partir de la vía hidrotermal fue calculado para cada corrida del diseño experimental a partir de la expresión:

$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{m_{\text{masa seca}}}{m_{\text{masa inicial}}} \times 100$$

Ecuación 5.- Rendimiento másico de *hydrochar*

$m_{\text{masa seca}}$: Gramos de carbón obtenido después de pasar por el secado.

$m_{\text{masa inicial}}$: Gramos de masa inicial del precursor sometido al proceso hidrotermal

4.4.2 Punto de carga cero

Para obtener el pH en el punto de carga cero se realizaron titulaciones potenciométricas haciendo uso de 12 volúmenes diferentes de HCl y NaOH 0.1 N. Las soluciones se colocaron en matraces de aforación de 25 mL y se llenaron hasta la marca con una solución de NaCl 0.1 N; se prosiguió a añadir 0.1 g de *hydrochar* a las soluciones y se agitaron en una incubadora orbital marca INO-650 M a 200 rpm durante un periodo de 48 horas a temperatura ambiente, para posteriormente filtrar con papel filtro Whatman No. 2. El pH final se midió con un potenciómetro Thermo scientific orion star A211 previamente calibrado. Las curvas potenciométricas del adsorbente y del blanco se graficaron en la misma figura (pH final vs volumen de la solución de titulación). La intersección de ambas curvas es el punto de carga cero del adsorbente. La carga superficial fue evaluada a partir de las curvas potenciométricas usando el procedimiento y las ecuaciones descritas por Leyva-Ramos (Leyva-Ramos et al., 2011), y los

resultados de la distribución de carga superficial (carga superficial vs. pH) fueron graficados.

4.4.3 Fisisorción de nitrógeno

La fisisorción de nitrógeno es una metodología de gran importancia para caracterizar materiales porosos y no porosos con el principal objetivo de obtener los parámetros texturales (área superficial, volumen de poro, distribución de tamaño de poros, etc.) de un material. La porosidad se determina a nivel atómico mediante la adsorción de un gas inerte sobre un material, es por ello que la cantidad de gas adsorbido es función de la temperatura, presión del gas, fuerza de interacción entre el gas y el sólido y la cantidad de gas expuesto a la superficie.

Las propiedades superficiales de las muestras se determinaron por medio de fisisorción de nitrógeno líquido usando las ecuaciones de BET y BJH para interpretar los resultados experimentales. Para ello las muestras fueron desgasificadas durante una hora a 300°C. La distribución del tamaño del poro y área específica se obtuvieron a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K a diferentes presiones parciales. La isoterma de adsorción de nitrógeno se determinó utilizando un equipo Nova 2000e, de la marca Quantachrome. Se usó la ecuación de Brunnauer-Emmett-Teller (BET) para obtener el área superficial específica y la ecuación de Barrett-Joyner-Halenda para conocer la distribución de tamaño de poro.

La ecuación de BET en su forma linear se representa como:

$$\frac{q}{q_m} = \frac{b(P/P_s)}{(1-P/P_s)(1-P/P_s)+bP/P_s}$$

Ecuación 6.- Ecuación BET

Donde P_s es la presión de saturación del vapor a la temperatura utilizada en la prueba, q es la cantidad de sustancia adsorbida a cualquier presión dada P , y q_m es la cantidad de sustancia adsorbida cuando se alcanza la cobertura de una capa monomolecular (David O. Cooney, 1998)

La ecuación de Kelvin-Cohan constituye la base del método BJH para el cálculo del tamaño de poro. En este método, la ecuación de Harkin-Jura y la ecuación semiempírica de Halsey se usan para predecir el espesor t de la capa de adsorción formada en la superficie de silica no porosa a una presión relativa dada (Zhang et al., 2006). Para cada paso de desorción se calcula el diámetro promedio de poro, y finalmente el volumen de poro se calcula con la siguiente ecuación:

$$V_{pn} = \frac{r_{pn}^2}{(r_{kn} + \Delta t_n)^2} \cdot \Delta V_n - \frac{r_{pn}^2}{(r_{kn} + \Delta t_n)^2} \cdot \Delta t_n \cdot \sum_{j=1}^{n-1} \frac{r_{pj} - t_j}{r_{pj}} A_{pj}; A_p = \frac{2V_p}{r_p}$$

Ecuación 7.- Volumen de poro.

Donde V_p es el volumen de poro, r el radio del poro, Δt es el cambio en el espesor de la capa en cada paso de desorción y ΔV el volumen desorbido en cada paso. A partir de esta ecuación, se obtiene una gráfica de volumen de poro vs. radio de poro.

4.4.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La caracterización por SEM tiene la finalidad de determinar los cambios morfológicos en el *hydrochar*. No se requirió una preparación previa de las muestras. La microscopía electrónica de barrido (SEM- EDS) se llevó a cabo con la ayuda de un equipo marca JEOL, modelo JSM - 6510-LV. Se empleó una aceleración de 20 kV y una distancia de trabajo de 15 mm.

4.4.5 Espectroscopía infrarroja con transformada de fourier (FT-IR)

El funcionamiento de la espectroscopia infrarroja está basado en la excitación, vibración y rotación de los enlaces entre átomos al ser irradiados con un haz de luz infrarroja. Las diferentes especies absorberán radiación de longitudes de onda específicas, lo cual permite su identificación según a las características de sus enlaces. Este método es diferente de una espectroscopia ordinaria, debido a que esta reduce el tiempo necesario para obtener un espectro en cualquier relación señal – ruido, ya que estos son medidos de manera simultánea. Esta técnica será implementada para poder determinar cualitativamente los grupos funcionales presentes en el *hydrochar*, mediante un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (Mincrolab), en un intervalo de 650 a 3500 cm^{-1} en el modo de transmitancia.

4.5 Caracterización del biolíquido

4.5.1 Cromatografía de gases (GC-MS)

La cromatografía de gases acoplada con espectrometría de masas es un método que tiene como principio la retención selectiva para separar y cuantificar componentes en mezclas complejas, el uso de esta técnica tiene como objetivo cuantificar el furfural presente en la fase líquida. Dicho análisis fue realizado en un cromatografo de gases acoplado a un espectrómetro de masas marca Agilent serie 7890 A.

4.6 Análisis de ciclo de vida

Se realizó un ACV para cuantificar los impactos ambientales causados por la producción de *hydrochar* a partir de nejayote. El ACV fue realizado considerando la metodología ISO 14040 y 14044 y utilizando el software Sigma pro 8.0.

El sistema analizado se enfoca en la producción de *hydrochar* a escala laboratorio. Como unidad funcional se seleccionó 1 g de *hydrochar* producido. La **Figura 10** muestra las etapas que conforman al sistema, las cuales son el módulo de síntesis hidrotermal, módulo de centrifugado y módulo de secado. Se excluyeron de los límites del sistema el transporte de los materiales, distribución, uso y disposición final del producto.

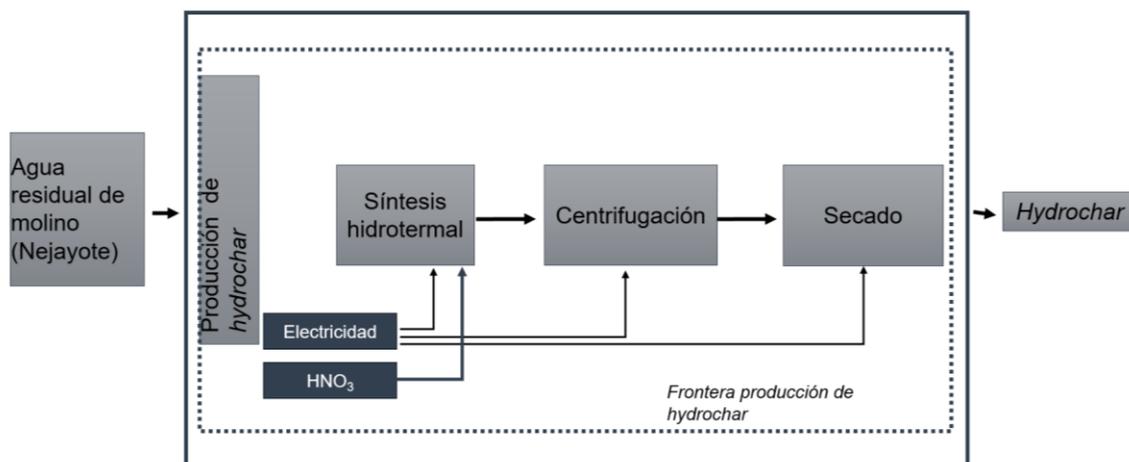


Figura 10.- Esquema general de fronteras del sistema de producción de hidrochar

El procedimiento de asignación de las entradas y salidas al sistema se realizó considerando la masa entrante a todos los procesos, así como las entradas de energía correspondientes a los módulos productivos.

Las categorías de impacto seleccionadas corresponden a las establecidas en el método ReCiPe, 18 categorías de impacto de punto medio. En la **Tabla 10** se detallan las categorías de impacto utilizadas, así como su correspondiente unidad relativa de impacto.

Tabla 10.- Categorías de impacto según el método ReCiPe 2008

4.6.1 Balance energético

El requerimiento de energía en la etapa de síntesis se calculó mediante un

Área de daño según ReCiPe	Categorías de impacto (Midpoint)	Unidad relativa de impacto
Salud humana	Agotamiento del ozono	kg CFC-11 eq. Clorofluorocarbono 11 equivalente
	Toxicidad humana	kg 1,4-DB eq. 1,4 Diclorobenceno equivalente
	Radiación ionizante	kg U-235 eq. Uranio 235 equivalente
	Formación de oxidantes fotoquímicos	kg NMV OC. Compuestos orgánicos volátiles diferentes al metano equivalentes
	Formación de partículas	kg PM10 eq. Partículas micrométricas menores a 10 equivalentes
Salud humana y ecosistemas	Cambio climático	kg CO ₂ eq. Dióxido de carbono equivalente
	Ecotoxicidad terrestre	kg 1,4-DB eq. 1,4 Diclorobenceno equivalente
	Acidificación terrestre	kg SO ₂ eq. Dióxido de azufre equivalente
Ecosistemas	Ocupación de tierra agrícola	m ² /a. Metros cuadrados por año
	Ocupación de tierra urbana	m ² /a. Metros cuadrados por año
	Transformación de tierra natural	m ² . Metros cuadrados
	Ecotoxicidad marina	kg 1,4-DB eq. 1,4 Diclorobenceno equivalente
	Eutrofización de agua fresca	kg P eq. Fósforo equivalente
Recursos naturales	Ecotoxicidad de agua fresca	kg 1,4-DB eq. 1,4 Diclorobenceno equivalente
	Agotamiento de combustibles fósiles	kg oil eq. Petróleo equivalente
	Agotamiento de minerales	kg Fe eq. Hierro equivalente
	Eutrofización marina	kg N eq. Nitrógeno equivalente
	Agotamiento de agua	m ³ . Metros cúbicos

balance energético, cuyos detalles se presentan en la sección B1 del material complementario. El consumo energético por centrifugación se calculó mediante la ecuación de energía cinética rotacional presentada en la sección B2. La energía requerida para el secado se obtuvo calculando la energía térmica

requerida para eliminar el solvente por unidad de masa de *hydrochar*; los parámetros utilizados se especifican en la sección B3.

4.6.2 Emisiones a la atmósfera

Durante la etapa de secado de los escenarios de estudio, se liberan a la atmósfera furfural y agua. Se realizó un análisis de cromatografía (sección 4.5.1) para estimar la masa de las emisiones de furfural. La diferencia de peso estuvo relacionada con la emisión del solvente del agua.

4.7 Análisis estadístico y optimización

Para realizar el análisis estadístico del proceso de producción de *hydrochar*, se utilizó un diseño central compuesto. Dos respuestas (rendimiento y consumo energético) se optimizaron simultáneamente a partir de los factores presentados en la **Tabla 8**. En particular, la función optimizada fue la obtenida para la deseabilidad total, de donde se buscó maximizar el rendimiento y minimizar el consumo energético simultáneamente. El análisis estadístico se realizó en el software Design expert (versión 7.0.0, Stat-Ease, Inc, USA).

Para la obtención de las variables de salida se realizaron los cálculos como es descrito en los apartados 4.4.1 y 4.6.1.

4.8 Activación química de *hydrochar*

Las muestras de *hydrochar* seco se mezclaron con KOH a una relación de 2 partes de KOH por una parte de *hydrochar* a 60° c durante 6 horas. La mezcla de *hydrochar* y activante se colocó en una nave de cerámica en un horno tubular horizontal. La mezcla se calentó a una velocidad de 5 °C/min, hasta 600 °C y se mantuvo a la misma temperatura durante 1 hora. Durante las etapas de calentamiento, activación y enfriamiento, se mantuvo un flujo constante de gas nitrógeno dentro del horno tubular horizontal. Después de la activación, las muestras se lavaron con HCl 0.1 M y agua desionizada, hasta que el valor de pH del filtrado fue 7.

4.8.1 Pruebas de adsorción de Rodamina B

Se realizó primero una curva de calibración del colorante en un espectrofotómetro UV-Vis a 554 nm. La curva de calibración fue realizada a concentraciones entre 0 y 10 mg/L. Se realizó este procedimiento previo para determinar la concentración al equilibrio (C_e) de las pruebas de adsorción para las diferentes concentraciones iniciales.

Las pruebas de adsorción se realizaron en tubos Falcon colocados en una incubadora INO-650M a 30°C y 150 rpm durante un tiempo de 16 horas. Cada tubo contenía 4.0 mg de adsorbente (*hydrochar* activado) y 10 mL de volumen de muestra a diferente concentración inicial (C_o) de rodamina B (RB), la cual fue aumentada de 10 a 40 mg/L. El pH inicial de las muestras no se ajustó durante las pruebas. La concentración final del colorante se determinó mediante

espectrofotometría, realizando diluciones cuando fue necesario. La capacidad de adsorción del *hydrochar* activado en el equilibrio se cuantificó con la ecuación:

$$q_e = \frac{V}{m} (C_0 - C_e)$$

Ecuación 8.- Capacidad de adsorción

En donde:

$$q_e = \text{capacidad de adsorción, } \left(\frac{mg}{L}\right)$$

$$V = \text{Volumen de solución, (L)}$$

$$C_0 \text{ y } C_e = \text{concentración inicial y en el equilibrio, } \left(\frac{mg}{L}\right)$$

$$m = \text{masa, (g)}$$

Para describir la adsorción de la RB se probaron las isotermas de Langmuir y Freundlich. La isoterma de Langmuir se basa en la suposición de que la adsorción tiene lugar en sitios homogéneos específicos dentro de la superficie adsorbente y cuando una molécula de adsorbato ocupa un sitio, no existe una adsorción adicional en este (véase ecuación 9)

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e}$$

Ecuación 9.- Ecuación de modelo de Langmuir

En donde:

$$q_e = \text{capacidad de adsorción, } \left(\frac{mg}{L}\right)$$

$$q_{max} = \text{Capacidad máxima de adsorción, } \left(\frac{mg}{g}\right)$$

$$b = \text{Energía libre de la adsorción, } \left(\frac{L}{mg}\right)$$

El modelo de Freundlich es una ecuación empírica en la cual se supone que hay una distribución energética heterogénea de los sitios activos donde pueden ocurrir la adsorción, sugiriendo la existencia de interacciones entre especies adsorbidas (véase ecuación 10).

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

Ecuación 10.- Ecuación modelo de Freundlich

En donde:

$$K_F \text{ y } n = \text{constantes de Freundlich, } \left(\frac{mg}{L}\right) \left(\frac{L}{mg}\right)^{1/n}$$

Los parámetros de los modelos fueron obtenidos usando una regresión no lineal en el software Excel®, y el valor de R² fue calculado con los datos experimentales y los datos predichos para encontrar cuál modelo de isoterma representaba mejor el equilibrio de adsorción.

