



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Orizaba

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

OPCIÓN I.- TESIS

TRABAJO PROFESIONAL

“DESARROLLO DEL PROCESO DE
HIDROCARBONIZACIÓN APLICADA A RSUO
PROVENIENTES DE UNA PLANTA DE
SEPARACIÓN PARA MEJORAR SU PODER
CALORÍFICO”.

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS
EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:

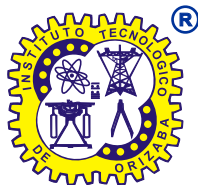
I.S.A. Zaira Elizabeth Delgado Huerta

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Alejandro Alvarado Lassman

CODIRECTOR DE TESIS:

Dr. Erik Samuel Rosas Mendoza



ORIZABA, VERACRUZ, MÉXICO.

NOVIEMBRE 2022



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Orizaba
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Orizaba, Veracruz, 24/noviembre/2022

Dependencia: División de Estudios de
Posgrado e Investigación

Asunto: Autorización de Impresión
OPCION: I

C. ZAIRA ELIZABETH DELGADO HUERTA
Candidato(a) a Grado de Maestro en:
CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA
P R E S E N T E.-

De acuerdo con el Reglamento de Titulación vigente de los Centros e Institutos Tecnológicos Federales del Tecnológico Nacional de México, de la Secretaría de Educación Pública, y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora le hizo respecto a su Trabajo Profesional titulado:

" Desarrollo del proceso de hidrocarbonización aplicada a RSUO
provenientes de una planta de separación para mejorar su poder calorífico".

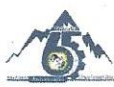
Comunico a Usted que este Departamento concede su autorización para que proceda a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE
Excelencia en Educación Tecnológica®
CIENCIA - TÉCNICA - CULTURA®

Dr. MARIO LEONCIO ARRIOLA RODRÍGUEZ
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



OG-13-F06



Av. Oriente 9 Núm.852, Colonia Emiliano Zapata. C.P. 94320 Orizaba, Veracruz. Tel. 01
(272)1105360 e-mail: depi_orizaba@tecnm.mx | orizaba.tecnm.mx



2022 Flores
Año de Magón
RECUERDO DE LA REVOLUCIÓN MEXICANA



Orizaba, Veracruz, **12/octubre/2022**
Asunto: **Revisión de trabajo escrito**

C. MARIO LEONCIO ARRIJOA RODRÍGUEZ
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
PRESENTE.-

Los que suscriben, miembros del jurado, han realizado la revisión de la Tesis del (la) C.

ZAIRA ELIZABETH DELGADO HUERTA

La cual lleva el título de:

**“Desarrollo del proceso de hidrocarbonización aplicada a RSUO
provenientes de una planta de separación para mejorar su poder calorífico”**

Y concluyen que se acepta.

ATENTAMENTE
Excelencia en Educación Tecnológica®
CIENCIA – TÉCNICA - CULTURA®

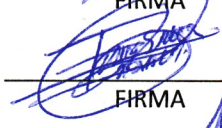
PRESIDENTE: DR. ALEJANDRO ALVARADO LASSMAN

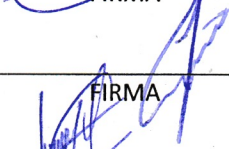
SECRETARIO: DR. ERIK SAMUEL ROSAS MENDOZA

VOCAL: MIQ. NORMA ALEJANDRA VALLEJO CANTÚ

VOCAL SUP.: DR. JUAN MANUEL MÉNDEZ CONTRERAS



FIRMA


FIRMA


FIRMA


FIRMA

TA-09-18



Declaración de originalidad y cesión de derechos

Orizaba, Veracruz, el día 24 del mes de noviembre del año 2022.

La que suscribe

C. Zaira Elizabeth Delgado Huerta

Declaro que esta tesis, que tiene una extensión de 105 cuartillas, ha sido escrita por mí y constituye el registro escrito del trabajo de la tesis titulada

**"DESARROLLO DEL PROCESO DE HIDROCARBONIZACIÓN APLICADA A RSUO
PROVENIENTES DE UNA PLANTA DE SEPARACIÓN PARA MEJORAR SU PODER
CALORÍFICO"**

del programa: Maestría en Ciencias en Ingeniería Química bajo la asesoría y dirección del Dr. Alejandro Alvarado Lassman y el Dr. Erik Samuel Rosas Mendoza y no ha sido sometida en ninguna otra institución previamente.

Todos los datos y las referencias a materiales ya publicados están debidamente identificados con su respectivo crédito e incluidos en las notas bibliográficas y en las citas que se destacan como tal y, en los casos que así lo requieran, cuento con las debidas autorizaciones de quienes poseen los derechos patrimoniales. Por lo tanto, me hago responsable de cualquier litigio o reclamación relacionada con derechos de propiedad intelectual, exonerando de toda responsabilidad al Tecnológico Nacional de México campus Orizaba.

También declaro que, al presentar esta tesis, cedo los derechos del trabajo al Tecnológico Nacional de México campus Orizaba para su difusión, con fines académicos y de investigación, bajo las regulaciones propias de la institución y que si existe algún acuerdo de confidencialidad de la información lo haré saber en forma escrita para que se omitan las secciones correspondientes.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y del director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección: depi_orizaba@tecnm.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente de este.

Nombre y firma

Zaira Elizabeth Delgado Huerta



DEDICATORIAS

Principalmente quiero agradecer a mi Dios y Señor Jesús que permitió que todo esto fuera posible, Él es mi todo, mi esperanza, mi refugio y la razón de lo que soy. Porque de Él, y por Él y para Él son todas las cosas, a Él sea la gloria por los siglos. Amén. Romanos 11:36.

A mi mamá Dra. Leticia Norma Huerta Conde por su apoyo incondicional durante toda mi vida, gracias por siempre alentarme a superarme, por darse sin medida y ser mi ejemplo, su amor ha sido mi sostén, te amo.

A mi papá Daniel Delgado Ramos gracias por siempre tener interés en mi investigación, por procurarme y amarme aún en la distancia, te amo.

A el amor de mi vida I.Q. Leonardo Alberto Nieto Ruiz gracias por todo su apoyo tanto emocional, como profesional en gran parte del trabajo físico que conllevó este proyecto, gracias por siempre motivarme y creer en mí, pero sobre todo por amarme como yo te amo a ti.

A Cristina Luna y Antonio Navarrete por todo lo que hacen por mí, su amor, servicio y dedicación son mi ejemplo, hacen completa a nuestra pequeña familia.

A mi hermana Andrea Delgado y el resto de mi familia por su amor durante estos años, gracias por todo.

A mis amigos y compañeros de laboratorio, en especial a Alexa Salgado y Karen Arias, gracias por ayudarme a crecer en esta área, por apoyarme y hacer esta etapa una grata experiencia y lindo recuerdo, que Dios les bendiga y prospere siempre.

A la Dra Ofelia Landeta y a mi querido amigo Lic. Rubén Juárez por todo el apoyo que me brindaron durante mi paso por la maestría, lo cual demuestra su dedicación y las grandes personas que son.

De todo corazón, muchas gracias a todos.

RECONOCIMIENTOS

A mis asesores de tesis el Dr. Alejandro Alvarado Lassman y el Dr. Erik Samuel Rosas Mendoza por brindarme su apoyo y correcciones, gracias por haberme aceptado como parte de este grupo de trabajo y guiarme durante este proceso.

A mis revisores de tesis la M.I.Q. Norma Alejandra Vallejo cantú y el Dr. Juan Manuel Méndez Contreras por compartir sus conocimientos mediante las sugerencias dadas para el enriquecimiento de este trabajo de investigación.

Al Dr. Carlos Velasco Santos y la Dra. Ana Laura Martínez Hernández del Instituto Tecnológico de Querétaro por las asesorías proporcionadas y la realización de diferentes análisis necesarios en esta investigación.

Al Instituto Tecnológico de Orizaba por permitir el uso de sus instalaciones durante el estudio de la maestría y la ejecución del trabajo de investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por haberme proporcionado la beca (CVU): 1078982, porque este apoyo hizo posible la realización de mis estudios de maestría.

Al COVEICYDET por el financiamiento otorgado con Clave 15 1447, el cual permitió la realización de este proyecto

RESUMEN

Desarrollo del proceso de hidrocarbonización aplicada a RSUO provenientes de una planta de separación para mejorar su poder calorífico

Elaborado por: Ing. Zaira Elizabeth Delgado Huerta

Dirigida por: Dr. Alejandro Alvarado Lassman

Dr. Erik Samuel Rosas Mendoza

La biomasa proveniente de los residuos orgánicos se considera un problema creciente en cualquier sector por su complejidad y volumen, por lo que existen diferentes técnicas para su tratamiento, siendo la hidrocarbonización (HTC, por sus siglas en inglés) un método prometedor, que consiste en la conversión termoquímica de un sustrato orgánico húmedo para obtener compuestos carbonosos con aplicación en bionergéticos. En este trabajo se utilizó la fracción sólida de los Residuos Sólidos Urbanos Orgánicos (RSUO) provenientes de una planta de separación y trituración de residuos orgánicos y sólidos, los cuales fueron acondicionados, pretratados y caracterizados, para posteriormente ser llevados a un proceso de HTC utilizando dos reactores, el primero de calentamiento externo, donde las condiciones óptimas encontradas fueron 220°C a 3h, con un poder calorífico de 20.36 MJ/kg y un rendimiento del 48.39% y el segundo de calentamiento semiautomatizado, con condiciones óptimas de 190°C durante 1 h obteniendo un poder calorífico de 17.6 MJ/kg con un rendimiento del 38 % para el hidrochar y 67.14% para el bioaceite, además con presencia de gas para este reactor. A los diferentes hidrochar se les realizó una caracterización fisicoquímica, así como espectroscopia, SEM y análisis elemental donde se encontraron grupos funcionales característicos de los compuestos carbonosos, estructuras morfológicas de carbón y un aumento en general del porcentaje de contenido de carbono, por lo que se asevera la factibilidad de este proceso como una alternativa viable para la generación de energía y disposición de residuos.