4.9 Disposición de residuos

Los residuos generados en los laboratorios tanto para las pruebas de adsorción de colorante, como el lavado y activación del *hydrochar* fue llevada a cabo de acuerdo al procedimiento interno del sistema de gestión de la calidad de la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL (**Tabla 11**).

Tabla 11.- Contenedores disponibles para la disposición de residuos peligrosos.

Tipo	Contenedor
Soluciones salinas de pH 6-8, sales, ácidos y bases orgánicas	A
Sólidos inorgánicos, sales inorgánicas	B
Tóxicos e inflamables, aminas, solventes orgánicos halogenados	C
Tóxicos e inflamables, aminas, solventes orgánicos no halogenados	D
Muy tóxico, cancerígeno, orgánico e inorgánico	E
Reciclo de sales de metales preciosos	F
Colector de colorantes y lugol	-

CAPÍTULO 5

RESULTADOS

5.1 Caracterización del precursor

5.1.1 Determinación de celulosa, hemicelulosa y lignina

La pasta de nejayote obtenida en el laboratorio es una masa húmeda de color amarillo/café con un olor intenso a maíz y pH de 12. La composición de hemicelulosa, celulosa y lignina se encuentra en la **Tabla 12**. Los valores obtenidos son similares a los reportados por otros investigadores (**Tabla 2**).

Tabla 12.- Composición de la pasta seca de nejayote

Composición (base seca)	%
Hemicelulosa	50.71
Celulosa	9.14
Lignina	7.68

De acuerdo a los resultados mostrados en la **Tabla 12**, se puede observar que el contenido de hemicelulosa es mayor a 35%. En la literatura se reporta que la hemicelulosa es quien favorece mayormente la formación de la fase sólida en los procesos hidrotermales, en comparación con la celulosa y la lignina, por lo que se espera que se obtengan altos rendimientos de *hydrochar*. El nejayote contiene un 9.14% de celulosa, la cual se ha reportado como el componente menos reactivo en el proceso de HTC debido a que se descompone a altas temperaturas. Por otra parte, el contenido de lignina fue 7.68%; este biopolímero tiene una estructura polifenólica estable que le permite resistir más tiempo las

reacciones de degradación que suceden durante el proceso hidrotermal y es responsable de la formación de *hydrochar* primario. El porcentaje restante (32.47 %) corresponde a la fibra cruda y otros componentes que contiene el nejayote, los cuales no han sido reportados como significativos en la síntesis del *hydrochar*.

5.1.2 Resultados de la determinación de sólidos totales

Como se explica en el apartado 4.1 la biomasa utilizada en el presente proyecto fue obtenida a nivel laboratorio. Fueron necesarios 3 lotes de nejayote para producir todos los puntos establecidos en la matriz de diseño, a cada uno de estos lotes se le determinó la cantidad de sólidos totales. Los resultados promedio se muestran en la **Tabla 13**:

Tabla 13.- Determinación de sólidos totales

Sólidos Totales (g/L)	Desviación estándar
18.14	2.79

La diferencia en la medición de sólidos totales entre los diferentes lotes depende principalmente de la materia prima utilizada, debido a que el maíz, al no ser un reactivo químico estandarizado, puede tener variaciones en su composición.

5.2 Rendimiento de *hydrochar*

En cada tratamiento se pesó la masa inicial de nejayote y la masa final de *hydrochar* obtenida, para determinar el rendimiento de la síntesis hidrotermal del *hydrochar* utilizando la **ecuación 11**. Los resultados se presentan en la **Tabla 14**.

$$\%Rendimiento = \frac{G_{hydrochar\ obtenido}}{G_{masa\ inicial\ del\ precursor}} \times 100$$

Ecuación 11.- Rendimiento de *hydrochar*

Tabla 14.- Rendimientos obtenidos a partir de la síntesis hidrotermal del nejayote.

Muestra	Temperatura	Tiempo	pH	Rendimiento
1,1	180	18	2	35.05
2,1	180	18	12	34.70
3,1	180	12	12	30.53
4,1	180	12	2	29.57
5,1	240	18	2	35.77
6,1	240	18	12	14.41
7,1	240	12	2	33.63
8,1	240	12	12	16.29
1,2	180	18	2	29.62
2,2	180	18	12	30.95
3,2	180	12	12	30.14
4,2	180	12	2	30.11
5,2	240	18	2	32.94
6,2	240	18	12	17.53
7,2	240	12	2	32.21
8,2	240	12	12	17.06
9,1	210	15	7	23.38
10,1	210	15	7	22.56
11,1	210	15	7	22.50
12,1	210	15	7	22.17
13,1	210	15	12	21.74
14,1	210	15	2	36.56
15,1	240	15	7	15.8
16,1	180	15	7	28.38
17,1	210	12	7	27.79
18,1	210	18	7	25.18

5.3 Cromatografía de gases con espectrometría de masas (GC-MS)

Para cuantificar las emisiones a la atmósfera a incluir en el análisis de ciclo de vida, se determinó por GC-MS el contenido de furfural (como contaminante atmosférico modelo) presente en la fase líquida obtenida durante la síntesis

hidrotermal. En la **Figura 15** se muestra como referencia el cromatograma y el reporte de las áreas bajo la curva generados para uno de los puntos de síntesis (el *hydrochar* a condiciones óptimas), y los resultados de este y los demás puntos del diseño se incluyeron en el cálculo del *single score* (**véase apartado B4**), a excepción de los últimos 6 puntos axiales, donde el contenido de furfural fue calculado a partir del modelo matemático obtenido a partir de la superficie de respuesta de contenido de furfural (Ec. 12). Los resultados obtenidos para cada punto del diseño experimental se encuentran en la **Tabla 15**.

$$\begin{aligned} \text{Furfural} = & 20.19941 - 0.16399 * \text{Temperatura} - 0.34618 * \text{pH} + 1.42770 \times 10^{-3} \\ & * \text{Temperatura} * \text{pH} + 3.43094 \times 10^{-4} * \text{Temperatura}^2 \end{aligned}$$

Ecuación 12.- *Modelo matemático de concentración de furfural, obtenido a partir de los datos del diseño de experimentos*

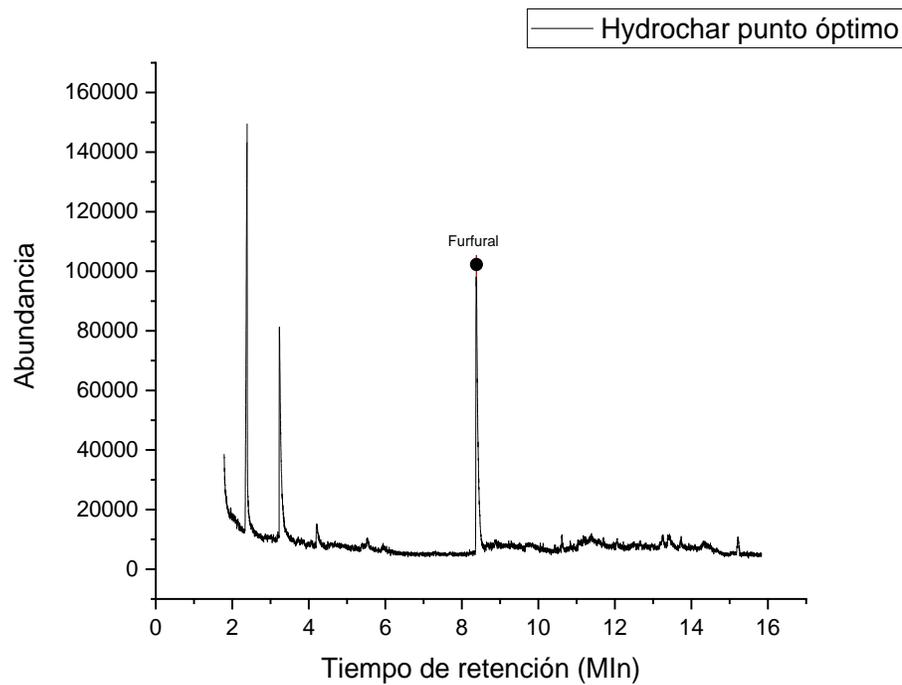


Figura 11.- Cromatograma de punto óptimo de hydrochar

En la **Tabla 16** se lista la información relacionada con dicho cromatograma. Se observa que entre los compuestos identificados se encuentran furanos, los cuales son responsables por el fuerte olor presentado por la muestra.

Tabla 15.- Contenido de furfural a partir de cuantificación por cromatografía.

Temperatura (°C)	Tiempo (h)	pH	Contenido de Furfural (g/L)
180	18	2	1.64
180	18	12	0.728
180	12	12	0.745
180	12	2	1.94
240	18	2	0.567
240	18	12	0.563
240	12	2	0.563
240	12	12	0.563
180	18	2	1.49
180	18	12	0.707
180	12	12	0.733
180	12	2	1.42
240	18	2	0.700
240	18	12	0.563
240	12	2	0.563
240	12	12	0.563
210	15	7	0.563
210	15	7	0.578
210	15	7	0.563
210	15	7	0.569
210	15	12	20.2
210	15	2	20.2
240	15	7	20.2
180	15	7	20.2
210	12	7	20.2
210	18	7	20.2

Tabla 16.-Compuestos volátiles identificados a partir del cromatograma y espectros de masas.

Compuesto	Tiempo de retención	Área
Ácido acético	2.3861	35.412
2-propano, 1-hidroxi	3.2321	25.6073
3-Furaldareido	8.3749	8.0556
Furfural	8.3616	30.9251

5.4 Análisis de ciclo de vida

Los datos resultantes del análisis de ciclo de vida se muestran en la **Figura 12**, donde se puede hacer una comparación entre los *hydrochar* producidos a diferentes condiciones de operación. Para facilidad de lectura y análisis de los resultados, en la **Tabla 17** se resume la nomenclatura utilizada para las condiciones del diseño experimental analizado en el proceso de análisis de ciclo de vida y el valor de *single score* obtenido. Lo primero que se puede destacar es que a simple vista no existe una diferencia significativa en el impacto ambiental generado a las diferentes condiciones de operación. Esto se analizará detalladamente más adelante. Por otra parte, también puede observarse que en todos los casos estudiados, la mayor contribución al impacto ambiental es el indicador de agotamiento de recursos fósiles, seguido por afectaciones a la salud humana derivadas del cambio climático y por último la formación de material particulado. Estos resultados coinciden con los presentados por Loya y colaboradores (2019) para la producción de carbón activado a partir de pericarpio de maíz.

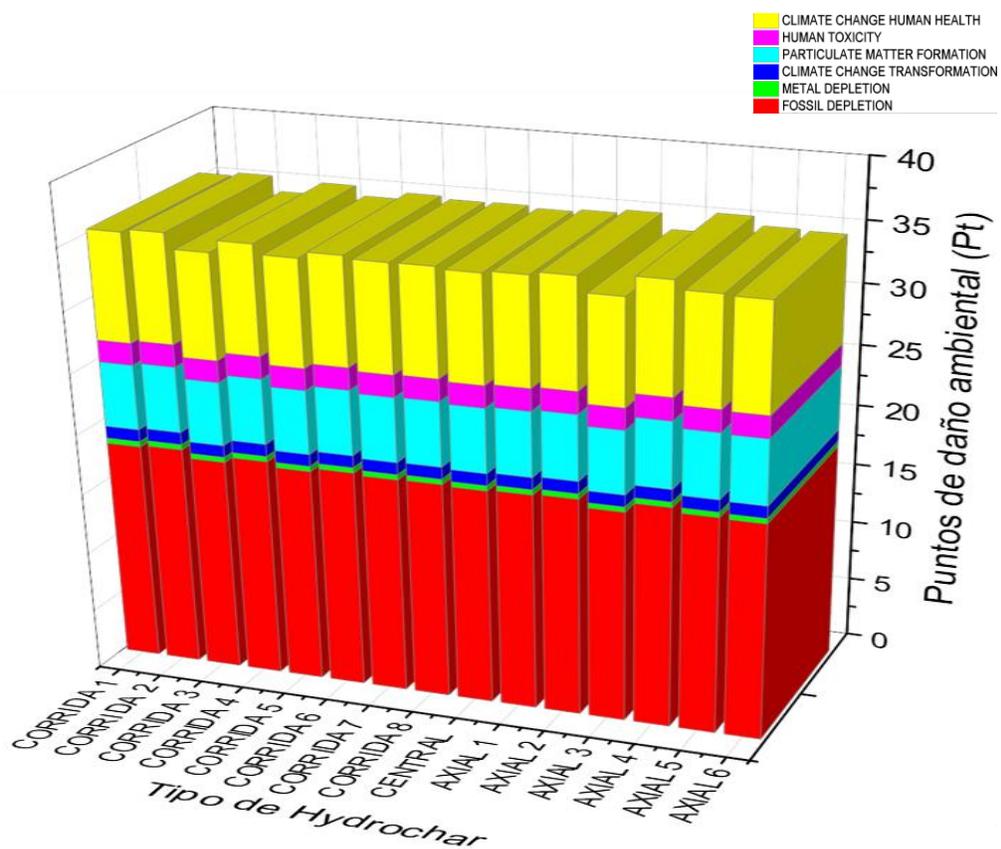


Figura 12.- Contribución del impacto ambiental de las diferentes categorías del impacto en términos del *single score*

Tabla 17.-Valores de *single score* para diferentes corridas experimentales

Nomenclatura	Temperatura (°C)	pH	Tiempo (h)	Single score
Corrida 1	180	2	18	35.62
Corrida 2	180	12	18	35.86
Corrida 3	180	12	12	34.62
Corrida 4	180	2	12	35.61
Corrida 5	240	2	18	34.82
Corrida 6	240	12	18	35.35
Corrida 7	240	2	12	35.12
Corrida 8	240	12	12	35.15
Central	210	7	15	34.97
Axial 1	210	12	15	35.16
Axial 2	210	2	15	35.43
Axial 3	240	7	15	34.20
Axial 4	180	7	15	35.77
Axial 5	210	7	12	35.07
Axial 6	210	7	18	34.97

A partir de la **Tabla 17** se puede concluir que el consumo energético tiene la mayor contribución sobre los impactos ambientales. La diferencia entre el consumo de energía para producir un *hydrochar* a 180 y 240°C aumenta el nivel de daño ocasionado. Además, la contribución del consumo energético relacionado con la centrifugación es menor a la contribución de la energía utilizada para llevar a cabo el proceso de secado.

Tabla 18.- Consumo energético obtenido por módulo. (CH: consumo de horno; CC: Consumo de centrifuga, CS: consumo del horno de secado)

Corrida	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	pH	CH(kW h)	CC ×10 ⁹ (kW h)	CS(kW h)
1,1	180	18	2	0.37	6.45	4.26 × 10 ⁻⁵
2,1	180	18	12	0.37	6.41	5.29 × 10 ⁻⁵
3,1	180	12	12	0.37	6.72	2.08 × 10 ⁻⁵
4,1	180	12	2	0.37	6.73	4.17 × 10 ⁻⁵
5,1	240	18	2	0.37	6.56	1.76 × 10 ⁻⁵
6,1	240	18	12	0.37	6.52	1.43 × 10 ⁻⁷
7,1	240	12	2	0.37	6.52	1.05 × 10 ⁻⁷
8,1	240	12	12	0.37	6.49	1.23 × 10 ⁻⁷
1,2	180	18	2	0.37	6.64	1.94 × 10 ⁻⁷
2,2	180	18	12	0.37	6.41	1.74 × 10 ⁻⁷
3,2	180	12	12	0.37	6.58	1.64 × 10 ⁻⁷
4,2	180	12	2	0.37	6.70	1.75 × 10 ⁻⁷
5,2	240	18	2	0.37	6.54	9.76 × 10 ⁻⁸
6,2	240	18	12	0.37	6.51	1.22 × 10 ⁻⁷
7,2	240	12	2	0.37	6.75	4.65 × 10 ⁻⁸
8,2	240	12	12	0.37	6.77	9.63 × 10 ⁻⁸
9,1	210	15	7	0.37	6.62	7.14 × 10 ⁻⁸
10,1	210	15	7	0.37	7.00	1.33 × 10 ⁻⁷
11,1	210	15	7	0.37	6.15	9.84 × 10 ⁻⁸
12,1	210	15	7	0.37	6.68	1.16 × 10 ⁻⁷
13,1	210	15	12	0.37	6.73	1.20 × 10 ⁻⁷
14,1	210	15	2	0.37	6.65	1.29 × 10 ⁻⁷
15,1	240	15	7	0.37	6.66	1.99 × 10 ⁻⁸
16,1	180	15	7	0.37	6.76	1.85 × 10 ⁻⁷
17,1	210	12	7	0.37	6.78	1.23 × 10 ⁻⁷
18,1	210	18	7	0.37	6.75	1.61 × 10 ⁻⁷

El uso de ácido nítrico y la cantidad de agua y furfural emitidos al ambiente causa un aumento en el daño ambiental de los *hydrochar* (**Tabla 19**), ya que el *single score* disminuye cuando disminuyen las emisiones de agua y furfural. Esto es debido a la adición de los impactos relacionados con la obtención de ácido nítrico y la electricidad necesaria para la síntesis hidrotermal.

Tabla 19.- Contenido de furfural y ácido nítrico por unidad funcional

Corrida	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	pH	Furfural (g/L)	Cantidad HNO ₃ (mL)
1,1	180	18	2	1.63799	0.225
2,1	180	18	12	0.72804	0
3,1	180	12	12	0.74469	0
4,1	180	12	2	1.93545	0.225
5,1	240	18	2	0.56675	0.225
6,1	240	18	12	0.56307	0
7,1	240	12	2	0.56259	0.225
8,1	240	12	12	0.56256	0
1,2	180	18	2	1.48963	0.2075
2,2	180	18	12	0.70661	0
3,2	180	12	12	0.7326	0
4,2	180	12	2	1.4169	0.2075
5,2	240	18	2	0.70024	0.2075
6,2	240	18	12	0.56266	0
7,2	240	12	2	0.56278	0.2075
8,2	240	12	12	0.56281	0
9,1	210	15	7	0.56261	0.036
10,1	210	15	7	0.5782	0.036
11,1	210	15	7	0.56309	0.036
12,1	210	15	7	0.56912	0.036
13,1	210	15	12	0.3355994	0
14,1	210	15	2	0.7992294	0.3
15,1	240	15	7	0.5793004	0.0375
16,1	180	15	7	1.1730976	0.0375
17,1	210	12	7	0.5674144	0.0375
18,1	210	18	7	0.5674144	0.0375

5.5 Análisis estadístico y optimización de la producción de *hydrochar*

Una vez que se obtuvieron las respuestas para cada uno de los puntos del diseño experimental, se obtuvo el análisis de varianza y modelos matemáticos que fueran capaces de representar dichas respuestas (véase **tabla 21**); las ecuaciones obtenidas se muestran en las Ec. 13, 14 y 15 para el rendimiento, consumo energético y el indicador de daño ambiental (*single score*), respectivamente. Los modelos obtenidos se utilizaron para construir superficies

de respuesta y contorno para la respuesta de rendimiento y consumo energético. Se utilizó un tiempo de residencia de 15 horas ya que de acuerdo con el análisis de varianza, este factor no afecta significativamente la respuesta.

Tabla 20.- Respuestas obtenidas a partir del diseño experimental.

Temperatura (°C)	Tiempo (h)	pH	Rendimiento (%R)	Consumo energético $\times 10^{-1}$ (kW h)	Puntuación de daño ambiental <i>single score</i> (Pt)
180	18	2	35.1	3.67	35.6
180	18	12	34.7	3.67	35.9
180	12	12	30.5	3.66	34.6
180	12	2	29.6	3.67	35.6
240	18	2	35.8	3.67	34.8
240	18	12	14.4	3.67	35.3
240	12	2	33.6	3.67	35.1
240	12	12	16.3	3.67	35.2
180	18	2	29.6	3.66	35.6
180	18	12	31.0	3.66	35.9
180	12	12	30.1	3.66	34.6
180	12	2	30.1	3.66	35.6
240	18	2	32.9	3.67	34.8
240	18	12	17.5	3.67	35.3
240	12	2	32.9	3.67	35.1
240	12	12	17.5	3.67	35.2
210	15	7	23.4	3.67	35.0
210	15	7	22.6	3.67	35.0
210	15	7	22.5	3.67	35.0
210	15	7	22.2	3.67	35.0
210	15	12	21.7	3.67	35.2
210	15	2	36.6	3.67	35.4
240	15	7	15.8	3.67	34.2
180	15	7	28.4	3.67	35.8
210	12	7	27.8	3.67	35.1
210	18	7	35.2	3.67	35.0

Tabla 21.- Valores de R² y desviación estándar para las respuestas analizadas.

Respuesta	R²	R² Adj.	R² predicha	Desviación estándar
Rendimiento	0.9057	0.8848	0.8023	2.36
Consumo eléctrico	0.9968	0.9963	0.9939	2.276x10 ⁻⁵
Single score	0.7526	0.6371	0.5257	0.26

$$\text{Rendimiento} = 19.92328 + 0.090311 * \text{Temperatura} + 2.74436 * \text{pH} - 0.029675 \\ * \text{temperatura} * \text{pH} + 0.18392 * \text{pH}^2$$

Ecuación 13.- Modelo matemático del rendimiento

$$\text{Electricidad Total} = 0.36402 + 1.4x10^{-5} * \text{Temperatura}$$

Ecuación 14.- Modelo matemático del consumo eléctrico

$$\text{Single score} = 37.84592 - 8.3670x10^{-3} * \text{Temperatura} - 0.36822 * \text{tiempo} \\ - 1.09910 * \text{pH} + 4.59389x10^{-4} * \text{Temperatura} * \text{Tiempo} \\ + 4.17350x10^{-3} * \text{Temperatura} * \text{pH} + 0.057545 * \text{Tiempo} * \text{pH} \\ - 2.05583x10^{-4} * \text{Temperatura} * \text{Tiempo} * \text{pH}$$

Ecuación 15.- Modelo matemático del *single score*

Los resultados del ANOVA de cada una de las respuestas se muestran en la **Tablas 21 a 24**, donde únicamente se presentan los términos que son significativos para cada modelo y aquellos necesarios para cumplir con el principio de jerarquía del modelo.

Tabla 22.- ANOVA del rendimiento (%)

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F₀	p-value
Modelo	962.12	4	240.53	43.24	<0.001
A –					
Temperatura	223.34	1	223.34	40.15	<0.001
C - pH	374.77	1	374.77	67.37	<0.001
AC	317.02	1	317.02	56.99	<0.001
C ²	46.98	1	46.98	8.45	0.0094
Residual	100.13	18	5.56		
Ajuste	100.04	16	6.25		
Error	0.088	2	0.044		
Total	1155.79	25			

Tabla 23.- ANOVA de consumo eléctrico

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F₀	p-value
Modelo	3.070x10 ⁻⁶	3	3.069x10 ⁻⁶	6088.04	<0.0001
Temperatura	3.069x10 ⁻⁶	1	3.069x10 ⁻⁶	6088.04	<0.0001
Residual	1.059x10 ⁻⁸	21	5.041x10 ⁻¹⁰		
Ajuste	1.059x10 ⁻⁸	19	5.572x10 ⁻¹⁰		
Error	2.667x10 ⁻¹⁶	2	1.333x10 ⁻¹⁶		
Total	3.081x10 ⁻⁶	25			

Tabla 24.- ANOVA de puntuación única de daño ambiental (*single score*)

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F ₀	p-value
Modelo	3.01	7	0.43	6.52	0.0012
A- Temperatura	0.94	1	0.94	14.28	0.0018
B-Tiempo	0.27	1	0.27	4.12	0.0606
C-pH	0.023	1	0.023	0.34	0.5680
AB	0.47	1	0.47	7.07	0.0178
AC	0.43	1	0.43	6.47	0.0224
BC	0.74	1	0.74	11.26	0.0043
ABC	0.14	1	0.14	2.07	0.1704
Residual	0.99	15	0.066		
Ajuste	0.99	13	0.076		
Error	0	2	0		
Total	4.25	25			

De acuerdo a los resultados presentados en la **Tabla 22**, las variables que tienen un efecto significativo en el rendimiento son la temperatura, el pH, la interacción doble entre la temperatura y el pH y el término cuadrático de pH (C²) (Ec. 13). Para el consumo energético el factor con mayor significancia fue la temperatura (A).

El ANOVA (**Tabla 25**) para el indicador de daño ambiental muestra que los factores individuales más significativos son la temperatura (A) y el tiempo de residencia (B); la interacción doble más significativa es entre el tiempo y el pH (BC) y la interacción triple entre los tres factores estudiados también es significativa. Además, el modelo no presenta términos cuadráticos significativos por lo que no hay curvatura en la superficie de respuesta (Ec.15).

Según el análisis de varianza realizado, el rendimiento promedio obtenido es de 31.4971% con una desviación estándar igual a 2.36 y un ajuste de modelo de R^2 igual a 0.9057. Este valor de rendimiento es comparable al reportado en la literatura por otros investigadores (**Tabla 4**). Para el caso del consumo energético se obtiene un promedio de 3.66×10^{-1} con una desviación estándar de 2.276×10^{-5} y un ajuste del modelo de $R^2 = 0.9968$. El indicador de daño ambiental single score tiene una desviación estándar de 0.27 y un ajuste del modelo $R^2 = 0.7045$.

Las superficie de respuesta y de contorno del rendimiento (**Figura 13 y 14**) muestran que para alcanzar el mayor rendimiento en la región experimental estudiada es necesario llevar a cabo la producción de *hydrochar* en el nivel alto de temperatura estudiado (240 °C) y un pH ácido. Esto concuerda con lo anteriormente reportado en la literatura, debido a que a pH bajo los iones hidronio toman la función de catalizador, lo que provoca que a mayor temperatura se favorezcan las reacciones de deshidratación y degradación de la hemicelulosa y celulosa presente en el nejayote (véase porcentajes en la **Tabla 12**), lo cual al mezclarse con un tiempo de residencia largo conlleva a la producción de carbón secundario y a un mayor rendimiento final del *hydrochar* (Axelsson et al., 2012).

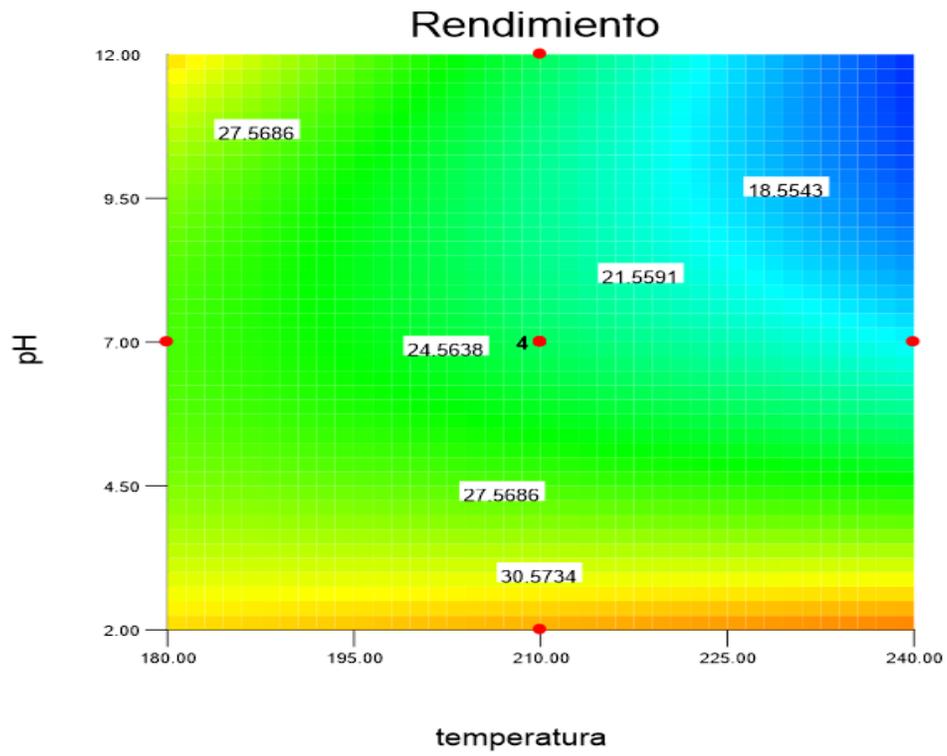


Figura 13.- Superficie de contorno de rendimiento a un tiempo de residencia de 15 horas.

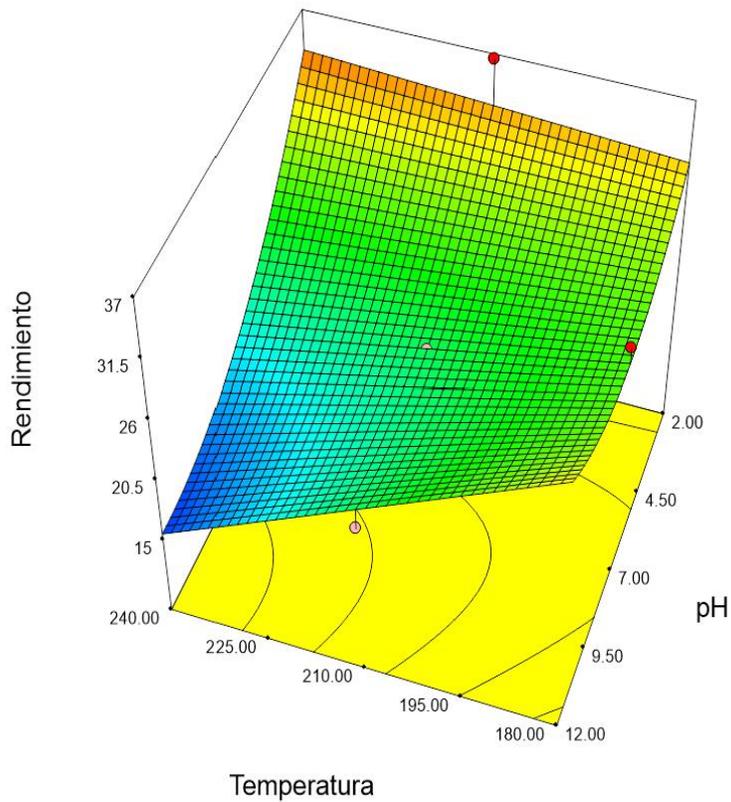


Figura 14.- Superficie de respuesta de rendimiento a un tiempo de residencia de 15 horas

De acuerdo a la gráfica de contorno y superficie de respuesta obtenidas para el consumo energético (**Figura 15 y 16**), el consumo energético más bajo se obtiene a temperaturas bajas (180°C), y los tiempos de residencia no alteran significativamente el consumo realizado durante el proceso. Esto es debido a que los mayores consumos de energía se presentan en el módulo de síntesis hidrotermal y al tomar las temperaturas máximas del diseño experimental (240°C) se conduce a un incremento de consumo de energía.