ABSTRACT

Development of the hydrocarbonization process applied to MOSW from a separation plant to improve its calorific value

By: Ing. Zaira Elizabeth Delgado Huerta

Advisors: Dr. Alejandro Alvarado Lassman

Dr. Erik Samuel Rosas Mendoza

Biomass from organic waste is considered a growing problem in any sector due to its complexity and volume, so there are different techniques for its treatment, with hydrocarbonization (HTC) being a promising method, which consists of the thermochemical conversion of a humid organic substrate to obtain carbonaceous compounds with application in bioenergy. In this work, the solid fraction of Organic Urban Solid Waste (RSUO) from an organic and solid waste separation and grinding plant was used, which were conditioned, pretreated and characterized, to later be taken to a HTC process using two reactors, the first with external heating, where the optimal conditions found were 220°C at 3h, with a calorific value of 20.36 MJ/kg and a yield of 48.39%, and the second with semi-automated heating, with optimal conditions of 190°C for 1 h obtaining a calorific value of 17.6 MJ/kg with a yield of 38% for hydrochar and 67.14% for bio-oil, in addition to the presence of gas for this reactor. A physicochemical characterization was carried out on the different hydrochar, as well as spectroscopy, SEM and elemental analysis where characteristic functional groups of the carbonaceous compounds, morphological structures of carbon and a general increase in the percentage of carbon content were found, for which reason asserts the feasibility of this process as a viable alternative for energy generation and waste disposal.

INDICE

LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABLAS.....	vii
NOMENCLATURA	viii
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	2
Objetivo general.....	2
Objetivos específicos.....	2
JUSTIFICACIÓN	3
CAPÍTULO 1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	5
1.1 Generación de Residuos	5
1.1.1 Residuos Sólidos Urbanos (RSU)	6
1.1.2 RSU en el mundo y Latinoamérica.....	7
1.1.3 RSU en México y su composición	9
1.1.4 RSU en Orizaba, Veracruz.....	12
1.2 Gestión Manejo, y disposición de los RSU.	14
1.2.1 Plantas de tratamiento y/o de aprovechamiento de los RSU	15
1.2.2 Marco legal del aprovechamiento energético de los RSU.....	17
1.2.3 Disposición y aprovechamiento de los RSU, Planta ECORI	18
1.3 Combustibles derivados de RSU	20
1.4 Residuos Orgánicos.....	21
1.5 Biomasa.....	23
1.6 Hidrocarbonización como técnica para el tratamiento de RSUO	23

1.6.1 Proceso de Hidrocarbonización	25
1.6.2 Variables importantes en la Hidrocarbonización	26
1.6.3 Productos obtenidos después del proceso de hidrocarbonización.....	28
1.6.5 Hidrochar.....	29
1.7 Beneficios del proceso de HTC	30
1.8 Hidrochar como bioenergético	31
1.9 Estado del arte.....	33
CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS	37
2.1 Obtención de RSUO	38
2.2 Acondicionamiento del RSUO	38
2.2.1 Cuarteo	38
2.2.2 Pretratamiento mecánico del RSUO	39
2.3 Caracterización del ROC	40
2.3.1 Determinación de pH.....	42
2.3.2 Determinación de humedad	42
2.3.3 Determinación de sólidos totales y volátiles	42
2.3.4 Determinación de cenizas	43
2.3.5 Análisis elemental	44
2.3.6 Espectroscopia Infrarroja, Raman, UV-vis y SEM.....	44
2.4 Hidrocarbonización	45
2.4.1 Descripción de los Reactores para el proceso de HTC.....	46
2.4.2 Proceso en reactor de calentamiento externo (R1)	48
2.4.3 Proceso en reactor automatizado de calentamiento propio (R2)	49
2.4.4 Separación de la fracción sólida y líquida	50

2.4.5 Poder calorífico	51
2.5 Caracterización del hidrochar	52
2.3.1 Determinación de pH.....	52
2.3.2 Determinación de humedad	53
2.3.3 Determinación de sólidos totales y volátiles	53
2.3.4 Determinación de cenizas	53
2.3.5 Análisis elemental y Espectroscopia Infrarroja, Raman, UV-vis y SEM	53
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	55
3.1 Recolección, separación y acondicionamiento de los RSUO.	55
3.2 Caracterización fisicoquímica de los RSUO.	60
3.3 Caracterización fisicoquímica de los diferentes hidrochar	61
3.4 Análisis elemental	67
3.5 Espectroscopia de los hidrochar	69
3.5.1 Espectros del reactor de calentamiento externo (R1)	70
3.5.2 Espectros del reactor de calentamiento propio (R2)	76
3.6 Microscopia electrónica de barrido	80
3.7 Poder calorífico y rendimiento	81
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	87
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Residuos Sólidos Urbanos	6
Figura 1.2 Clasificación General de los RSU (SEMARNAT, 2019)	7
Figura 1.3 Generación per cápita de RSU por país (Banco Mundial, 2018).....	8
Figura 1.5 Generación RSU por entidad federativa (SEMARNAT, 2020)	10
Figura 1.6 Composición promedio RSU en México (SEMARNAT, 2020).....	11
Figura 1.7 Mapa de relieve Orizaba, Veracruz (INEGI, 2010)	12
Figura 1.8. Generación RSU 2000-2017 en Orizaba (Limpia pública, 2017)	13
Figura 1.9 Planta ECORI.....	14
Figura 1.10 Procesos de aprovechamiento de RSU (SEMARNAT, 2020)	17
Figura 1.11 Legislación Energética de RSU (Salas <i>et al.</i> , 2016).....	18
Figura 1.12 Triturador Komptech modelo TERMINATOR 2200	19
Figura 1.13 Diagrama de flujo del proceso en la planta ECORI	20
Figura 1.14 Comparación por categoría del 2012 Y 2018 (SEMARNAT, 2020).....	22
Figura 1.15 Hidrocarbonización (Guachi, 2019)	24
Figura 1.16 Conversión de la Celulosa por HTC (Maniscalco <i>et al.</i> , 2020)	25
Figura 1.17 Productos del proceso HTC (Funke y Ziegler, 2010)	28
Figura 1.18 Hidrochar.....	32
Figura 2.1 Diagrama de la metodología del proyecto de investigación	37
Figura 2.2 Muestra de RSUO	38
Figura 2.3 Pesaje y adición de los RSU para el cuarteo	39
Figura 2.4 Sedimentación, Reducción y centrifugación del RSUO.....	40
Figura 2.5 Reactor automatizado de calentamiento propio	47

Figura 2.6 Reactor automatizado de calentamiento propio	48
Figura 2.7 Muestra para el proceso en reactor R1	49
Figura 2.8 Muestras para el reactor R2, relación 1:1 Biomasa-agua	50
Figura 2.9 separación de la fracción sólido-liquido.....	51
Figura 2.10 Calorímetro LECO A600	52
Figura 3.1 Recolección del RSU de la planta ECORI.....	55
Figura 3.2. Cuarteo de RSU periodo septiembre- diciembre.....	56
Figura 3.3 Cuarteo de RSU periodo enero-abril.....	56
Figura 3.4 Composición de residuos orgánicos.....	57
Figura 3.5 Composición de RSU enero-abril.....	58
Figura 3.6 Almacenamiento del Residuo Orgánico	59
Figura 3.7. Espectro IR del RSUO para el reactor R1.....	70
Figura 3.8. Espectros IR hidrochar a 220°C 3h	71
Figura 3.9. Espectros IR hidrochar a 220°C 5h	71
Figura 3.10. Espectros Raman del hidrochar a 220°C 3h	72
Figura 3.11. Espectros Raman del hidrochar a 220°C 5h	73
Figura 3.12. Espectro UV-Vis hidrochar a 220°C 3h	74
Figura 3.13. Espectros UV-Vis hidrochar a 220°C 5h	74
Figura 3.14 Espectros Drx.....	75
Figura 3.15 Espectro IR del RSUO para el reactor R2.....	76
Figura 3.16 Espectro IR hidrochar 180°C 1 h.....	77
Figura 3.17 Espectro IR hidrochar 190°C 1 h.....	78
Figura 3.18 Espectro IR hidrochar 190°C 2 h.....	78
Figura 3.19 Espectro IR hidrochar 200°C 1 h-Réplica.....	79

Figura 3.20 Espectro IR hidrochar 200°C 2 h-Réplica.....	79
Figura 3.21 SEM de 220°C 3h.....	80
Figura 3.22 SEM de 220°C 5h.....	81
Figura 3.23 Poder calorífico R1.....	83
Figura 3.24 Poder calorífico R2.....	85
Figura 3.25 Generación de gas R2	86

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1 Gestión de los RSU en Latinoamérica (Segura <i>et al.</i> , 2020)	9
Tabla 1.2 Promedio de RSU enviados a tratamiento y recuperación (INEGI, 2017) .	16
Tabla 2.1 Métodos para la caracterización del ROC	41
Tabla 2.2 Condiciones de corridas del proceso de HTC R1.....	46
Tabla 2.3 Condiciones de corridas del proceso de HTC R2.....	46
Tabla 3.1 Composición de los RSU para el reactor R1	58
Tabla 3.2 Composición de los RSU para el reactor R2	59
Tabla 3.3 Caracterización fisicoquímica promedio de los RSUO para R1	60
Tabla 3.4 Caracterización fisicoquímica de los RSUO para R2	60
Tabla 3.5 Condiciones de temperatura y tiempo por lote, R1	62
Tabla 3.6 Caracterización fisicoquímica del hidrochar utilizando el reactor R1.....	63
Tabla 3.7 Condiciones de temperatura y tiempo por lote R2	65
Tabla 3.8 Caracterización fisicoquímica del hidrochar utilizando el reactor R2.....	66
Tabla 3.9. Análisis elemental de muestras representativas del reactor R1	67
Tabla 3.10. Análisis elemental de muestras representativas del reactor R2	69
Tabla 3.11 Rendimiento y poder calorífico del reactor R1.....	82
Tabla 3.12 Rendimiento y poder calorífico del reactor R2.....	84

NOMENCLATURA

% H	Porcentaje de Humedad
HTC	Hidrocarbonización (por sus siglas en inglés)
pH	Potencial de Hidrógeno
RDF	Combustible derivados de residuos (por sus siglas en inglés)
RSU	Residuos Sólidos Urbanos
RSUO	Residuos Sólidos Urbanos Orgánicos
RME	Residuos de Manejo Especial
RP	Residuos Peligrosos
SM	Standard Methods
ST	Sólidos Totales
STF	Sólidos Totales Fijos
SV	Sólidos Volátiles
IR	Infrarrojo
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido (por sus siglas en inglés)

INTRODUCCIÓN

Un residuo no aprovechable es aquel que no ofrece ninguna posibilidad de aprovechamiento, reutilización o re-incorporación en un proceso productivo, además de que no posee valor comercial, por lo que genera costos de tratamiento y disposición final (Ochoa, 2020). En el caso de los residuos orgánicos estos en su mayoría son considerados residuos no aprovechables, siendo que para el año 2017 constituyeron más del 50% de los RSU generados en México (SEMARNAT, 2019).