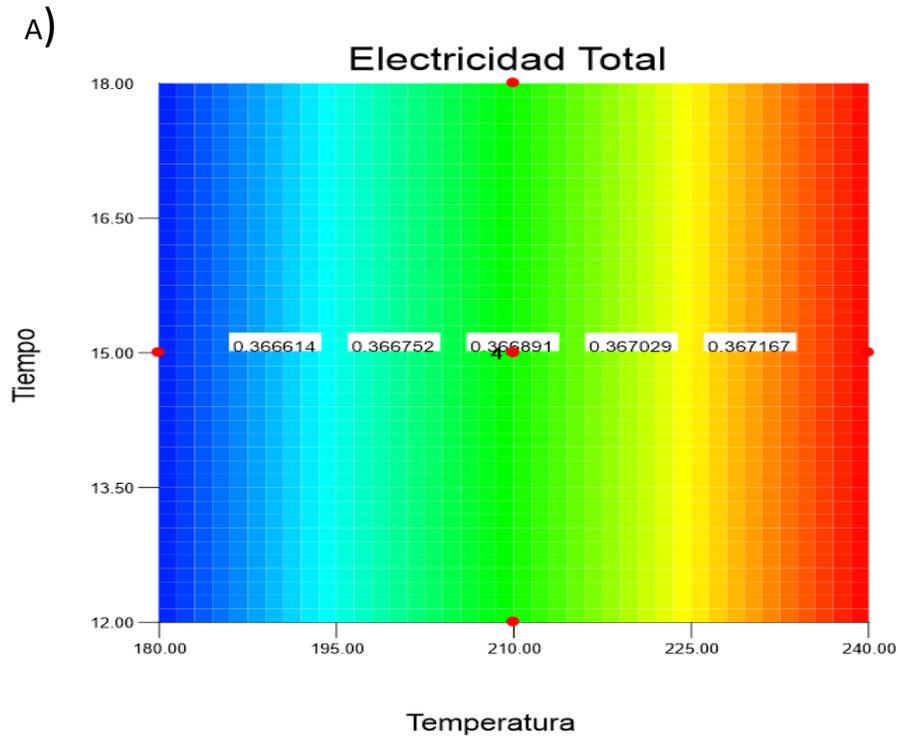


Figura 16.- A) Superficie de contorno para el consumo eléctrico

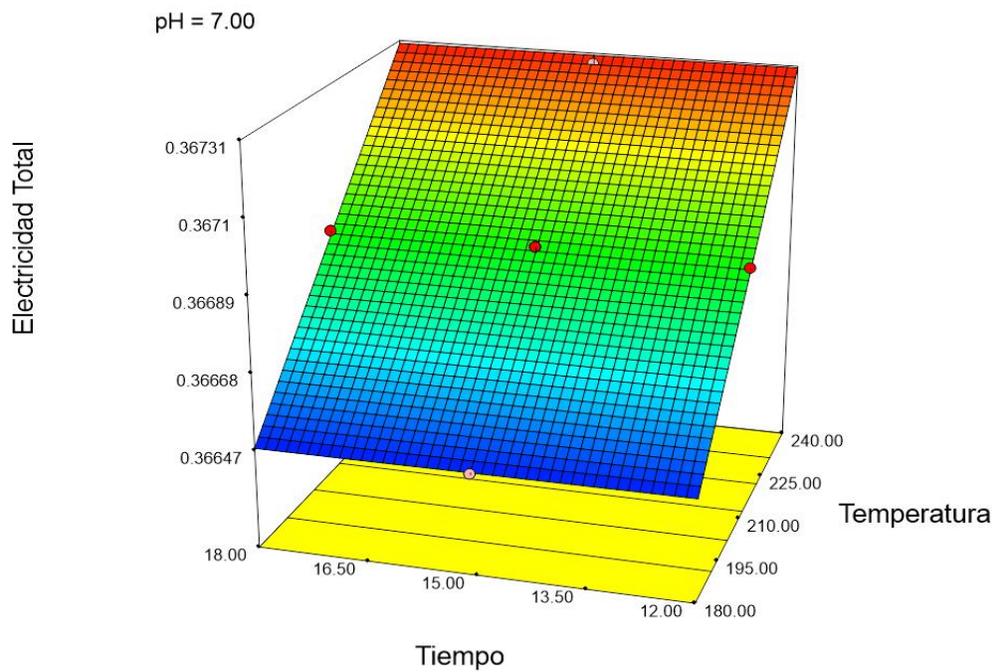


Figura 15.- B) Superficie de respuesta para el consumo eléctrico

En cuanto al indicador de daño ambiental *single score* (**Figura 17 y 18**) el menor impacto se produjo a temperaturas bajas (180°C), esto se debe a que los impactos por unidad funcional se normalizaron en función del rendimiento obtenido para cada tratamiento. Esto significa que cuando el rendimiento aumenta a condiciones de temperatura alta, se eficientiza el consumo energético comparado contra aquellos tratamientos en los cuales se obtuvo un rendimiento más bajo. Este comportamiento coincide con lo presentado por Loya y colaboradores (2019) para la carbonización convencional del pericarpio de maíz. Por otra parte, en las superficies de respuesta mostradas en las **figura 17 y 18** se puede observar que el comportamiento del *single score* cambia con respecto al tiempo usado ya que a tiempos de residencia menores (12 horas) el menor valor de *single score* se encuentra a los 180°C y pH 12, sin embargo, al aumentar el tiempos de residencia a 18 horas el *single score* a pH alcalino y temperatura baja aumenta.

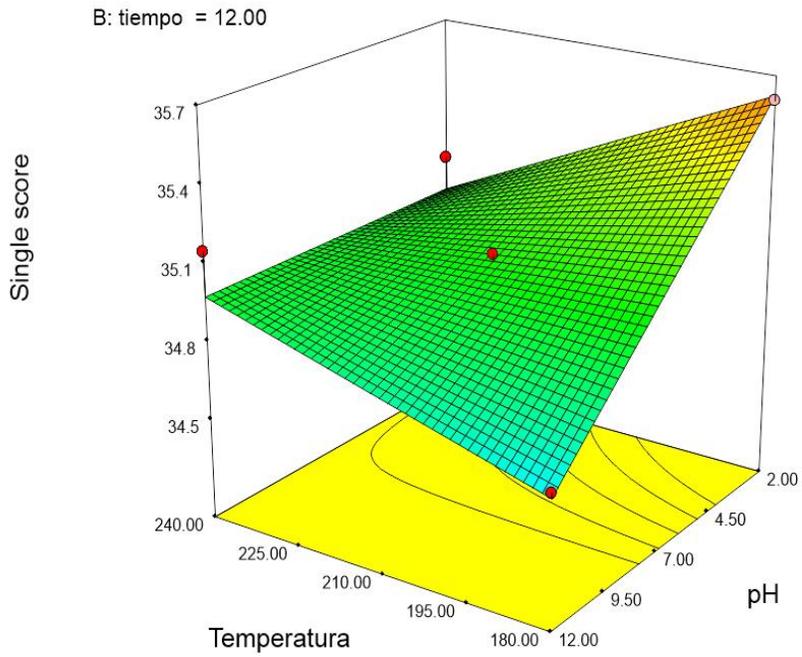


Figura 17.- Superficie de respuesta del indicador *single score* a un tiempo de residencia de 12 horas

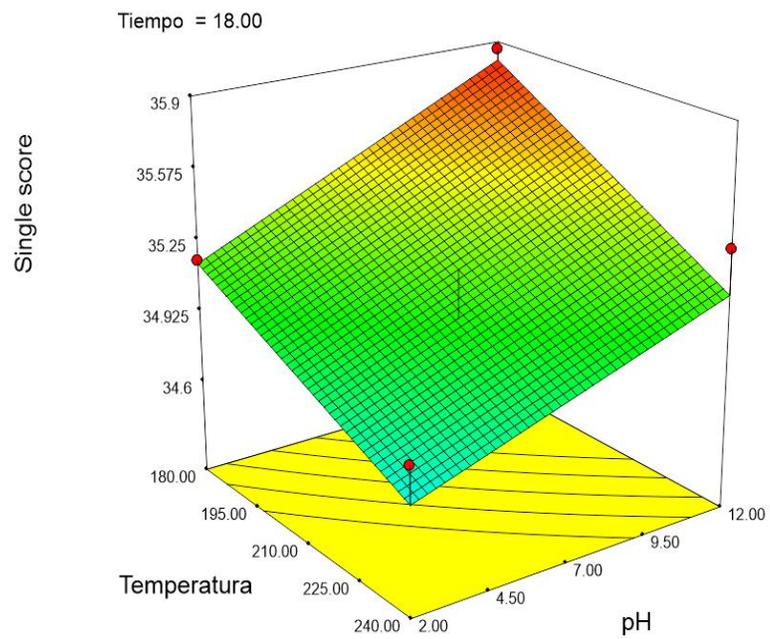


Figura 18.- Superficie de respuesta del indicador *single score* a un tiempo de residencia de 18 horas

Como se mencionó anteriormente, la respuesta del indicador de daño ambiental “single score” tiene un R^2 de 0.7045, R^2_{adj} de 0.5667 y R^2_{pred} de 0.4292. Si bien las interpretaciones de las variables significativas son independientes del valor del coeficiente de correlación, los valores de R^2 menores a 0.7 son problemáticos cuando se necesita obtener predicciones precisas. Debido a esto, las únicas respuestas consideradas para la optimización simultánea del proceso fueron el rendimiento y el consumo energético. En la **figura 19** se pueden observar la superficie de respuesta y contorno de la función de deseabilidad utilizada para obtener el punto que maximizaba el rendimiento mientras minimizaba el consumo energético.

El punto máximo de la gráfica (0.944) se presenta a 180°C, 12 horas y sin usar insumos para la disminución de pH (pH alcalino 12). A estas condiciones las respuestas predichas para rendimiento y consumo energético fueron 31.50 % y 3.66×10^{-1} kW h respectivamente. Se validó la capacidad de predicción del modelo preparando *hydrochar* a las condiciones óptimas obtenidas y los valores de rendimiento (30.53 %) y consumo energético (3.66×10^{-1} kW h) caen dentro del intervalo de predicción de las respuestas.

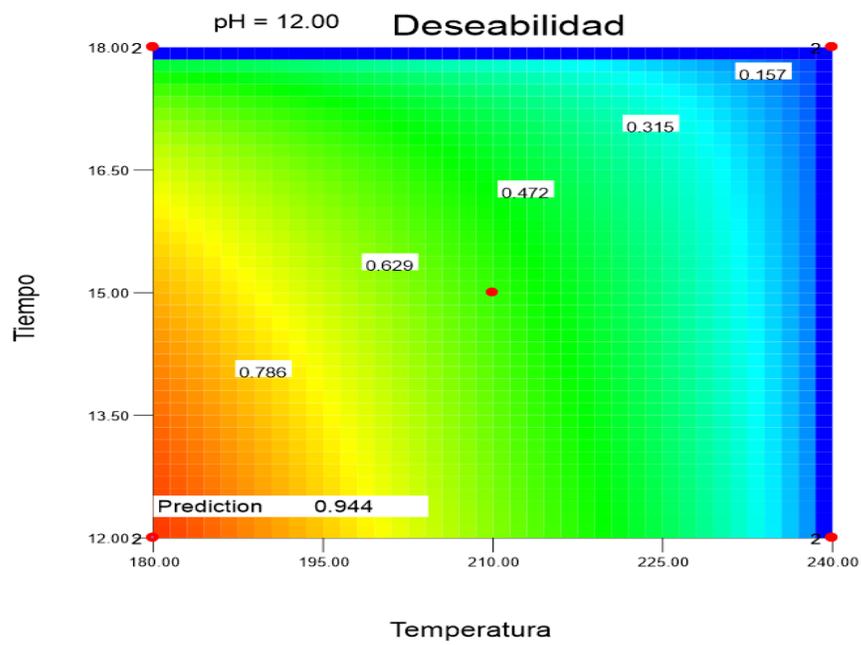
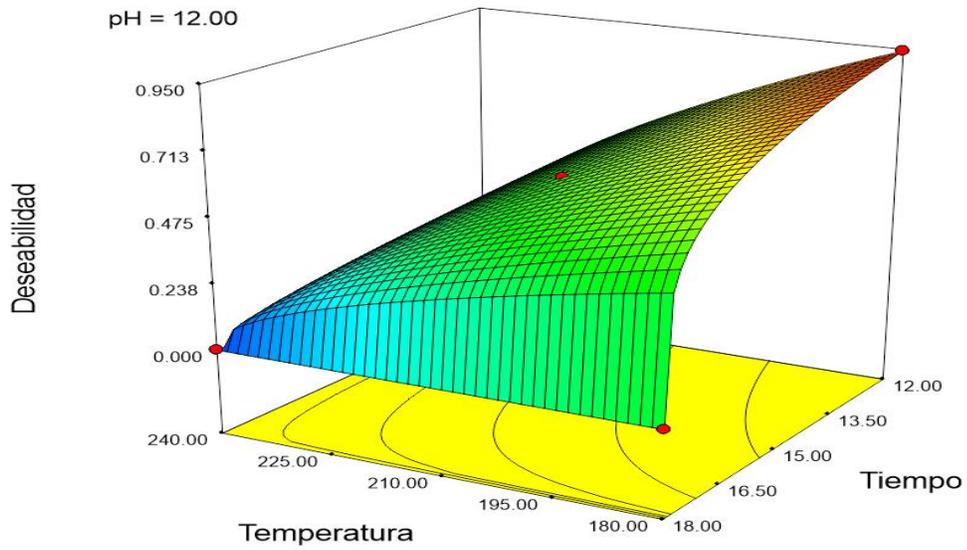
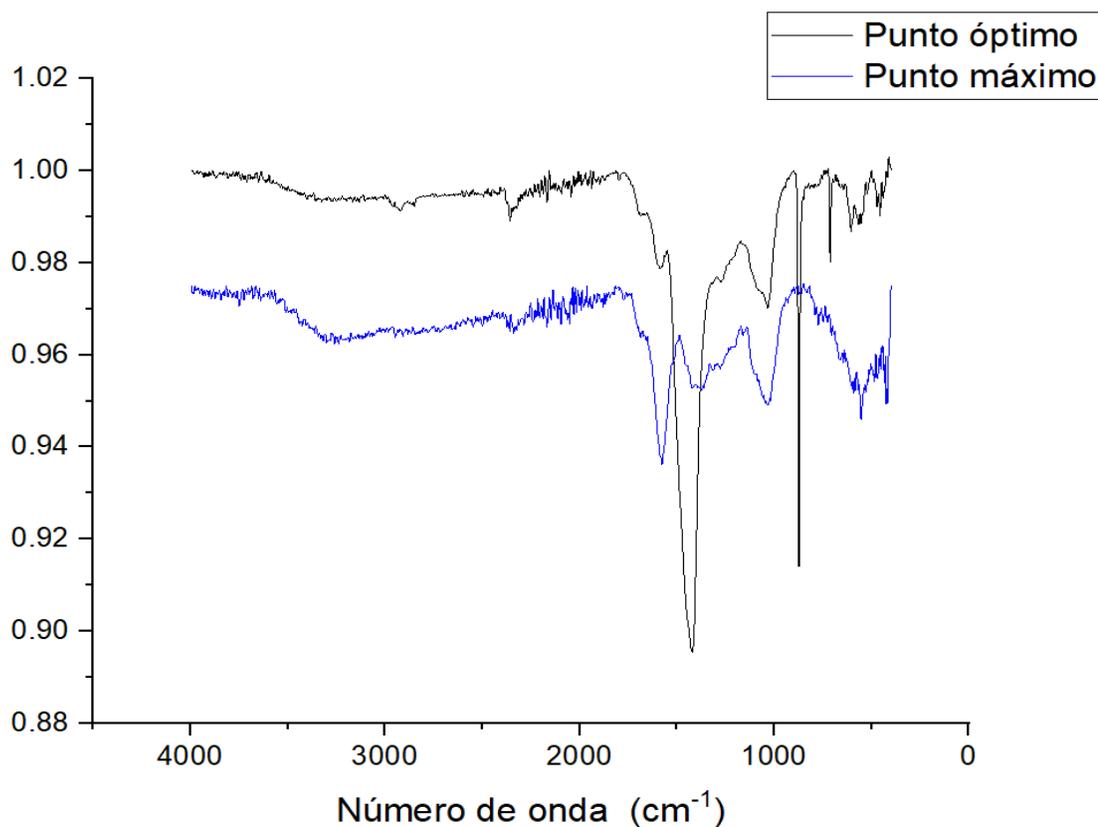


Figura 19.- Superficie de respuesta y contorno de la función de deseabilidad

5.6 Caracterización de *hydrochar* a condiciones óptimas y condiciones máximas

5.6.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

La presencia de grupos funcionales en la superficie del *hydrochar* obtenido a condiciones óptimas se analizó utilizando FTIR en el rango de número de onda de 500 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} .



Punto máximo*: Temperatura 240°C , tiempo 18 horas y pH 2

Punto óptimo**: Temperatura 180°C , tiempo 12 horas y pH 12

Figura 20.- Espectros del FTIR del *hydrochar* producido a diferentes condiciones.

En la **Figura 20** se muestra el espectro del *hydrochar* a condiciones óptimas en comparación con el espectro del *hydrochar* obtenido a condiciones de máximo rendimiento. Se identificaron los grupos funcionales de ambos materiales, podemos observar alrededor de los 3500 cm^{-1} una banda correspondiente a la vibración de un grupo O-H relacionada con la humedad presente en el material, lo cual es indicativo de grupos afines al agua en la superficie del material. Esta banda a su vez también indica que no se completó la carbonización del material, ya que en carbones activados sintetizados mediante pirólisis convencional esta banda se ve completamente achatada (Loredo-Cancino et al., 2013). Además se observa la presencia de un enlace C=O a 1500 cm^{-1} , alrededor de 1100 cm^{-1} se observa la presencia de grupos carboxílicos y la presencia de una banda de vibración de flexiones C-OH proveniente de fenoles y alcoholes que aumentaron en comparación con la biomasa de partida, por lo que se puede concluir que las reacciones de deshidratación y condensación generaron estructuras tipo quinona y gran aporte de grupos éter (Mata et al., 2018) (Marta Sevilla & Fuertes, 2009).

Del mismo modo se puede observar como el espectro para el *hydrochar* a condiciones óptimas tiene mejor definidas las bandas correspondientes a los alcanos y aromáticos en comparación con el espectro del *hydrochar* a condiciones máximas, esto puede ser por el aumento de temperatura que sufre el material durante la síntesis hidrotermal. Finalmente, se puede ver la reflexión debajo de 1000 cm^{-1} del mismo dentro y fuera del plano (Li et al., 2014).

La forma de estos espectros está relacionada con los componentes del precursor: hemicelulosa, celulosa y lignina. Los valores presentados en la **Tabla 25** representan la absorbancia relativa de los estiramientos de los grupos funcionales principales.

Tabla 25.- Intensidad relativa de las bandas en el espectro infrarrojo de diferentes grupos funcionales presentes en las muestras de *hydrochar*.

Grupos funcionales	Vibración	Posición máxima en el espectro (cm⁻¹)
Alcoholes, carboxilos, fenoles	O-H (Estiramiento)	3261
-CH ₂ , -CH ₃	C-H (Estiramiento)	2947
Anillo aromático	C=C (Estiramiento)	1580
Lignina, polisacáridos	C-O-C, C-O, C-OH (Estiramiento)	1034

5.6.2 Punto de carga cero

Los *hydrochar* al estar en solución pueden adquirir cargas positivas o negativas debido a las interacciones entre los iones presentes en la solución y los grupos funcionales del material. Se denomina pH de punto de carga cero (pH_{pcc}) al valor de pH en el cual la cantidad de cargas negativas y positivas en la superficie se encuentran en equilibrio, es decir, cuando la carga superficial neta es neutra.

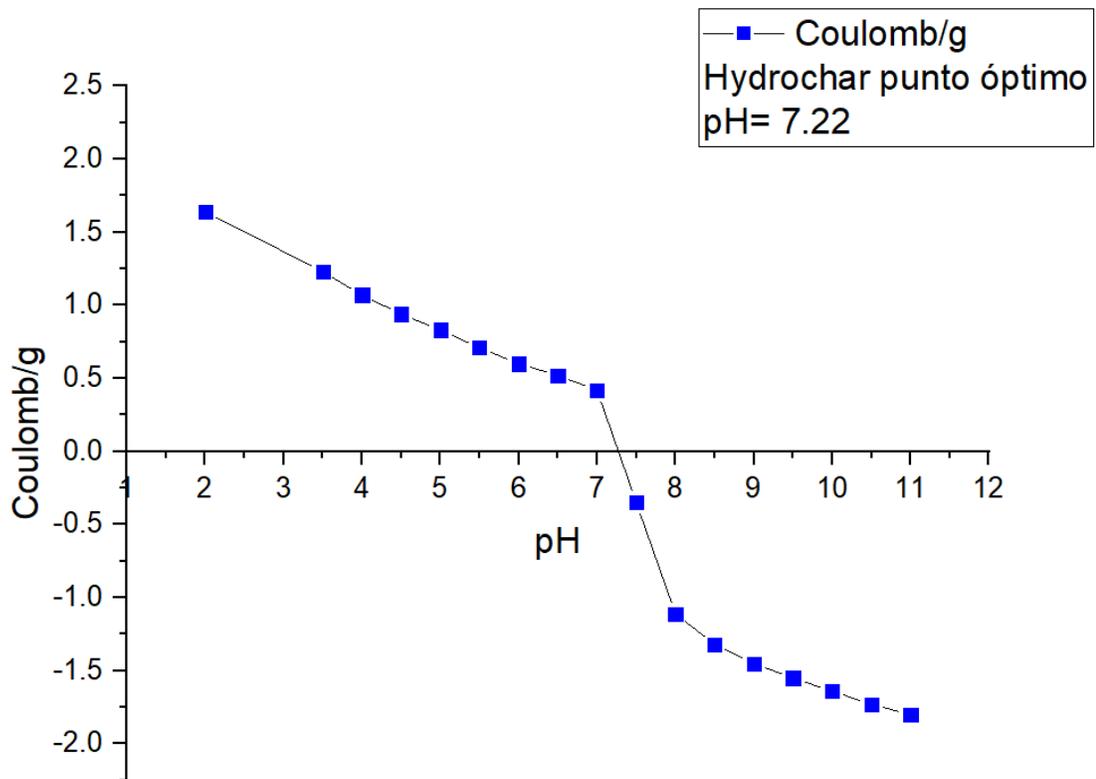


Figura 21.- Distribución de cargas y punto de carga cero.

En la **Figura 21** podemos observar la gráfica en donde se muestran los resultados de la distribución de carga en la superficie del *hydrochar* de nejayote. El valor del pH_{pcc} encontrados es de 7.22 (neutro), lo que sugiere que el *hydrochar* de nejayote puede ser útil para adsorber tanto especies catiónicas y aniónicas en solución acuosa.

5.6.3 Fisisorción de nitrógeno

Las isothermas que se muestran en las Figuras 22 y 23, corresponden al *hydrochar* en condiciones óptimas y condiciones máximas respectivamente. Se puede

observar que las dos isothermas de adsorción-desorción de N₂ obtenidas corresponden a una gráfica tipo III según lo establecido por la IUPAC. El bucle de histéresis en la desorción, resulta de la condensación capilar en los mesoporos. Según la IUPAC, la histéresis que presentan estas isothermas no presenta ninguna adsorción limitante a puntos altos de presión relativa, y están relacionadas con agregados de partículas similares a placas que dan lugar a poros en forma de hendidura.

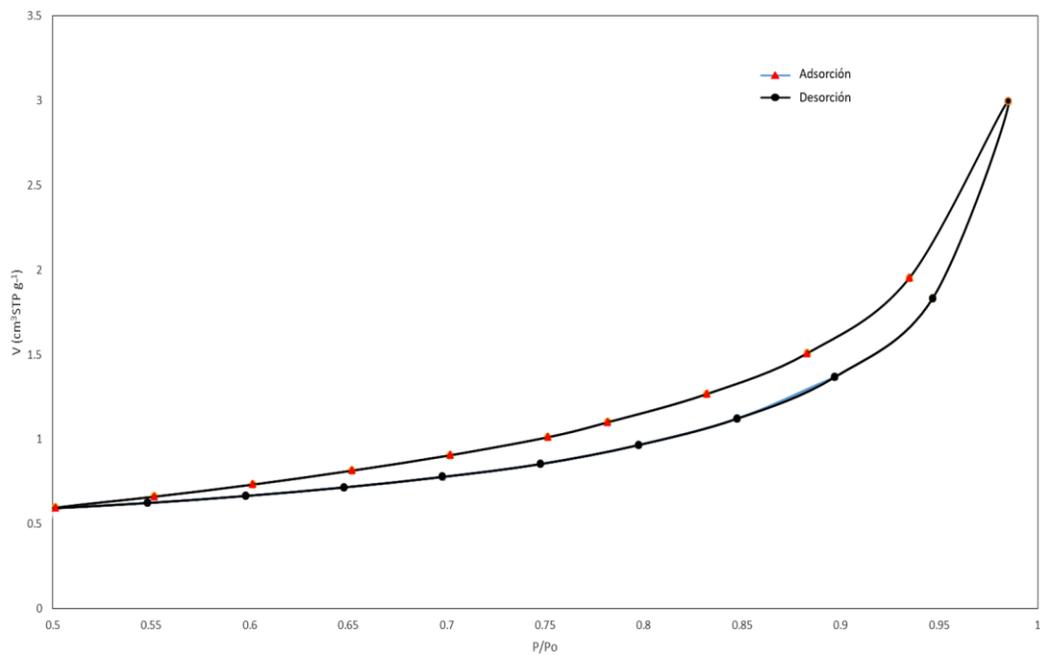


Figura 22.- Isotherma de adsorción-desorción de N₂ del *hydrochar* de nejayote (punto óptimo)

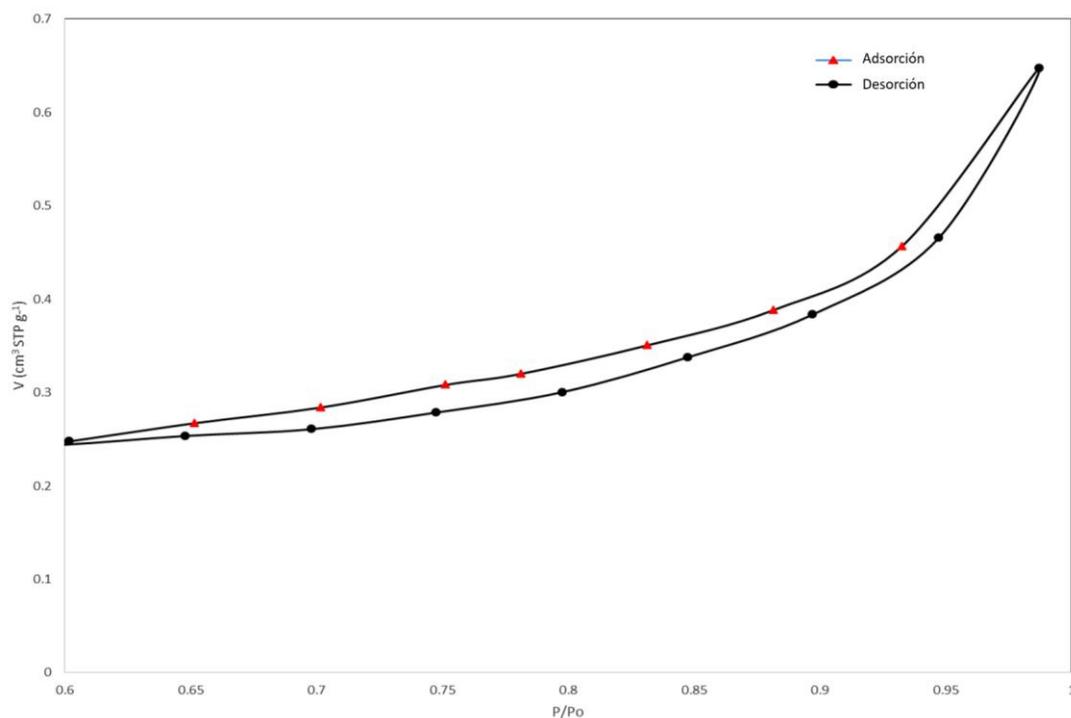


Figura 23.- Isoterma de adsorción-desorción de N₂ del *hydrochar* de nejayote (punto máximo)

Tabla 26.- Propiedades texturales de *hydrochar* producidos a las condiciones óptimas y máximas.

	PO	PM
Área superficial	1.58 m ² /g	0.71 m ² /g
Volumen de poro	0.004 cm ³ /g	0.001 cm ³ /g
Tamaño de poro	10.91 nm	5.65 nm
Condiciones de operación	180°C/ 12 horas/ pH 12	240°C/ 18 horas/ pH 2

PM: Punto máximo

PO: Punto óptimo

La **Tabla 26** resume las características obtenidas para los *hydrochar* analizados en donde se puede observar su área específica, distribución de tamaño de poro y volumen de poro, así como las condiciones a las cuales fueron producidos. Cabe destacar que el área específica desarrollada por los materiales está muy

por debajo de lo reportado para materiales lignocelulósicos, esto puede deberse al grado de degradación que sufrió el pericarpio de maíz a las condiciones extremas de pH y temperatura durante la nixtamalización.

5.6.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se utilizó para observar la morfología de la superficie del *hydrochar* a condiciones óptimas y condiciones máximas. La **Figura 24** muestra las micrografías a 1,000 aumentos del *hydrochar* a condiciones óptimas y condiciones máximas, respectivamente. Se observa la presencia de incrustaciones de color blanco para ambos materiales, las cuales corresponden a partículas de CaCO_3 provenientes del tratamiento que recibe el maíz durante el proceso de nixtamalización y no son eliminados durante la síntesis hidrotermal. En cuanto al efecto de la temperatura, las muestras de *hydrochar* a 180°C (punto óptimo) y 240°C (punto máximo) presentan las siguientes diferencias: en el *hydrochar* preparado a 180°C se formaron cavidades aparentemente más estrechas y una superficie irregular con formación de escamas (**Figura 24**), sin embargo, al aumentar la temperatura de hidrotratamiento, se definieron estructuras esféricas de carbón. A 180°C se presentaron aglomeraciones, algunas aún poco definidas, mientras que a 240°C las esferas de carbón se encuentran más separadas entre sí y por lo tanto más definidas (**Figura 25 y 26**) (Marta Sevilla & Fuertes, 2009).