Los residuos sólidos orgánicos poseen alto contenido de humedad y complejidad en la materia orgánica, lo cual genera un problema para eliminar este tipo de biomasa (Fernández *et al.*, 2015). Resulta conveniente buscar técnicas que permitan no sólo reducir costos de la eliminación de biomasa sino también generar productos valorizables y útiles a partir de este tipo de residuos, por lo que la hidrocarbonización se presume factible para afrontar esta situación.

Para abordar el proyecto de investigación presentado, es necesario conocer en que consiste la hidrocarbonización, así como su uso al ser aplicado para la reducción de los residuos sólidos orgánicos. De igual manera se analizarán estudios realizados por diversos autores con el fin de conocer la aplicación de esta técnica para poder generar un proceso en el cual se traten estos residuos obtenidos de la Planta Separadora y Trituradora de Residuos Orgánicos y Sólidos (ECORI) perteneciente al municipio de Orizaba, Veracruz, la cual tiene soporte técnico de la empresa Geocycle y que pretende dar solución a las 120 toneladas de residuos provenientes de recolección de la ciudad, de los cuales 25 % son RSO (Sánchez, 2021).

El presente proyecto busca desarrollar el proceso de hidrocarbonización para reducir los daños ambientales provocados por la contaminación de residuos sólidos urbanos orgánicos provenientes de ECORI y al mismo tiempo poder dar respuesta a la generación de bioenergéticos por esta técnica con el fin de obtener buenos niveles de poder calorífico y así contribuir al crecimiento del conocimiento en estas áreas.

OBJETIVOS

Objetivo general

Desarrollar el proceso de hidrocarbonización de los residuos sólidos urbanos orgánicos provenientes de la planta de separación ECORI como fuente de bioenergéticos.

Objetivos específicos

- Realizar el acondicionamiento RSUO provenientes de la planta ECORI.
- Realizar el proceso de hidrocarbonización de los RSUO variando las condiciones de temperatura y tiempo.
- Caracterizar el hidrochar obtenido a las diferentes condiciones.
- Evaluar el rendimiento energético.

JUSTIFICACIÓN

La biomasa proveniente de los residuos se encuentra en cualquier sector, ya sea agrícola, industrial o en el consumo de la población, estos residuos necesitan una eliminación apropiada, por lo que existen diferentes procesos en los cuales se aprovecha la biomasa, como lo son la combustión, pirólisis, la licuefacción y la hidrocarbonización por mencionar algunos (Guachi, 2019).

Un proceso alternativo para transformar la biomasa es la carbonización hidrotérmica o hidrocarbonización (HTC, por sus siglas en inglés), la cual consiste en la conversión termoquímica para tratar directamente un sustrato orgánico húmedo y obtener compuestos carbonosos para múltiples aplicaciones (Maniscalco *et al.*, 2020).

La Planta Separadora y Trituradora de Residuos Orgánicos y Sólidos (ECORI) perteneciente al municipio de Orizaba, Veracruz ayuda a reducir la problemática que se genera por costos de transportación, confinamiento y generación de lixiviados por residuos sólidos municipales al separarlos de manera adecuada, recolectando aproximadamente 120 toneladas diarias de RSU, las cuales el 75% son residuos inorgánicos (valorizables y no valorizables), donde los residuos inorgánicos no valorizable se destinan a los hornos de una planta cementera para su transformación en energía calorífica y los valorizables se vende con el propósito de generar ingreso al ayuntamiento. En cuanto al porcentaje excedente que corresponde al 25% son residuos orgánicos que van directamente al relleno sanitario al no tener actualmente otra disposición. Por lo anterior, se busca implementar el proceso de carbonización hidrotérmica a la biomasa de residuos orgánicos con el fin de analizar el alto poder calorífico del compuesto carbonoso obtenido denominado hidrochar y así poder darle un valor agregado al producto debido a la posibilidad de emplearlo como un combustible para uso industrial, obteniendo las mejores condiciones de operación para este proceso.

CAPÍTULO 1

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

CAPÍTULO 1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 Generación de Residuos

A medida que la población crece, se incrementa la cantidad de los residuos y se contempla que la tendencia siga en aumento debido al desarrollo económico de la sociedad. El aumento de residuos generados causa problemas económicos, sociales y ambientales relacionados con el depósito de basura, por esta razón se requieren sistemas integrales en gestión de los residuos los cuales sean económicamente viables con tratamientos ambientalmente sostenibles y eficientes para la eliminación de estos (Güereca *et al.*, 2015).

Los residuos formalmente son los materiales o productos que se desechan cualquiera que sea su estado: sólido, semisólido, líquido o gaseoso, éstos necesitan estar sujetos a tratamiento o disposición final con base en lo estipulado por la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (LGPGIR, 2003).

De acuerdo con sus características y orígenes son clasificados en tres grupos: Residuos Sólidos Urbanos (RSU), Residuos de Manejo Especial (RME) y Residuos Peligrosos (RP), dentro de los cuales los RSU son aquellos que la población genera comúnmente y donde el municipio es el encargado de darles un tratamiento o disposición, como se presenta en la Figura 1.1.



Figura 1.1 Residuos Sólidos Urbanos

1.1.1 Residuos Sólidos Urbanos (RSU)

Los Residuos Sólidos Urbanos son aquellos generados en las casas habitación, debido a la eliminación de los materiales que utilizan en las actividades domésticas, de los productos que se consumen y de sus envases, embalajes o empaques, así mismo, residuos de actividades dentro de establecimientos o en la vía pública con características domiciliarias, siempre que la ley no determine alguna otra cosa (LGPGIR, 2003).

Estos residuos se clasifican de manera general como se presenta en la Figura 1.2.



Figura 1.2 Clasificación General de los RSU (SEMARNAT, 2019)

1.1.2 RSU en el mundo y Latinoamérica

La producción a nivel mundial de los RSU para el año 2012 se calculó en 1.3 billones de toneladas diarias (Hoornweg y Bhada-Tata, 2012), solo al paso de unos años para el 2016 ya se habían alcanzado las 2.01 billones de toneladas diarias por lo que si no se implementan medidas de manera urgente se estima que para el 2050 los desechos a nivel mundial crecerán un 70 % con respecto a los niveles actuales registrados (Banco Mundial, 2018).

El promedio mundial de la generación per cápita por día de residuos de acuerdo con el Banco Mundial para 2016 fue de 0.74 kg, y varía de país a país, cómo se presenta en la Figura 1.3.

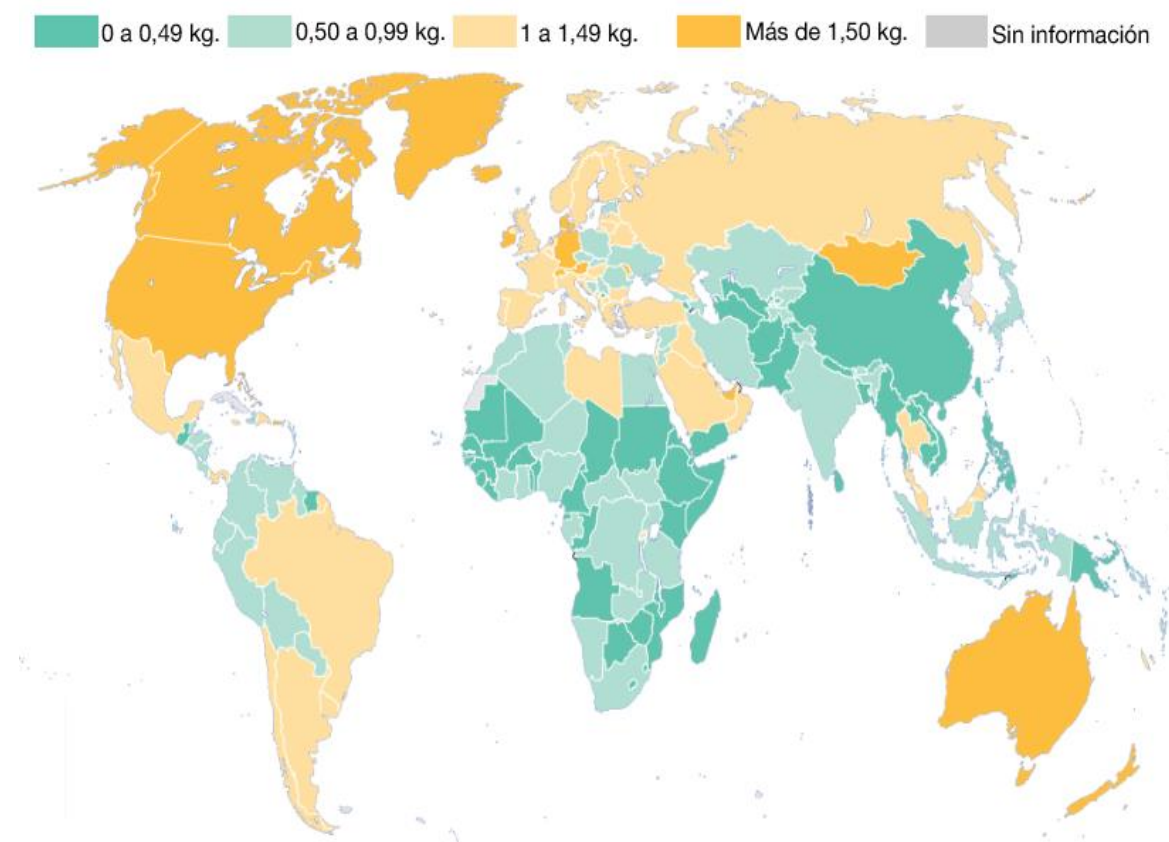


Figura 1.3 Generación per cápita de RSU por país (Banco Mundial, 2018)

De acuerdo con la ONU medio ambiente en su informe del 2018, en América Latina y el Caribe la gestión de los Residuos continúa siendo uno de los mayores retos ya que el 90 % de estos no se aprovechan y 145, 000 t/día se mandan a basureros, tiraderos a cielo abierto y rellenos sanitarios no controlados, la proyección de los RSU en esta región se presenta en la Figura 1.4.