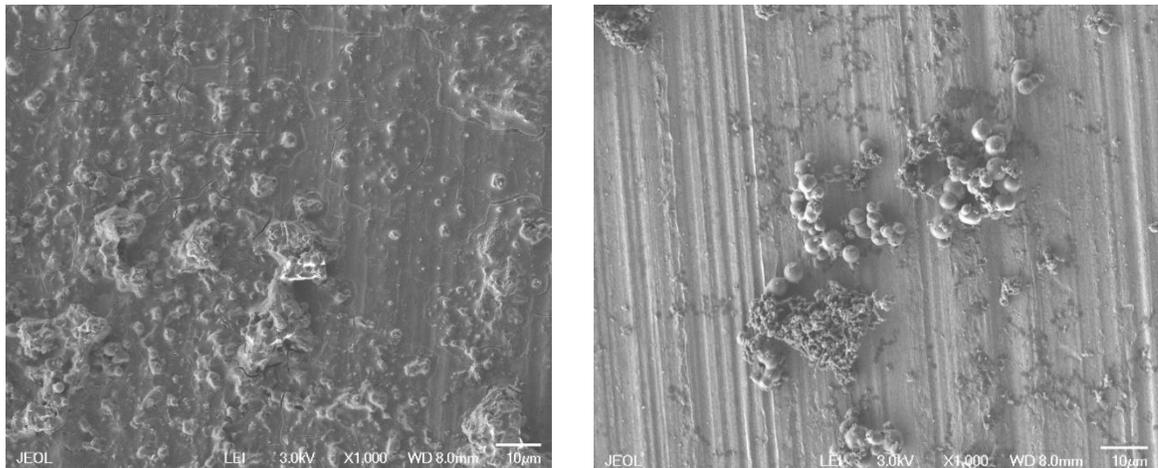


Figura 24.- Micrografía del *hydrochar* de nejayote a 1,000 aumentos (punto óptimo y punto máximo)

De acuerdo a diversos autores la formación de esferas durante la síntesis hidrotermal se debe a la transformación de la celulosa y hemicelulosa durante las reacciones de hidrólisis y deshidratación, y están relacionadas con la formación de furfural e hidroximetilfurfural, los cuales se consideran los precursores de las esferas de carbón. La temperatura y los tiempos de reacción prolongados son los parámetros que promueven la formación de HMF y furfural, lo que a su vez produce las microesferas (Gollakota et al., 2018) (Takeuchi et al., 2008).

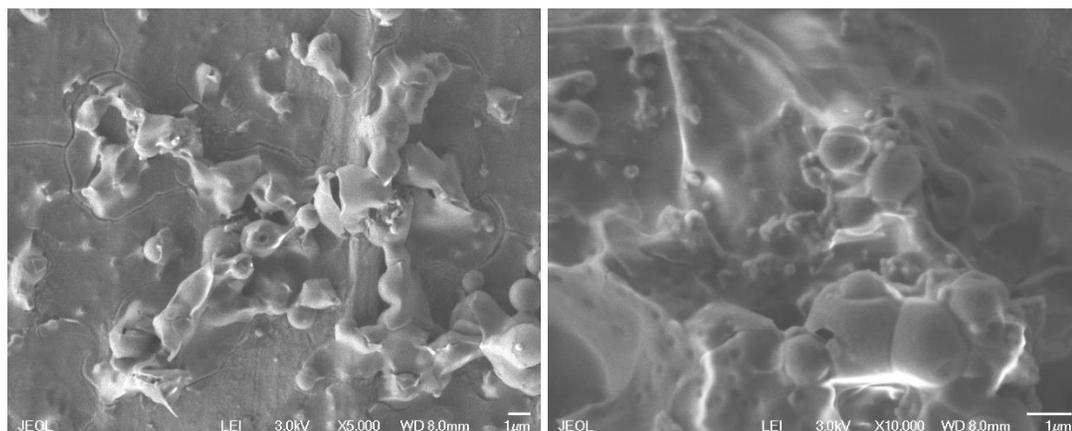


Figura 25.- Micografía del *hydrochar* de nejayote a 5,000 y 10,000 aumentos (punto óptimo)

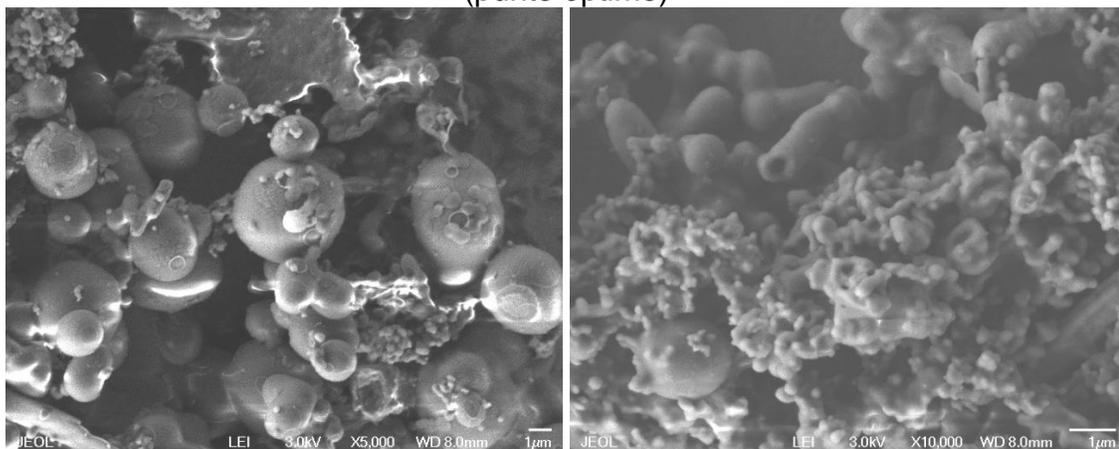


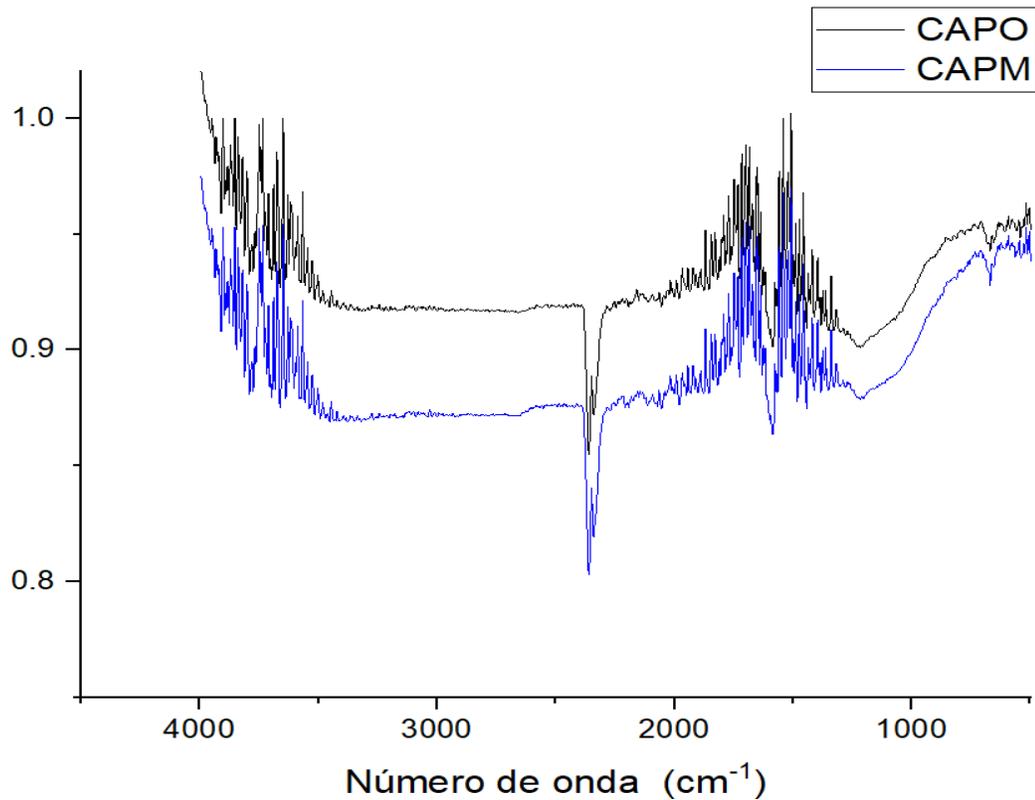
Figura 26.- Micografía del *hydrochar* de nejayote a 5,000 y 10,000 aumentos (punto máximo)

5.7 Activación química

El *hydrochar* producido en las secciones anteriores fue utilizado como precursor de carbón activado, por lo que se procedió a la activación química con hidróxido de potasio. La impregnación fue en una relación 1:2, y fue activado a 600°C durante 1 hora de acuerdo a las condiciones establecidas por Kabakci *et al.* 2019 (Başakçılardan Kabakçı & Baran, 2019).

5.7.1 Espectroscopia infrarroja FTIR

La caracterización de los grupos funcionales superficiales de los carbones de *hydrochar* activado químicamente con hidróxido de potasio se presenta en la **Figura 27**. En los espectros se muestra la comparación entre las muestras de carbón activado del *hydrochar* a condiciones óptimas y condiciones máximas, observando que la banda alrededor de los 3500 cm^{-1} se atribuye a los grupos funcionales de vibraciones de estiramiento O-H de alcohol y humedad presente en ambos espectros, mientras que el pico de absorbancia en aproximadamente 1500 cm^{-1} puede deberse al estiramiento de C-O en ácido carboxílico y lactonas. Puede observarse que el pico mostrado a los 1100 cm^{-1} en el espectro de CAPO ya no aparece en el espectro de CAPM, lo cual se atribuye a las altas temperaturas utilizadas, ya que a esas condiciones la lignina es degradada de manera completa durante el proceso de activación (Mata et al., 2018).



CAPO*: Carbón activado punto óptimo (600°C, 1 hora, 5°C/min)
 CAPM**: Carbón activado punto máximo (600°C, 1 hora, 5°C/min)

Figura 27.- Espectro FT-IR de carbón activado de *hydrochar* producido a condiciones óptimas y máximas.

5.7.2 Fisisorción de nitrógeno

Las isothermas de adsorción-desorción para el *hydrochar* activado producido a condiciones óptimas y condiciones máximas, se muestra en la **figura 28 y 29** respectivamente; estas isothermas son de tipo IV, con ciclo de histéresis consistente con la presencia de mesoporos. A diferencia de los *hydrochar* sin activación, la activación de los *hydrochar* provocó el desarrollo de porosidad desde los 600 °C, aumentando levemente el área al incrementar la temperatura,

es decir, en ambos perfiles se observa un patrón, el cual indica que el desarrollo de porosidad durante la activación se da principalmente a partir de los poros ya formados en el *hydrochar*, las propiedades texturales de ambos carbones activados se muestran en la **Tabla 27**.

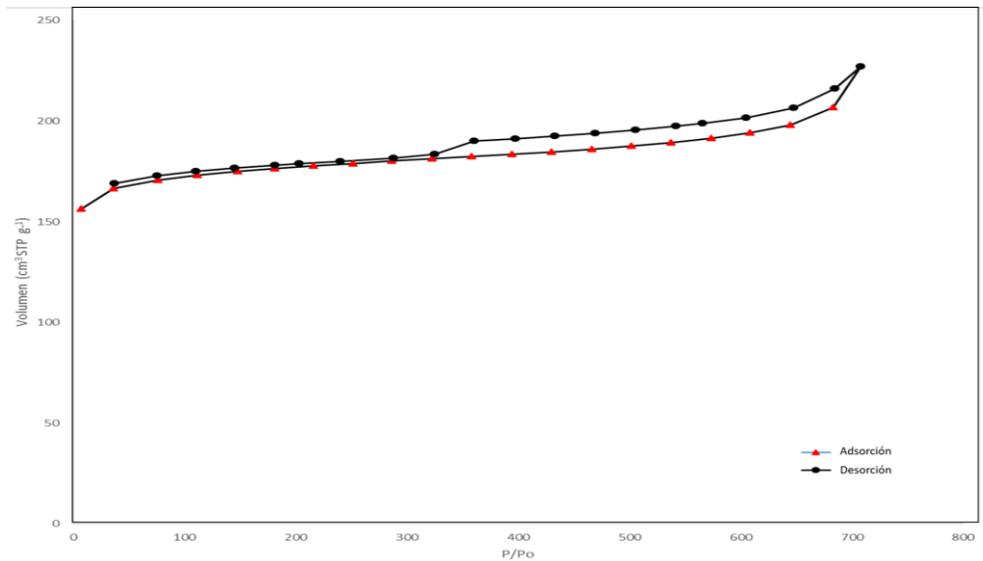


Figura 28.- Isotherma de adsorción-desorción de N₂ del carbón activado de *hydrochar* producido a condiciones óptimas.

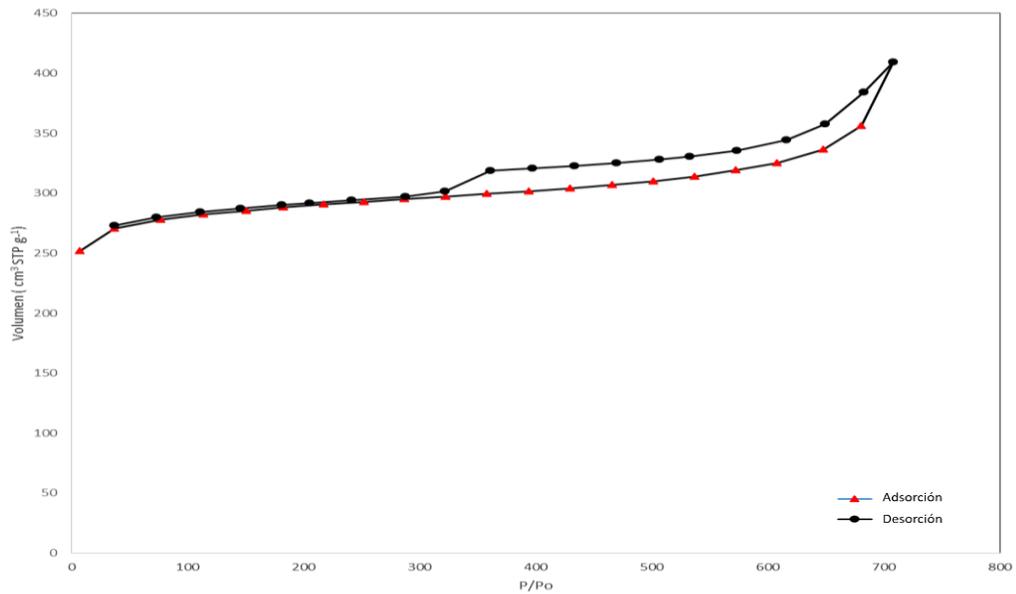


Figura 29.- Isotherma de adsorción-desorción de N₂ del carbón activado de *hydrochar* producido a condiciones máximas.

Tabla 27.- Propiedades texturales de carbones activados de *hydrochar* producidos a las condiciones óptimas y máximas.

	CAPO	CAPM
Área superficial	561.57 m ² /g	914.20 m ² /g
Volumen de poro	0.35 cm ³ /g	0.63 cm ³ /g
Tamaño de poro	6.49 nm	7.21 nm
Condiciones de operación	240°C/ 18 horas/ pH 2	600°C/1 hora/pH 12

CAPO: Carbón activado punto óptimo

CAPM: Carbón activado punto máximo

5.7.3 Microscopía electrónica de barrido

Las imágenes SEM mostradas en la **Figura 30** corresponden a las muestras de carbón de *hydrochar* activado a condiciones óptimas y máximas. Puede observarse que el carbón activado obtenido presentó un mayor desarrollo de la porosidad, comparado con el *hydrochar* sin activar. En la **Figura 30** se observa la muestra a), con morfología heterogénea y partes lisas, en donde hay cavidades o poros desarrollados durante la activación, con una estructura similar a unos canales, evidenciando la presencia de esferas de carbón inmersas en el material carbonoso. A diferencia de la muestra b) en donde los aglomerados son irregulares, sin embargo, permanecen algunas esferas de carbono provenientes del *hydrochar* precursor. En esta no se ven cavidades, como los observados en la muestra a), sugiriendo que las condiciones de hidrotratamiento transformaron la estructura del material.