Los países de América latina deber ver sus necesidades en cuanto a la gestión de residuos e implementación de medidas, planes y políticas que vayan de acuerdo con sus situaciones económicas y sociales, con el fin de disminuir el impacto negativo por el mal manejo de los residuos donde la prevención en la generación y el reciclaje tienen que ser los objetivos principales (Segura *et al.*, 2020)

La Tabla 1.1 presenta la Gestión de RSU en esta región considerando la generación, el reciclaje y compostaje de estos residuos.

Tabla 1.1 Gestión de los RSU en Latinoamérica (Segura *et al.*, 2020)

País	No. Habitantes	Generación de Residuos Sólidos Municipales	% de material reciclado	% de compostaje	Total	Año
Argentina	42981.515	17910.550	6	-	6	2014
Bolivia	10724.705	2219.052	12.1	0.4	12.5	2015
Brasil	205962.108	79889.010	1.4	0.2	1.6	2015
Chile	17910.00	7530.879	0.4	0.4	0.8	2009
Colombia	48653.00	13475.241	17.2	-	17.2	2011
Cuba	11303.687	2692.692	9.5	-	9.5	2007
Ecuador	16144.368	5297.211	12.9	-	12.9	2015
México	125890.949	53100.00	5.0	-	5.0	2015
Perú	30973.354	8356.711	4.0	-	4.0	2014
Puerto Rico	3473.181	4170.953	14	-	14.0	2015
República Dominicana	10528.394	4063.910	8.2	-	8.2	2015
Uruguay	3431.552	1260.140	8	-	8.0	2015
Venezuela	28893.080	9779.093	-	-	-	2012

1.1.3 RSU en México y su composición

El Banco Mundial reporta en el 2018 que México genera 1.16 kg/hab/día de residuos siendo el país con mayor generación en América Latina considerando que es un país con ingreso medio alto en comparación con otros países, sin embargo, la generación per cápita reportada a nivel nacional en el 2020 fue de 0.944 kg/hab/día y la generación total de RSU en el país se estimó aproximadamente en 120,128 t/día, donde la

cobertura de recolección se calcula es del 83.87% (SEMARNAT, 2020). Lo anterior mencionado puede discrepar debido a los años en que se reportó y el hecho de que se ha realizado más conciencia en el país sobre la generación de residuos, así como de su separación y recuperación de aquellos residuos que son valorables.

Como se presenta en la Figura 1.5, la Generación de T/día en los diferentes estados del país siendo el Estado de México, Cdmx, Jalisco y Veracruz las entidades federativas que generan la mayor cantidad de RSU en el país.

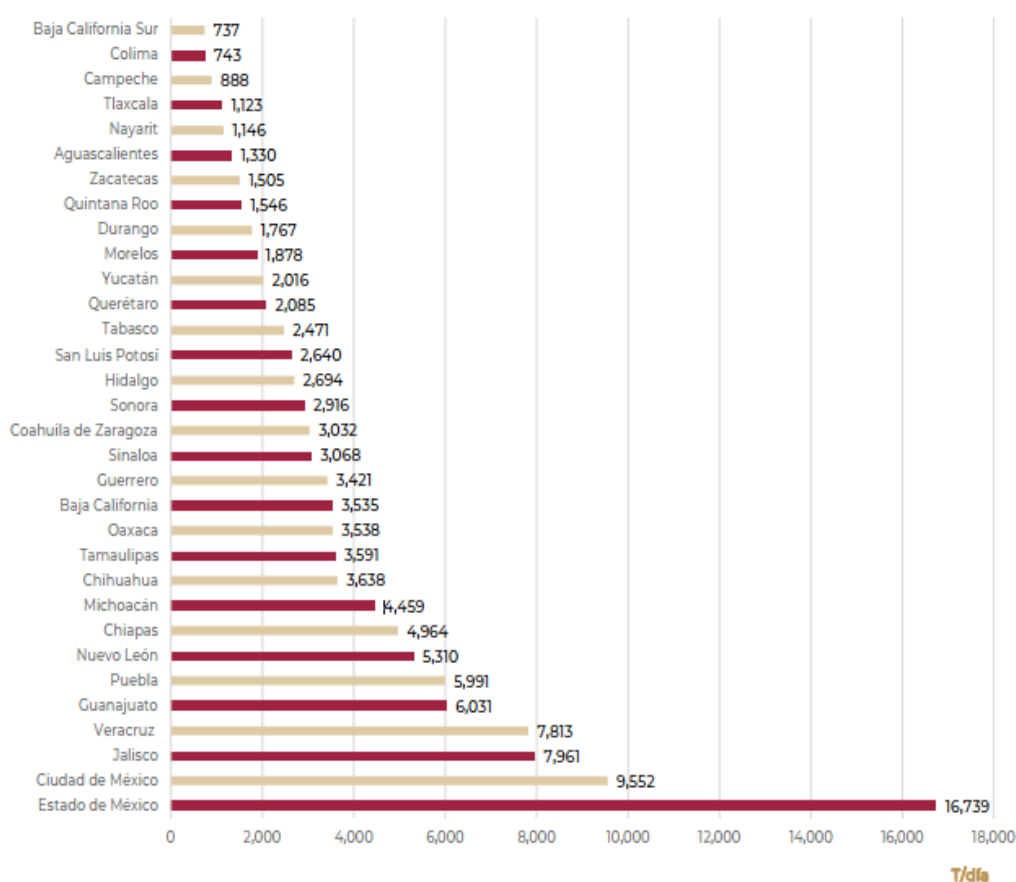


Figura 1.4 Generación RSU por entidad federativa (SEMARNAT, 2020)

De acuerdo con lo mencionado por Acurio *et al.* (1997), la composición de los RSU depende de la circunstancia socioeconómica del país, donde en los países con menos

desarrollo predomina la fracción orgánica, a diferencia de los países con mayor desarrollo, para el caso del México pertenece a los países en vías de desarrollo por lo que aun la parte orgánica es mayor.

La composición de los RSU en la nación corresponde al, 31.56% residuos considerados susceptibles de ser aprovechados, 46.42 % a residuos orgánicos y el 22.03 % a otros residuos que no entran en alguna de estas dos categorías, cómo se presenta en la Figura 1.6.

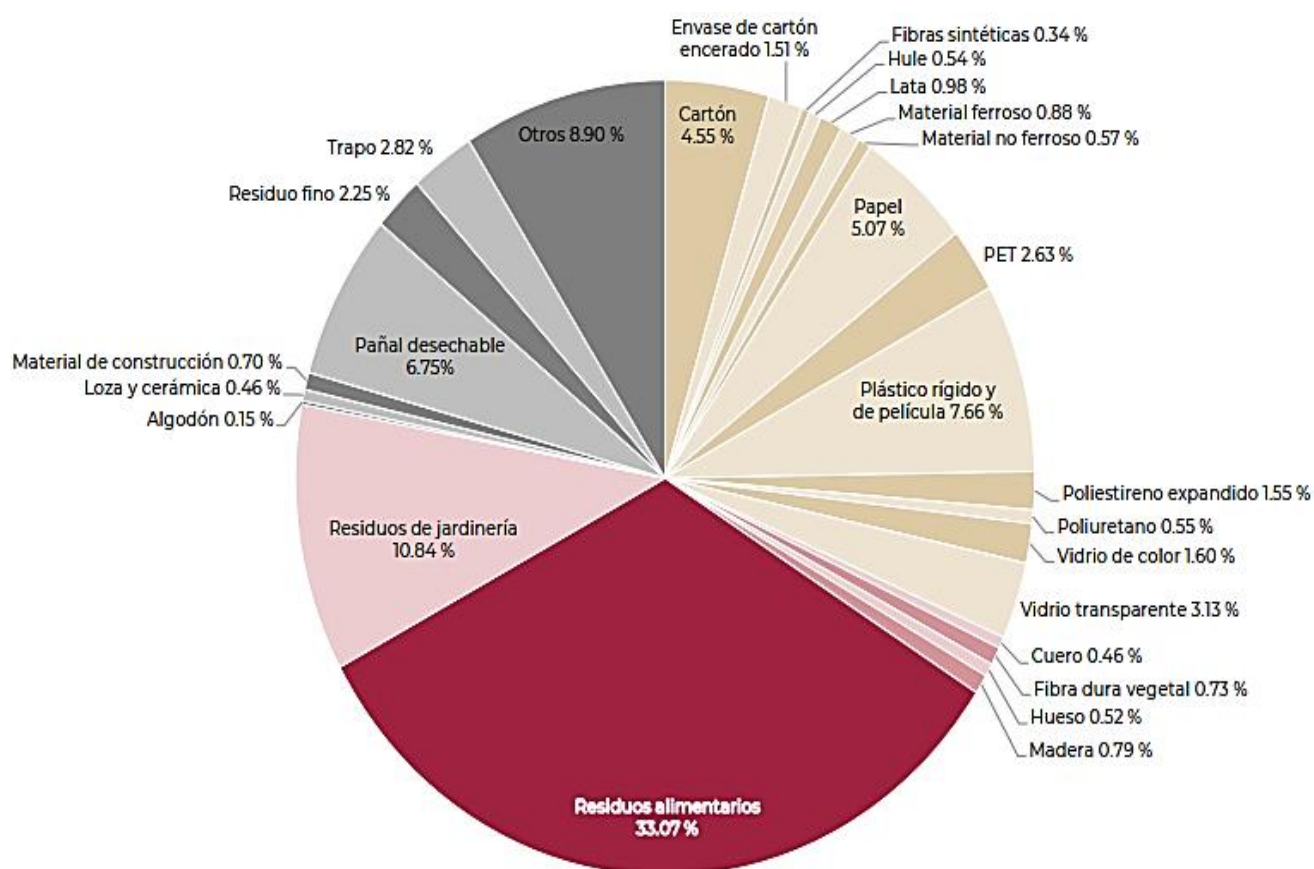


Figura 1.5 Composición promedio RSU en México (SEMARNAT, 2020)

1.1.4 RSU en Orizaba, Veracruz

Orizaba es un municipio el cual ocupa el 0.04% de la superficie del estado de Veracruz en México, colinda con algunos municipios y la ciudad se encuentra rodeada de montañas, cómo se presenta en la Figura 1.7.