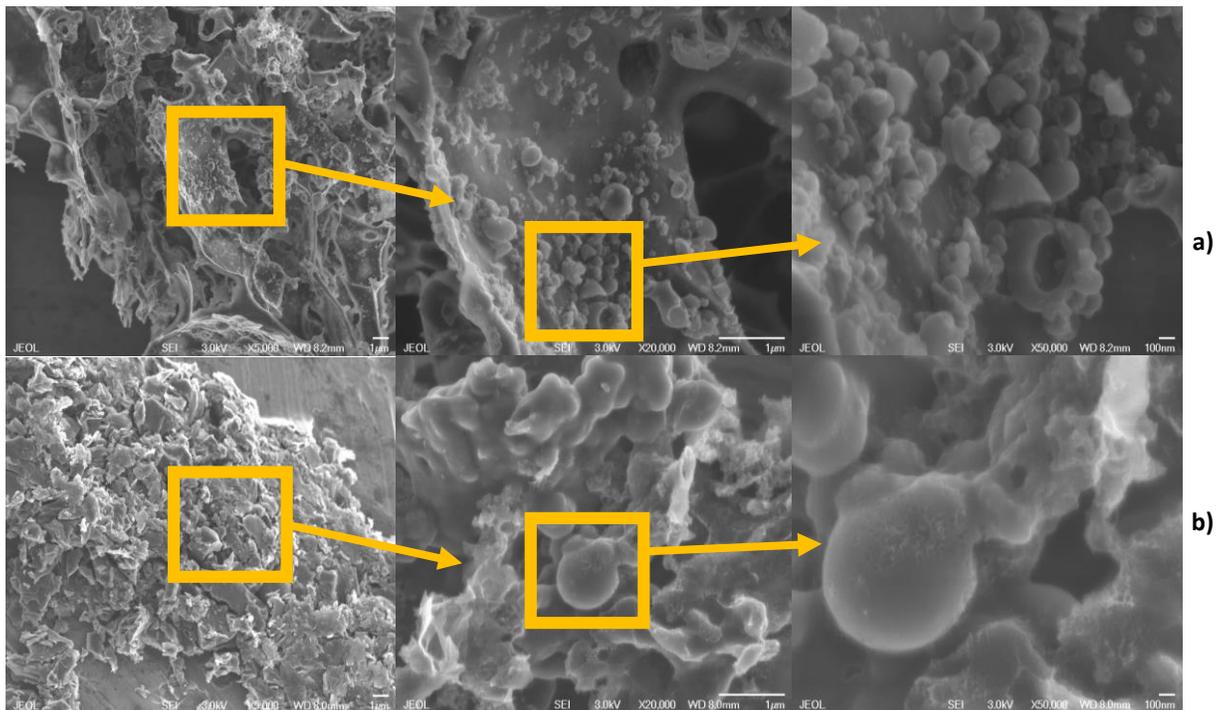


Figura 30.- Micrografía del a) carbón activado del *hydrochar* a condiciones óptimas y b) carbón activado del *hydrochar* a condiciones máximas a diferentes aumentos.

Al comparar estas micrografías con las de su precursor, se observan patrones similares pero con poros más amplios y profundos en el carbón activado. De la misma manera se puede observar que las esferas formadas durante la síntesis hidrotermal no desaparecen totalmente durante la activación a pesar del tratamiento térmico, debido a que son estructuras altamente estables, es decir, los arreglos aromáticos están altamente organizados. En general, la superficie externa de la muestra de carbón activado sin conformar es irregular, característica propia de un carbón activado.

5.8 Adsorción de Rodamina B en carbón activado de *hydrochar*

Con el fin de construir la curva de calibración se tomaron los datos presentes en la **Tabla 28**.

Tabla 28.-Datos curvas de calibración

Concentración (mg/L)	Absorbancia (nm)
0	0
1	0.36
2	0.463
4	0.916
6	1.29
7	1.55
8	1.671
9	1.935
10	2.034

Con base en la curva de calibración de las soluciones patrón se obtuvo la siguiente ecuación para determinar la concentración de Rodamina B

$$Y = 0.2018 x + 0.2018$$

Ecuación 16.- Concentración de Rodamina B

Y= Absorbancia

X= Concentración

5.8.1 Pruebas de adsorción de Rodamina B

Con el fin de comparar los carbones activados obtenidos con otros reportados en la literatura, se realizaron pruebas de adsorción utilizando como contaminante modelo la rodamina B, un colorante sintético cancerígeno ampliamente utilizado como medio de tinción en laboratorios biológicos y en la industria textil, de cuero y de pintura. La rodamina B es un compuesto tóxico y con alto contenido de carga

orgánica, que puede ser consumida por diversos seres vivos causando estragos en su salud (Matias et al., 2020).

La **figura 31** muestra la isoterma de adsorción de rodamina B en el carbón activado de *hydrochar* obtenido en condiciones óptimas. Como blanco se empleó la solución de colorante bajo las mismas condiciones experimentales, pero sin adsorbente. Además, se evaluó la adsorción del carbón activado de *hydrochar* obtenido en condiciones máximas, con el fin de comparar los resultados de ambas muestras de carbón activado.

Se observó que ambos materiales removieron el colorante durante el proceso de adsorción (que se realizó durante 16 horas), sin embargo, el carbón activado de *hydrochar* obtenido a condiciones máximas (**Figura 32**) presentó una capacidad de adsorción más alta, similar a la reportada para otros carbones activados. Esto significa que los carbones activados producidos son adecuados para la adsorción de este colorante, debido a su porosidad y afinidad con el adsorbato.

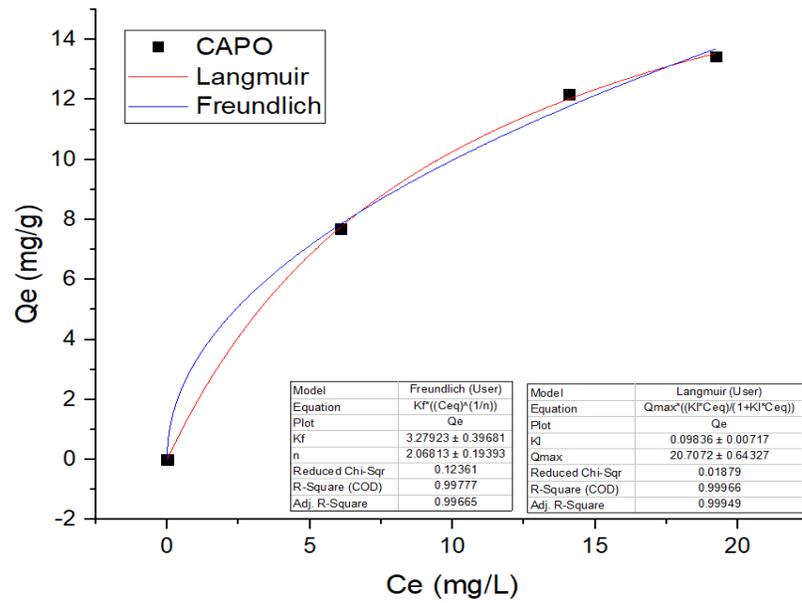


Figura 31.- Isotherma de adsorción de la RB en el carbón activado de *hydrochar* producido a condiciones óptimas.

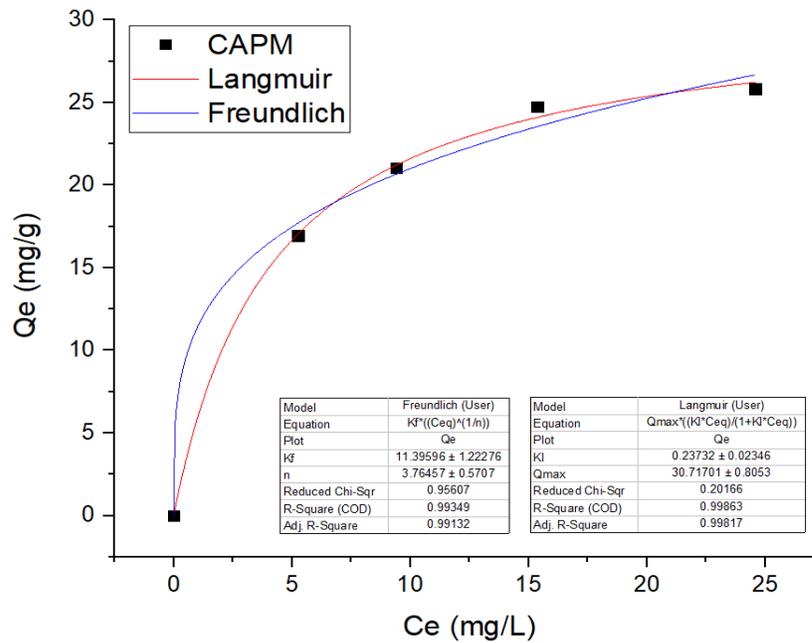


Figura 32.- Isotherma de adsorción de la RB en el carbón activado de *hydrochar* producido a condiciones máximas.

Las **figuras 31 y 32** muestran los datos experimentales de capacidad de adsorción del colorante rodamina B y los valores predichos por los modelos probados. Los parámetros de las isothermas estimados a partir de los datos experimentales se detallan en la **Tabla 29**.

Tabla 29.- Parámetros de las isothermas estimados a partir de los datos experimentales de la adsorción de RB en CAPO y CAPM

Muestra	Lagmuir			Freundlich		
	q_{\max} (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_F	n	R^2
CAPO	20.7072	0.0984	0.9997	3.2792	2.0681	0.9978
CAPM	30.7170	0.2373	0.9986	11.3960	3.7646	0.9935

La adsorción de RB a 30°C es predicha adecuadamente por el modelo de isoterma de Lagmuir, puesto que el coeficiente de correlación (R^2) para dicho modelo fue mayor a 0.999, mientras que para el modelo de Freundlich se obtuvo un valor menor a 0.998; aunque la diferencia no es significativa se tomó en cuenta el mayor valor en el rango de concentración estudiado (**Tabla 29**). El valor de q_{\max} predicho por el modelo de Lagmuir es 30.71 para el carbón activado del *hydrochar* obtenido a condiciones máximas.

Tabla 30.- Valores de q_{\max} para la adsorción de RB en diferentes adsorbentes

Adsorbente	q_{\max} (mg/g)	Área superficial (m^2/g)	Referencia
Carbón activado de <i>hydrochar</i> de nejayote (CAPO)	20.7	561.6	Esta tesis
Carbón activado de <i>hydrochar</i> de nejayote (CAPM)	30.7	914.2	Esta tesis
Carbón activado grado comercial Nuchar WWH	21.5	747	(Bharathi & Ramesh, 2013)
Carbón activado de cáscara de anacardo	68.7	984	(Yen Doan et al., 2020)

CAPO: Carbón activado punto óptimo
CAPM: Carbón activado punto máximo

La **Tabla 30** muestra los datos de la capacidad de adsorción de rodamina B en carbones activados, observando que los carbones activados de *hydrochar* a partir de nejayote presentan capacidad competitiva con algunos carbones activados ya reportados.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

El análisis de inventario del ACV de la obtención de *hydrochar* a partir de nejayote refleja que el módulo del proceso con mayor contribución sobre los impactos ambientales es la síntesis hidrotermal. El insumo que mayor impacto genera es el consumo de energía eléctrica. Las categorías de impacto que tienen mayor contribución en el proceso son el agotamiento de combustibles fósiles, las afectaciones a la salud humana por el cambio climático, el cambio climático a los ecosistemas y la formación de partículas.

A partir de la optimización simultánea de rendimiento y consumo energético durante la producción de *hydrochar* a partir de nejayote se obtuvieron las siguientes condiciones óptimas de producción: una temperatura de 180°C, un tiempo de residencia de 12 horas y un pH de 12, con una deseabilidad de 0.944. Al replicar estas condiciones se obtuvo un rendimiento de 30.53 % y un consumo energético de 3.66×10^{-1} kW h, valores dentro del rango predicho. Durante la optimización se excluyó la respuesta de puntuación de daño ambiental *single score*, esto debido a que los valores del coeficiente de regresión ($R^2 = 0.7045$ y R^2 de predicción = 0.4292) no son adecuados para el proceso de optimización.

Las muestras de *hydrochar* obtenidas presentaron valores de área superficial BET bajas comparadas con otros materiales reportados en literatura, con baja

porosidad pero con una morfología microesférica bien definida. Estas microesferas tienen aplicación en procesos de adsorción, catálisis, procesos eléctricos, como aditivo de lubricantes, como plantilla y agente nucleantes, etc.

Los carbones activados de *hydrochar* producidos a 600°C presentaron mayores áreas superficiales comparadas con los *hydrochar* no activados. Los carbones activados obtenidos mostraron capacidades de adsorción comparables a las de otros reportados en la literatura.

Finalmente, se puede concluir que es posible revalorizar el nejayote a través de una síntesis hidrotérmica, ya que se obtuvo un posible producto de valor agregado (carbón activado) con área superficial y capacidad de adsorción similares a las reportadas en literatura para otros carbones activados. Además de estos aspectos técnicos, también se consideraron aspectos económicos (a través del rendimiento másico) y ambientales (mediante un análisis de ciclo de vida) por lo que el producto obtenido puede considerarse sustentable.

Referencias bibliográficas

- Asaff, A. (2012). Investigación, desarrollo tecnológico e innovación para el cuidado y reuso del agua. *Estudios Sociales*, 2, 203–216.
- Asaff, A., & Development, A. C. (2016). *Evaluación de la capacidad fermentativa sobre residuos lignocelulósicos de levaduras no-Saccharomyces*. May.
- Axelsson, L., Franzén, M., Ostwald, M., Berndes, G., Lakshmi, G., & Ravindranath, N. H. (2012). Perspective: Jatropha cultivation in southern India: Assessing farmers' experiences. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 6(3), 246–256. <https://doi.org/10.1002/bbb>
- Bare, J. C., Hofstetter, P., Pennington, D. W., & Udo de Haes, H. A. (2000). Life cycle impact assessment workshop summary. Midpoints versus endpoints: The sacrifices and benefits. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 5(6), 319–326. <https://doi.org/10.1007/BF02978665>
- Başakçılardan Kabakcı, S., & Baran, S. S. (2019). Hydrothermal carbonization of various lignocellulosics: Fuel characteristics of hydrochars and surface characteristics of activated hydrochars. *Waste Management*, 100, 259–268. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.09.021>
- Bharathi, K. S., & Ramesh, S. T. (2013). Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: a review. *Applied Water Science*, 3(4), 773–790. <https://doi.org/10.1007/s13201-013-0117-y>
- Centro de Estudios para el Desarrollo Sustentable y la Soberanía Alimentaria. (2014). *Consumo , distribución y producción de alimentos: el caso del*

complejo maiz-tortilla. 1–15. www.cedrssa.gob.mx

- Chen, J., Zhang, L., Yang, G., Wang, Q., Li, R., & Lucia, L. A. (2017). Preparation and characterization of activated carbon from hydrochar by phosphoric acid activation and its adsorption performance in prehydrolysis liquor. *BioResources*, 12(3), 5928–5941. <https://doi.org/10.15376/biores.12.3.5928-5941>
- Cortes, W. G. (2011). Materiales lignocelulósicos como fuente de biocombustibles y productos químicos. *TecnoESUFA: Revista de Tecnología Aeronáutica*, 16, 41–46. <https://publicacionesfac.com/index.php/TecnoESUFA/article/view/366>
- David O. Cooney. (1998). *Adsorption Design for Wastewater Treatment Environmental engineering* (CRC Press (ed.); ilustrada).
- Diaz, P. damian acosta. (2019). Trabajo Fin de Grado. In *Zaguan.Unizar.Es*. <http://zaguan.unizar.es/TAZ/EUCS/2014/14180/TAZ-TFG-2014-408.pdf>
- DOF (Diario Oficial de la Federación). (2015). NMX-AA-034-SCIFI-2015 Análisis De Agua - Medición De Sólidos Y Sales Disueltas En Aguas Naturales , Residuales Y Residuales Tratadas – Método De Prueba. *Diario Oficial de La Federación*, 16. <https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/166146/nmx-aa-034-scfi-2015.pdf>
- Goedkoop, M., Oele, M., Leijting, J., Ponsioen, T., & Meijer, E. (2016). Introduction to LCA with SimaPro Colophon. *Introduction to LCA with SimaPro, November*.