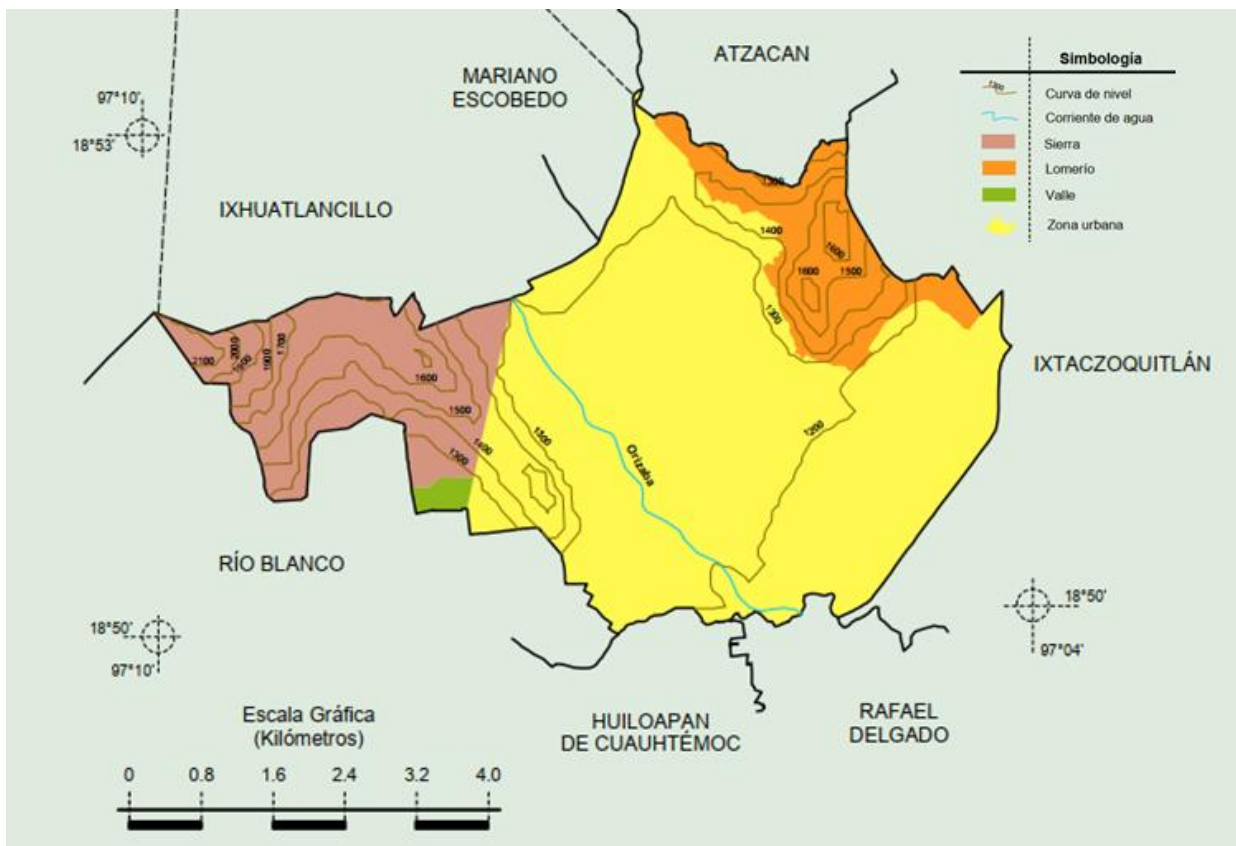


Figura 1.6 Mapa de relieve Orizaba, Veracruz (INEGI, 2010)

Durante el año 2017, el municipio de Orizaba generó aproximadamente 36,029.15 Toneladas de residuos sólidos urbanos, como se presenta en la Figura 1.8 (Limpia-pública, 2017).

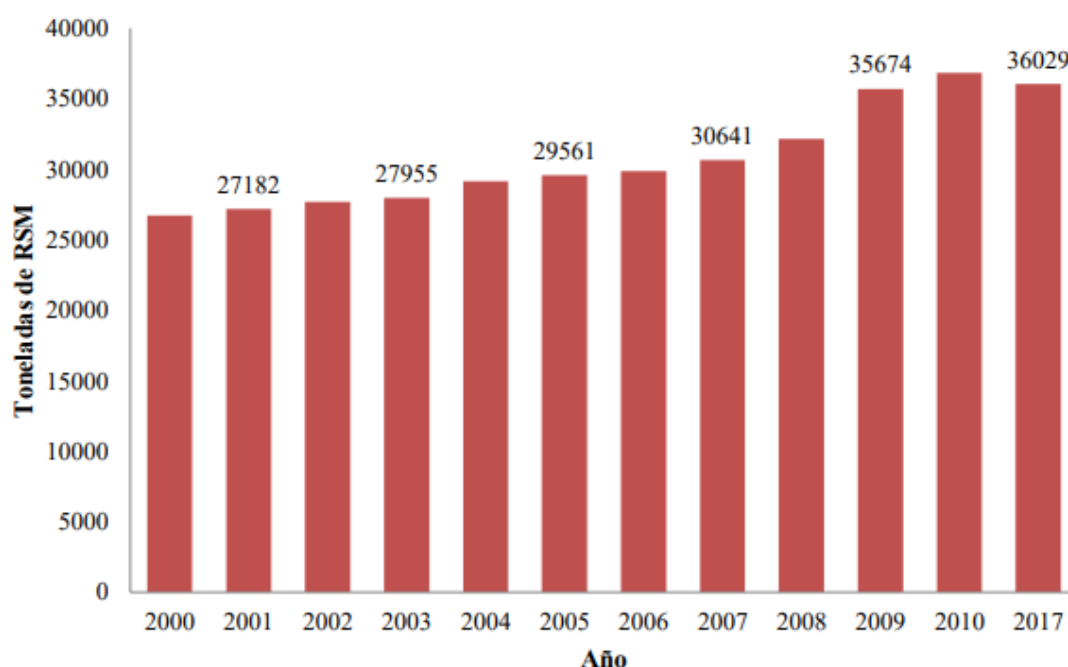


Figura 1.8. Generación RSU 2000-2017 en Orizaba (Limpia pública, 2017)

Actualmente el municipio realiza la recolección de los RSU de forma nocturna de lunes a viernes para las casas habitación, siendo los lunes, miércoles y viernes para orgánicos y el resto de los residuos inorgánicos. En el transcurso del día se recolectan los residuos de mercados, oficinas, escuelas, etc. Los cuales se añaden a la recolección total del municipio, En julio de 2020 adquirió y puso en marcha un sistema para la trituración y separación de los RSU, el cual se estima podría captar los residuos sólidos de 17 municipios de la región centro del estado. La Planta Separadora y Trituradora de Residuos Orgánicos y Sólidos “ECORI”, tiene como fin la separación y trituración de los RSU de manera adecuada para así reducir la problemática ambiental que se genera. Aproximadamente se recolectan 120 toneladas diarias de RSU, donde el 75 % son inorgánicas, de las cuales lo no valorizable va a los hornos de la cementera Holcim para su aprovechamiento como energía calorífica y 25 % son orgánicas que van directamente al relleno sanitario al no tener actualmente otra forma de disposición (Sánchez, 2021). La planta ECORI del municipio mencionado se presenta en la Figura 1.9.



Figura 1.9 Planta ECORI

1.2 Gestión Manejo, y disposición de los RSU.

La generación de residuos está relacionada con la urbanización y el poder adquisitivo de la población, lo que conlleva a estándares de vida altos, donde los niveles de consumo de bienes y servicios se incrementan y por lo consiguiente la cantidad de residuos que se generan, los cuales deben llevar un manejo y disposición. Actualmente casi todas las entidades federativas cuentan con algún relleno sanitario cercano para disponer sus residuos, sin embargo, la mayoría aún tienen tiraderos a cielo abierto (Sedema, 2018).

En México aún los resultados de la gestión de residuos muestran una falta de visión y capacidad institucional, técnica y financiera y si bien existe la ley LGPGIR la realidad es que no se respeta como se debiera y no cuenta con mecanismos para que su aplicación sea correcta, a pesar de tener vigor desde hace más de 15 años. De manera general el esquema que se presenta en gran parte de los municipios es el fitosanitario el cual es viejo en comparación con otros propuestos en el mundo, esto ocasiona que

solamente el 7.24 % de los municipios del país tengan un Plan de gestión integral de los residuos (PGIRS) de los 2 458 que se tienen y de estos únicamente el 5.15 % de residuos se manda a plantas de tratamiento, donde solo el 2 % del material se recupera del total de residuos que son generados. Por todo lo antes mencionado resulta importante impulsar la Gestión integral de residuos sólidos (GIR) (Rosas y Gámez, 2019).

1.2.1 Plantas de tratamiento y/o de aprovechamiento de los RSU

Una planta de tratamiento y/o aprovechamiento de RSU es aquella que tiene instalaciones dedicadas a la valorización de los residuos, lo cual debería ser así siempre para todo lo que desechamos con el objetivo de que sean aprovechados en el país, sin embargo, hay un número limitado de plantas en México siendo 47, ubicadas en 43 municipios de 15 entidades federativas (SEMARNAT, 2020). Se presenta la Tabla 1.2 la cual indica por entidad federativa los RSU que se recolectan a diario, de esos cuanto se manda a plantas de tratamiento y recuperación y la cantidad promedio de materiales recuperados. Las plantas tienen diferentes procesos para el tratamiento y aprovechamiento de los RSU, como se muestra en la Figura 1.10.

Tabla 1.2 Promedio de RSU enviados a tratamiento y recuperación (INEGI, 2017)

Entidad federativa	Cantidad promedio diario de residuos recolectados (kg/día)	Cantidad enviada a plantas de tratamiento (kg/día)	Cantidad promedio diaria de materiales recuperados (kg/día)
Ciudad de México	14033349	2630369	1739177
Nuevo León	4563455	1392130	46128
Quintana Roo	4537830	457630	8192
Tabasco	1990960	248610	2745
Chihuahua	3504383	224530	70453
Jalisco	7450965	103214	63060
Yucatán	1486987	102000	71000
Michoacán	4615059	82380	64656
México	12408892	60717	39733
Oaxaca	1985186	42700	16423
Guanajuato	4155164	25800	10547
Chiapas	2886009	15000	2450
Veracruz	6102414	5980	5980
Puebla	4217944	900	260
Sonora	2467637	750	750
Total	104734930	5392710	2141555

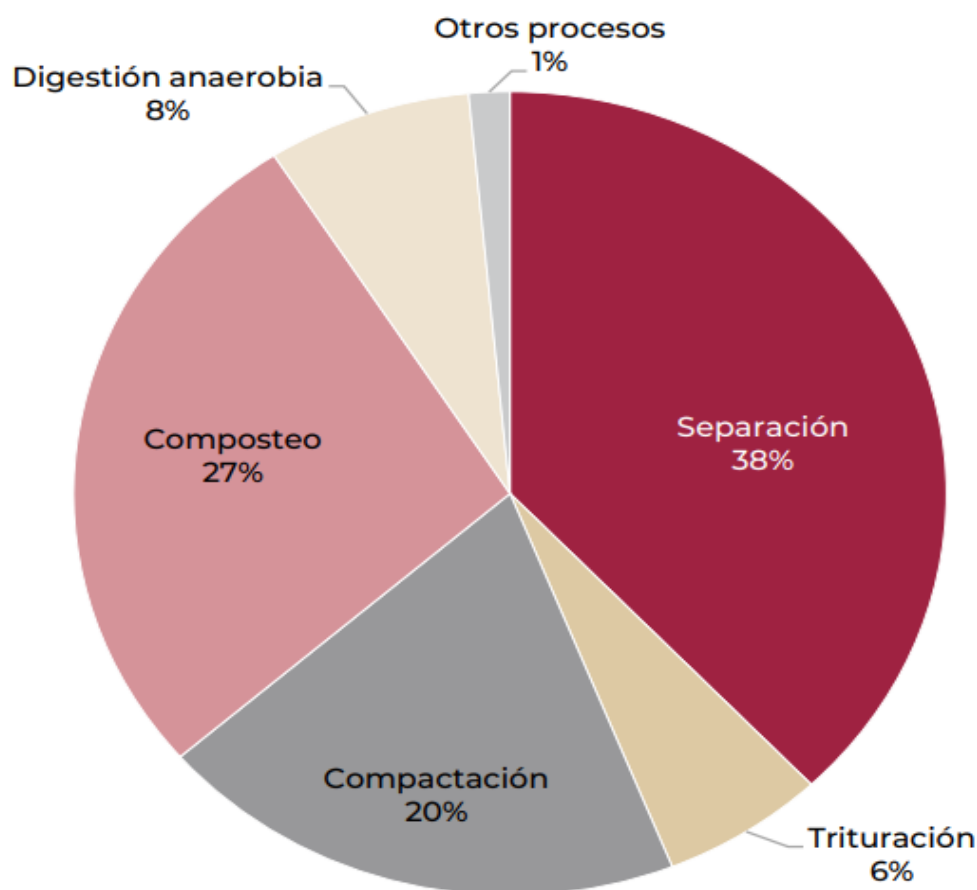


Figura 1.10 Procesos de aprovechamiento de RSU (SEMARNAT, 2020)

1.2.2 Marco legal del aprovechamiento energético de los RSU

El marco legal resulta importante para conocer la manera en la cual es posible aprovechar los RSU generados en la nación. Desde el 2014 se modificó la Constitución política de los estados unidos mexicanos (CPEUM) debido a la reforma energética, por lo cual se estableció que la generación y comercialización de la electricidad ya no es propia solamente del estado, dando oportunidad al desarrollo del sector privado en este ámbito y desplegando la posibilidad de la generación de energías limpias a partir de los residuos orgánicos de cualquier origen, se presenta la Figura 1.11 con las cinco leyes principalmente relacionadas con las nuevas fuentes de energías limpias,

tomando en cuenta que la ley general del equilibrio ecológico y protección al ambiente (LGEEPA) y la Ley general para la prevención y gestión integral de los residuos (LGPGIR) (Salas *et al.*, 2016).



Figura 1.11 Legislación Energética de RSU (Salas *et al.*, 2016)

1.2.3 Disposición y aprovechamiento de los RSU, Planta ECORI

El proceso de separación inicia con el vertido de los RSU en el equipo TERMINATOR 2200 de la marca Komptech, que consta de un tambor triturador de un solo eje de alta torsión y baja velocidad, este se encarga del desgarrar y separación de las bolsas que contienen los residuos triturándolos a su vez.

Posteriormente los residuos caen en una banda transportadora y mediante el uso de un electroimán se retira todo el material metálico. Después se produce la separación de los residuos, esto mediante el uso de un equipo llamado FLOWERDISC, de la marca Komptech, el cual consiste en un mecanismo de rodillos por donde van cayendo los residuos según su tamaño, separando así los RSU en sus fracciones orgánica e inorgánica, además el equipo cuenta con dos cañones de salida para los residuos separados, como se muestra en la Figura 1.12.



Figura 1.12 Triturador Komptech modelo TERMINATOR 2200

Diariamente la planta procesa entre 120 y 150 toneladas de RSU, obteniendo como resultado de la separación un 75 % de residuos inorgánicos (90-113 toneladas) y por otro lado 25 % de residuos orgánicos (30-38 toneladas), como se observa en el diagrama de la Figura 1.13:

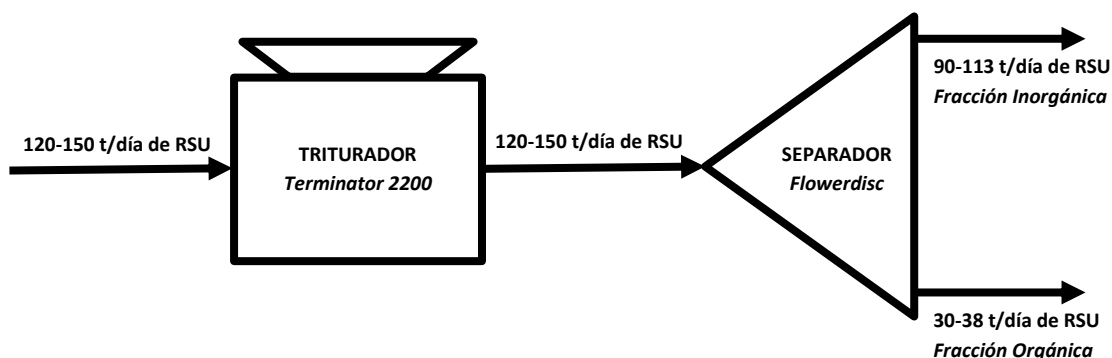


Figura 1.13 Diagrama de flujo del proceso en la planta ECORI

Finalmente, los residuos inorgánicos separados son transportados para ser utilizados como combustible en hornos para la industria cementera Holcim-Apasco, mientras que la fracción orgánica es directamente transportada y depositada actualmente en los rellenos sanitarios.

1.3 Combustibles derivados de RSU

El crecimiento de la población y el desarrollo económico que va cada vez más en aumento plantean desafíos en la economía global, donde uno de los más importantes es el crecimiento energético, la demanda y la cantidad de residuos municipales generados (Bialowiec *et al.*, 2018).

De acuerdo con la Agencia Internacional de Energía, la demanda de electricidad creció cerca de un 5 % en 2021 y se contempla crezca un 4 % en 2022, con respecto a los datos reportados en el 2019 que fueron de 26, 936 TWh, considerando el 2020 como un año atípico debido a la contingencia sanitaria por COVID-19, además la electricidad basada en combustibles fósiles se prevé cubrirá el 40 % en 2022, para el caso del carbón este crecerá un 3 % más en 2022 respecto al aumento ya tenido del 5 % en el 2021, lo que podría establecer un máximo histórico de este combustible. Es por ello por lo que resulta importante que las alternativas de electricidad renovable sigan

creciendo con fuerza aumentando en más del 6 % para el 2022, respecto a incremento del 8 % en 2021(IEA, 2021).

El uso de RSU como combustible es posible mediante la quema del material lo que se denomina quema en masa, sin embargo, a menudo es necesario un procesamiento antes de que se pueda quemar de manera efectiva. El impacto de quemar estos materiales heterogéneos necesita la evaluación de la caracterización física y química de las materias primas. La recuperación de energía de los RSU se puede lograr mediante una combustión directa, gasificación, pirólisis u otro medio novedoso para el tratamiento y aprovechamiento de estos residuos (Brás *et al.*, 2017).

Los procesos de conversión de residuos en energía tienen un gran potencial para abordar el problema creciente del consumo de energía, esta es una forma de reutilizar eficazmente los residuos, debido a que la energía es la producción de residuos, los cuales siempre serán generados por la población. Después de la conversión de los RSU su posterior utilización por lo general es co-incineración o incineración lo cual ocurre principalmente en la industria cementera (Bialowiec *et. al.*, 2017).

Sin embargo, a pesar de todo lo bueno que puede representar la recuperación del poder calorífico de los RSU para la generación de energía, el principal problema con la conversión de los combustibles derivados de residuos (RDF, por sus siglas en Inglés) es la heterogeneidad del material, por lo que difieren en parámetros importantes como el poder calorífico, humedad, cenizas, entre otros (Christensen, 2010).