- Gollakota, A. R. K., Kishore, N., & Gu, S. (2018). A review on hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81(June 2017), 1378–1392. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.178>
- Guinée, J. B., Gorrae, M., Heijungs, R., Huppes, G., Kleijn, R., Wegener Sleeswijk, A., Udo De Haes, H. a., de Bruijn, J. a., van Duin, R., & Huijbregts, M. a. J. (2001). Life cycle assessment: An operational guide to the ISO standards. *III: Scientific Background*, May, 692. <http://www.gbv.de/dms/hbz/toc/ht013470560.pdf>
- Jain, A., Balasubramanian, R., & Srinivasan, M. P. (2016). Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review. *Chemical Engineering Journal*, 283, 789–805. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.014>
- Judith Dominguez Mendoza. (2018). Obtención de materiales carbonosos y furanos a partir de Bagazo de agave por carbonización hidrotermal. In *centro de investigacion en materiales avanzados* (Vol. 151, Issue 2).
- Kambo, H. S., & 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. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.050>
- Kang, K., Nanda, S., Sun, G., Qiu, L., Gu, Y., Zhang, T., Zhu, M., & Sun, R. (2019). Microwave-assisted hydrothermal carbonization of corn stalk for solid biofuel production: Optimization of process parameters and characterization of hydrochar. *Energy*, 186, 115795.

<https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.07.125>

- Leyva-Ramos, R., Berber-Mendoza, M. S., Salazar-Rabago, J., Guerrero-Coronado, R. M., & Mendoza-Barron, J. (2011). Adsorption of lead(II) from aqueous solution onto several types of activated carbon fibers. *Adsorption*, 17(3), 515–526. <https://doi.org/10.1007/s10450-010-9313-3>
- Li, X., Strezov, V., & Kan, T. (2014). Energy recovery potential analysis of spent coffee grounds pyrolysis products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 110(1), 79–87. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.08.012>
- Liu, Z., Zhang, F. S., & Wu, J. (2010). Characterization and application of chars produced from pinewood pyrolysis and hydrothermal treatment. *Fuel*, 89(2), 510–514. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.08.042>
- Loredo-Cancino, M., Soto-Regalado, E., Cerino-Córdova, F. J., García-Reyes, R. B., García-León, A. M., & Garza-González, M. T. (2013). Determining optimal conditions to produce activated carbon from barley husks using single or dual optimization. *Journal of Environmental Management*, 125, 117–125. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.03.028>
- Loya-González, D., Loredo-Cancino, M., Soto-Regalado, E., Rivas-García, P., Cerino-Córdova, F. de J., García-Reyes, R. B., Bustos-Martínez, D., & Estrada-Baltazar, A. (2019). Optimal activated carbon production from corn pericarp: A life cycle assessment approach. *Journal of Cleaner Production*, 219, 316–325. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.068>
- Mata, T. M., Martins, A. A., & Caetano, N. S. (2018). Bio-refinery approach for spent coffee grounds valorization. *Bioresource Technology*, 247(July 2017),

1077–1084. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.106>

- Matias, C. A., Guisolphi Gomes De Oliveira, L. J., Geremias, R., & Stolberg, J. (2020). Biosorption of rhodamine b from aqueous solution using araucaria angustifolia sterile bracts. *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental*, 36(1), 97–104. <https://doi.org/10.20937/RICA.2020.36.53282>
- Miliotti, E., Rosi, L., Bettucci, L., Lotti, G., Rizzo, A. M., & Chiaramonti, D. (2020). Characterization of Chemically and Physically Activated Carbons from Lignocellulosic Ethanol. *Energies*, 13, 1–17. <https://www.mdpi.com/1996-1073/13/16/4101/pdf>
- Novib, & Oxfam. (2019). Manual desarrollo vegetativo del maiz. *Inta*, 35. <http://andes.center/wp-content/uploads/2019/10/Manual-Ciclo-del-Maiz.pdf>
- Pamela Elizabeth Guachi Cabrera. (2019). *Obtención de carbón mediante carbonización hidrotermal utilizando bagazo de caña* (Vol. 126, Issue 1). Universidad central del Ecuador.
- Pérez, N. C. P. (2012). *Centro de Investigación en Alimentación*. Centro de investigación en alimentación y desarrollo, A.C.
- Press, A. I. N. (2004). *Méndez-Albores_2004_Journal-of-Stored-Products-Research.pdf*. 40, 87–94.
- Prevenson, P. L. a, Epidemiologica, C. Y. V., Cancer, D. E. L., & Uterino, C. (2006). Secretaria de salud. *Control*, 52(27), 52–70.
- Puccini, M., Stefanelli, E., Hiltz, M., Seggiani, M., & Vitolo, S. (2017). Activated carbon from hydrochar produced by hydrothermal carbonization of wastes. *Chemical Engineering Transactions*, 57, 169–174.

<https://doi.org/10.3303/CET1757029>

Ricardo Javier Cedeño Cedeño. (2016). *Obtención De Un Biocombustible Sólido Mediante Carbonización Hidrotérmica a Partir De Cascarilla De Arroz* [Escuela politécnica nacional].

<http://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/14623/1/CD-6793.pdf>

Ronix, A., Pezoti, O., Souza, L. S., Souza, I. P. A. F., Bedin, K. C., Souza, P. S. C., Silva, T. L., Melo, S. A. R., Cazetta, A. L., & Almeida, V. C. (2017). Hydrothermal carbonization of coffee husk: Optimization of experimental parameters and adsorption of methylene blue dye. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(5), 4841–4849.

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.08.035>

Rosentrater, K. A. (2006). A review of corn masa processing residues: Generation, properties, and potential utilization. *Waste Management*, 26(3), 284–292. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.03.010>

Sánchez Ortega, I., & Pérez-Urria Carril, E. (2014). Maíz I (Zea mays). *REDUCA Biología*, 7(2), 151–171.

Saur, K. (1997). Life Cycle Impact Assessment. In *International Journal of Life Cycle Assessment* (Vol. 2, Issue 2). <https://doi.org/10.1007/BF02978760>

Schau, E. M., & Fet, A. M. (2008). LCA studies of food products as background for environmental product declarations. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 13(3), 255–264. <https://doi.org/10.1065/lca2007.12.372>

Secretaría de Medio Ambiente, R. N. y P. (2013). Normas Oficiales Mexicanas Normas Oficiales Mexicanas NOM-003-SEMARNAT-1997. *Conagua*, 1–65.

<http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Publicaciones/Publicaciones/SGAA-15-13.pdf>

Sevilla, M., & Fuertes, A. B. (2009). The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon*, 47(9), 2281–2289. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.04.026>

Sevilla, Marta, & Fuertes, A. B. (2009). Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides. *Chemistry - A European Journal*, 15(16), 4195–4203. <https://doi.org/10.1002/chem.200802097>

Takeuchi, Y., Jin, F., Tohji, K., & Enomoto, H. (2008). Acid catalytic hydrothermal conversion of carbohydrate biomass into useful substances. *Journal of Materials Science*, 43(7), 2472–2475. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-2021-z>

Valderrama-Bravo, C., Domínguez-Pacheco, F., Hernández-Aguilar, C., Flores-Saldaña, N., Villagran-Ortíz, P., Pérez-Reyes, C., Sánchez-Hernández, G., & Oaxaca-Luna, A. (2017). Effect of Nixtamalized Maize with Lime Water (Nejayote) on Rheological and Microbiological Properties of Masa. *Journal of Food Processing and Preservation*, 41(1), 1–9. <https://doi.org/10.1111/jfpp.12748>

Walter Klopffer and Mary Ann Curran. (2014). Background and future prospects in life cycle assessment. In *Springer* (Vol. 4, Issue 3). <http://marefateadyan.nashriyat.ir/node/150>

Wang, T., Zhai, Y., Zhu, Y., Li, C., & Zeng, G. (2018). A review of the hydrothermal

- carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90(December 2016), 223–247. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.071>
- Wataniyakul, P., Boonnoun, P., Quitain, A. T., Kida, T., Laosiripojana, N., & Shotipruk, A. (2018). Preparation of hydrothermal carbon acid catalyst from defatted rice bran. *Industrial Crops and Products*, 117(March), 286–294. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.03.002>
- Xin-Hui, D., Srinivasakannan, C., Jin-Hui, P., Li-Bo, Z., & Zheng-Yong, Z. (2011). Preparation of activated carbon from Jatropha hull with microwave heating: Optimization using response surface methodology. *Fuel Processing Technology*, 92(3), 394–400. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.09.033>
- Yen Doan, T. H., Minh Chu, T. P., Dinh, T. D., Nguyen, T. H., Tu Vo, T. C., Nguyen, N. M., Nguyen, B. H., Nguyen, T. A., & Pham, T. D. (2020). Adsorptive Removal of Rhodamine B Using Novel Adsorbent-Based Surfactant-Modified Alpha Alumina Nanoparticles. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2020. <https://doi.org/10.1155/2020/6676320>
- Yulianto, M. E., Amalia, R., Paramita, V., & Nisa, Q. A. K. (2020). Preliminary study of auto catalytic palm oil hydrolysis into fatty acid through hydrothermalysis process. *Journal of Physics: Conference Series*, 1524(1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1524/1/012085>
- Zhang, Y., Lam, F. L.-Y., Yan, Z.-F., & Hu, X. (2006). Review of Kelvin's Equation and Its Modification in Characterization of Mesoporous Materials. *Chinese*

Journal of Chemical Physics, 19(2), 102–108.

[https://doi.org/10.1360/cjcp2006.19\(2\).102.7](https://doi.org/10.1360/cjcp2006.19(2).102.7)

Ziegler, A. F. and F. (2010). Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 6(4), 160–177. <https://doi.org/10.1002/bbb>

Material complementario

B1

Balance energético de la síntesis hidrotermal

El balance de energía en el autoclave se realizó considerando el siguiente esquema:



Figura 33.- Esquema de reactor utilizado en la síntesis hidrotermal

$$m_w c_{p_w} \Delta T + m_w \lambda_w T^{sat} + \sum_{i=1}^4 m_w \int_{T_{amb}}^{T_{final}} c_p(T) dt$$

Ecuación 17.- Balance de energía en el reactor hidrotermal.
Ec.13

B2

Etapa de centrifugación

$$E = \frac{1}{2} m_{cen} * r^2 * (f * \frac{2\pi}{60})^2 * \frac{\alpha_{cen}}{3.6 \times 10^6}$$

Ecuación 18.- Energía necesaria para la centrifugación

En esta ecuación, r es el radio del rotor (0.068 m), f es la frecuencia (166.67), m es la masa a centrifugar y “ f ” es el factor de fricción.

B3

Etapa de secado

$$\frac{q_T}{m_s} = C_{ps}(T_{sb} - T_{sa}) + X_a C_{pL}(T_v - T_{sa}) + (X_a - X_b)\lambda$$

Ecuación 19.- Energía consumida en la etapa de secado

En esta ecuación, q/m es la cantidad de calor transferido por unidad de masa de sólido (J/g); c_{ps} y c_{pL} son el calor específico del sólido y del líquido, respectivamente (J/gK); T_{sa} y T_{sb} son la temperatura inicial y final de los sólidos, respectivamente (K); X_a y X_b son la masa inicial y final por unidad de masa de sólidos secos, respectivamente; T_v es la temperatura de vaporización del vapor (K), λ es el calor latente de vaporización (J/g). Este consumo total es calculado considerando la eficiencia determinada del horno de acuerdo a la temperatura usada para el secado.

B4

Curva de calibración de furfural

Las curvas de calibración se realizaron con estándares de furfural. En un matraz volumétrico de 10 mL se preparó la solución madre de 10,000 mg/L. Se midieron 87.0689 μL del estándar concentrado y se aforó a 10 mL. Después se procedió a diluir las soluciones madre para obtener soluciones desde 25 μL hasta 150 μL por litro, las cuales se introdujeron en el GM-CS para ser analizadas y obtener el área de pico para construir una curva de calibración para cada estándar de furfural.

Datos:

Masa molar = 96.08 g/mol

Densidad= 1.16 g/cm³

Concentración= 99%

$$\frac{(masa\ molar)(masa)(v)}{(masa\ molar)(concentración)} = \frac{(96.08\frac{g}{mol})(0.1\ g)(100)}{(96.08\frac{g}{mol})(99\%)}$$

Volumen

$$Masa * \left(\frac{v}{d}\right) \left(\frac{\mu\text{L}}{\text{mL}}\right) = 87.0689\ \mu\text{L}$$

Tabla 31.- Concentraciones de curva de calibración de furfural.

Estándar	Volumen solución madre (μL)	Volumen agua destilada (mL)	Concentración (mg/L)	Concentración (g/L)
STD 1	25	9.975	250	0.70
STD 2	50	9.95	500	0.40
STD 3	75	9.925	750	1.12
STD 4	100	9.90	1000	0.89
STD 5	125	9.875	1250	1.34
STD 6	150	9.850	1500	1.58

Las condiciones de operación del análisis en GM-CS fueron las siguientes:

1. Temperatura punto de ajuste (inicial): 280°C
2. Tiempo de análisis de la muestra: 16 min
3. Presión: 6.7776 psi
4. Flujo: 1 mL/min
5. Velocidad media: 36.169 cm/seg.
6. Tiempo de atraco: 1.3824 min

Los resultados de los análisis de los estándares de calibración para furfural se presentan en la siguiente grafica (**Figura 17**).

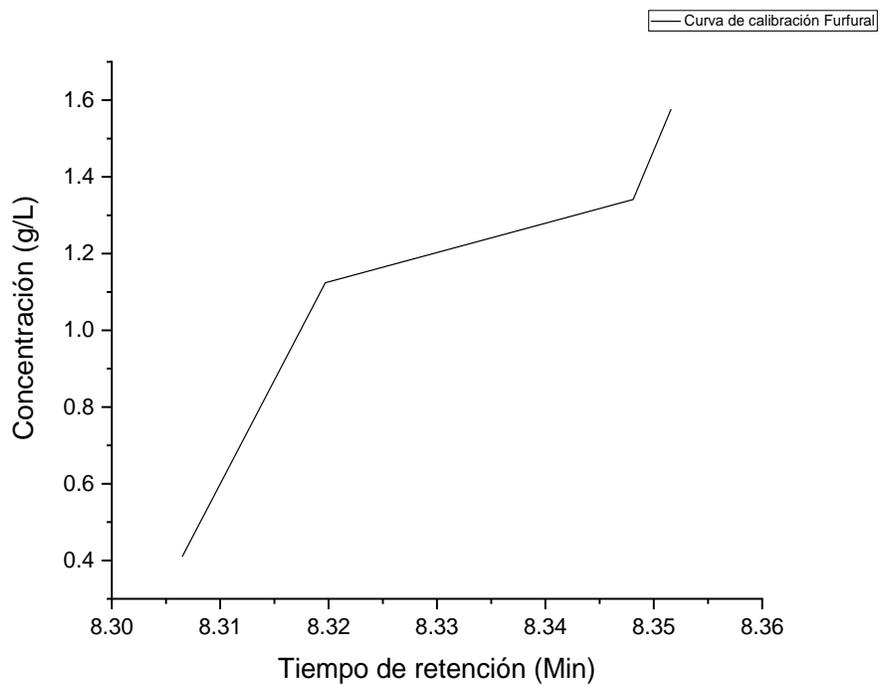


Figura 34.- Curva de calibración de furfural