1.4 Residuos Orgánicos

Los residuos orgánicos son los que se generan más y los que menos se gestionan o tratan, estos representan en México como se mencionó anteriormente el 46.42 %, este porcentaje ha crecido respecto a años anteriores y esto se debe al aumento de la

población, la comparación de los residuos respecto a dos Diagnósticos realizados por SEMARNAT en el 2012 y 2020, se presenta en la Figura 1.12.

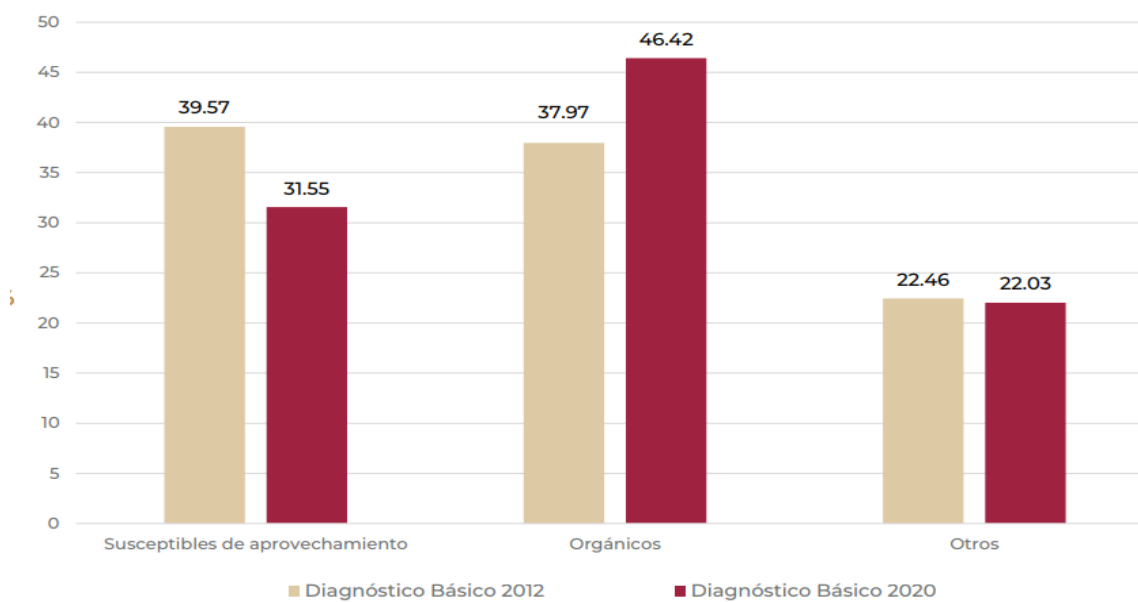


Figura 1.14 Comparación por categoría del 2012 Y 2018 (SEMARNAT, 2020)

La falta de tratamiento en los Residuos Sólidos Urbanos Orgánicos (RSUO) provoca la generación de gases de efecto invernadero y la producción de lixiviados, además de eso también disminuye la calidad de los productos eventualmente reciclables y dificultar dicho proceso debido a la combinación de estos con los RSUO (ONU medio ambiente, 2018).

Para evitar estas situaciones se debe promover la separación de los residuos en el origen y su recolección diferenciada y aunque lo ideal debería de ser la prohibir la disposición de los RSUO en los rellenos sanitarios, la realidad es que resulta difícil, pero se puede dar solución a aquello que no se separa adecuadamente mediante diferentes métodos y alternativas para no solo tratarlo sino además ver la posibilidad de darle un valor agregado.

1.5 Biomasa

La biomasa de manera general se define como toda la materia orgánica producida por procesos biológicos. En el área de la energía, la biomasa es la materia orgánica viva o muerta que puede utilizarse como material combustible o fuente de energética para generación de calor, energía o diferentes tipos de biocombustibles, que, comparada con otros recursos fósiles, tiene la ventaja de cero emisiones de dióxido de carbono (Fantini, 2017; Guachi, 2019).

La mayor parte de los RSUO proviene de energías que son renovables como lo son restos de comida, residuos de poda, hojas y papeles. La biomasa residual es un recurso energético potencial, así como biomasa virgen, sin embargo, para evaluar su potencial energético resulta necesario considerar las cantidades de los diferentes tipos de residuos generados, su poder calorífico y la frecuencia de estos en la muestra. (Fantini, 2017).

1.6 Hidrocarbonización como técnica para el tratamiento de RSUO

Para el tratamiento de los RSUO existen diferentes metodologías, donde la hidrocarbonización resulta prometedora debido a la facilidad del proceso y la innovación que esta causa como alternativa viable y diferente para estos residuos.

Sun *et al.* (2014) estudiaron el efecto de la temperatura, el método de producción y el tipo de materia prima en las propiedades fisicoquímicas y biológicas de los biochar e hidrochar, comparando la pirólisis que opera en este caso a temperaturas de 400–450 °C y a la hidrocarbonización, que se maneja en valores cercanos a los 200 °C. Cabe destacar que el hidrochar producido a partir de la HTC tuvo un pH y un contenido de carbono más bajos que el de la pirólisis; sin embargo, al no operar a temperaturas tan altas resultó más viable en términos económicos y ambientales, por lo cual esta técnica se considera efectiva para el tratamiento de residuos. La hidrocarbonización es un

proceso termoquímico a temperaturas relativamente bajas (180-250 °C) y presiones autógenas en ambiente acuoso. Este proceso nos permite convertir biomasa en un producto carbonoso a menudo denominado hidrochar, a través de una serie de reacciones de hidrólisis, deshidratación, descarboxilación, condensación, polimerización y aromatización en agua subcrítica (Xiao *et al.*, 2018). La Figura 1.13 muestra de manera simple el proceso de HTC.

Hu *et al.* (2010) analizaron la influencia del proceso de hidrocarbonización y las propiedades físicas de los productos finales. Demostraron que el proceso HTC puede racionalmente diseñar una rica familia de materiales de carbono funcionales con importantes aplicaciones de forma sostenible, además destacaron que a diferentes condiciones experimentales de temperatura se dieron como resultado diferentes tipos de materiales carbonosos, siendo que a altas temperaturas se obtuvo un mayor contenido de carbono y algunas de las estructuras exhibieron estructuras grafito; sin embargo cabe mencionar que a baja temperatura se considera una ruta respetuosa con el medio ambiente.

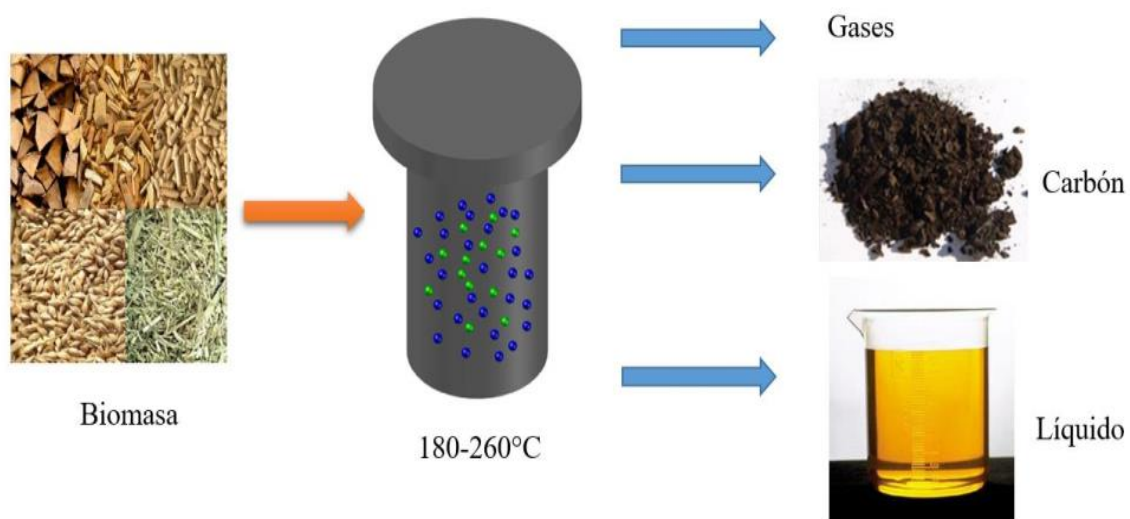


Figura 1.15 Hidrocarbonización (Guachi, 2019)

1.6.1 Proceso de Hidrocarbonización

El proceso de HTC aún no se entiende por completo, pero es posible analizarlo de manera general. Un ejemplo claro de una molécula presente en gran cantidad en los residuos orgánicos es la celulosa que al entrar en el procesos de hidrocarbonización inicia con la reacción de hidrólisis en donde la molécula de agua se divide y rompe el enlace químico de la celulosa para formar la glucosa, posteriormente sucede la reacción química de deshidratación en la cual se elimina el agua permitiendo que la descomposición térmica del sacárido dé como resultado un Hidroximetilfurfural (HMF), luego estos compuestos se agrupan y generan anillos aromáticos en cadena en las reacciones de polimerización y aromatización, para finalmente presentar una condensación intramolecular donde se permite que las partículas se agrupen para formar la estructura del carbón con compuestos oxigenados, lo cual se puede observar en la Figura 1.14 (Maniscalco *et al.*, 2020).

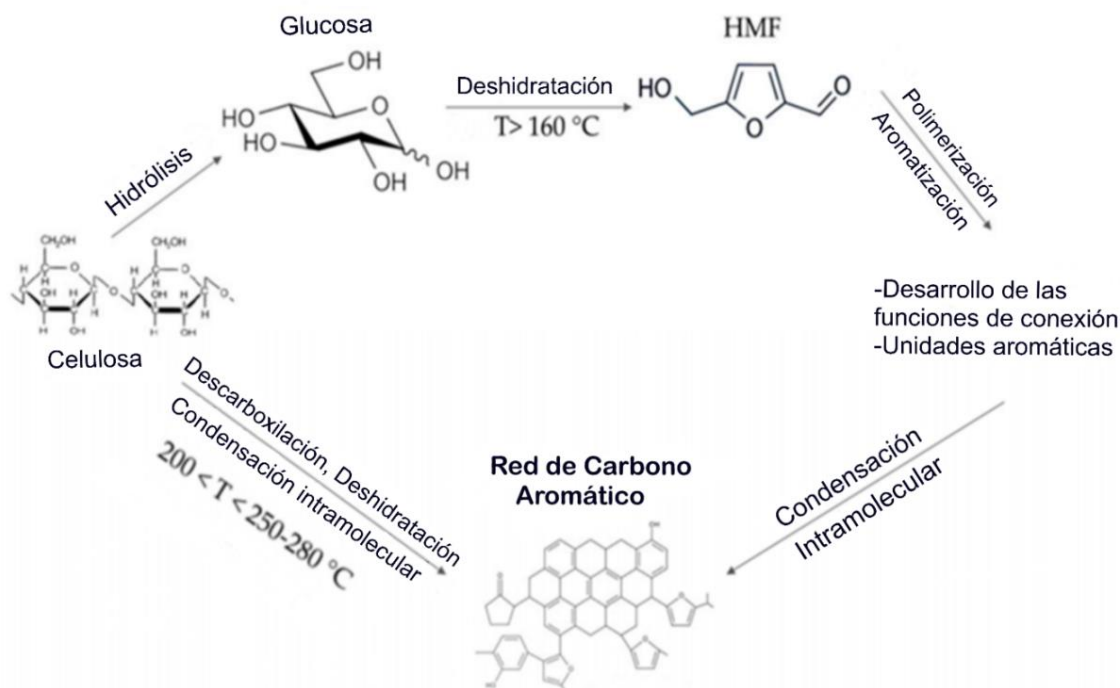


Figura 1.16 Conversión de la Celulosa por HTC (Maniscalco *et al.*, 2020)

Debido a que se ha encontrado que el hidrochar tiene un abundante número de grupos funcionales oxigenados (OFG, por sus siglas en inglés) esto lo convierten en un precursor eficaz para la adsorción de contaminantes, enmienda del suelo y generación de energía (Ronix *et al.*, 2017; Sun *et al.*, 2014).

La presencia de agua suficiente es un componente necesario en el proceso de HTC, aproximadamente un 70 %, ya que a medida que aumentan las temperaturas, las condiciones físicas y las propiedades químicas del agua cambian significativamente, imitando las de los disolventes orgánicos, demostrando tener un efecto autocatalítico sobre la carbonización de la materia prima, promoviendo las reacciones iónicas y de esa manera mejorando en última instancia la hidrólisis (Wantanabe *et al.*, 2004; Funke y Ziegler, 2010).

1.6.2 Variables importantes en la Hidrocarbonización

Temperatura

Se ha argumentado mediante dos modelos cinéticos simples que la carbonización hidrotérmica se rige en gran medida por la temperatura, afecta de manera importante a la hidrólisis y la polimerización, debido a que cambia a mayor temperatura las propiedades químicas del agua lo cual ayuda a la degradación de la biomasa y permite la generación del carbón denominado hidrochar el cual es diferente en porosidad dependiendo la temperatura a la cual se someta el proceso (Funke y Ziegler, 2010; Guachi, 2019).

Tiempo de residencia

El tiempo de residencia en conjunto con la temperatura resulta importante, se ha observado que a un mayor tiempo puede aumentar significativamente el rendimiento y que el aumento o disminución de este tiempo puede disminuir o aumentar los

compuestos oxigenados del producto cuando se aumenta la concentración de la biomasa, todo depende de cómo se dé la polimerización de esta en la conversión al hidrochar, pero esto varía dependiendo el residuo y no funciona igual para todos por lo que resulta importante determinar las condiciones precisas para el o los residuos a ocupar (Sevilla y Fuertes, 2009; Jain, *et al.*, 2016).

Valeriano *et al.* (2020), concluyeron que la temperatura y el tiempo de residencia tienen un impacto positivo o negativo en el proceso de HTC para el rendimiento de eficiencia de la biomasa, siendo que a mayor tiempo se presentó una mayor descomposición.

Relación biomasa- agua

Funke y Ziegler (2010), hicieron una revisión sobre la naturaleza química del proceso de HTC para la evaluación de los mecanismos de reacción de hidrólisis, deshidratación, descarboxilación, aromatización y polimerización por condensación. Tuvieron como fin describir cualitativamente importantes parámetros operativos y para un buen diseño del proceso, por lo que resultó importante la proporción de biomasa-agua la cual se sugirió debe mantenerse lo más alta posible por cuestiones de funcionamiento del proceso, así como por razones económicas.

La polimerización se ve afectada por esta relación de concentración, se presume que se obtienen altos compuestos oxigenados a una concentración mayor siempre y cuando la temperatura sea mayor al igual que el tiempo de residencia, esto debido a que se incrementa la fase de hidrólisis, resulta importante encontrar la relación correcta para cada residuo, pero en general la cantidad de biomasa siempre debe ser mayor a la cantidad de agua (Guachi, 2019).

pH y presión

La presión y el pH son parámetros que no se pueden controlar, ya que el pH es propio de cada residuo y no se altera para el proceso de HTC y la presión se autogenera en

el reactor cerrado completamente. Algunos estudios afirman que el pH no es significativo para la reacción cuando hay varios residuos, pero si en la composición del hidrochar obtenido. En cuanto a la presión esta interviene a lo largo de las reacciones para la conversión de la biomasa y el cambio de fases, pero tiene un bajo impacto en el proceso por mantenerse autógena (Funke y Ziegler, 2010.; Valeriano *et al.*, 2020).

1.6.3 Productos obtenidos después del proceso de hidrocarbonización

En el proceso de hidrocarbonización se generan 3 productos en cantidades diferentes y estas varían dependiendo las condiciones de operación, se pueden observar como en la Figura 1.15.

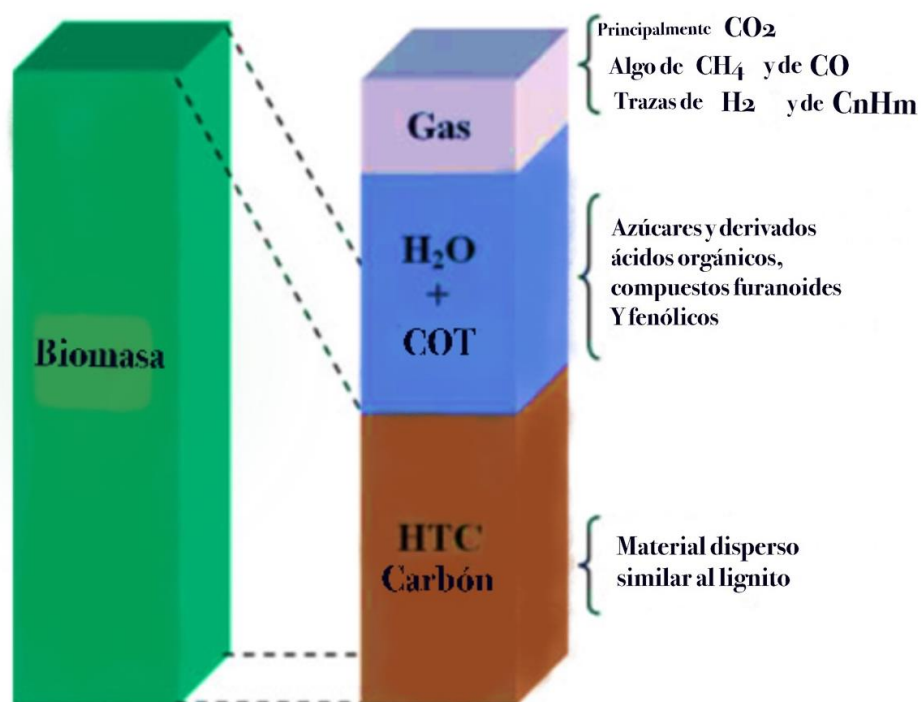


Figura 1.17 Productos del proceso HTC (Funke y Ziegler, 2010)

El producto sólido obtenido es un compuesto carbonoso similar al carbón natural, pero con diferencias elementales debido a su obtención, aunque en composición de carbono es muy similar, los grupos oxigenados varían en el al igual que los elementos inorgánicos, de lo cual aún se sigue investigando para ver cómo afecta en el funcionamiento de hidrochar, dependiendo del uso que se planté dársele. (Hu *et al.*, 2008).

Por otra parte, la fracción líquida es otro de los productos del proceso de HTC, algunas investigaciones señalan que la cantidad de líquido formado es significativamente mayor, pero esto depende de las condiciones de operación. La fase líquida tiene una alta carga de compuestos inorgánicos y orgánicos, de las cuales algunas sustancias químicas se consideran potencialmente valiosas para algún otro proceso (Funke y Ziegler, 2010).

Por último, también está presente la parte gaseosa que se forma durante la carbonización hidrotérmica la cual consiste en pequeñas fracciones de CH_4 , CO , H_2 y principalmente de CO_2 el cual puede variar dependiendo las temperaturas a las que se someta la biomasa en el proceso, sin embargo, al encontrarse el agua en condiciones subcríticas, estas cantidades se reducen de tal forma que son irrelevantes a pesar de que se pierde un pequeño porcentaje de carbono (Guachi, 2019; Funke y Ziegler, 2010). Además, se supone que al realizarse en un ambiente cerrado con presiones autogeneradas algunos compuestos gaseosos vuelven a integrarse a la estructura del carbón.

1.6.5 Hidrochar

El hidrochar se genera por medio del proceso de hidrocarbonización o carbonización hidrotérmica (HTC) como ya se ha mencionado, este proceso permite la conversión de biomasa en un hidrocarburo estable, hidrofóbico y sólido, ya que las propiedades se alteran permitiendo un producto carbonoso y, por tanto, más fácil de utilizar en

procesos técnicos, las condiciones de la materia prima y de la carbonización se eligen dependiendo de las propiedades deseadas del carbón, pudiendo incluso darle un valor de combustible similar al de carbón de lignito o bituminoso. La utilidad de este producto puede ir desde, adsorbentes de bajo costo, mejoradores del suelo, hasta su uso como bioenergético, por lo que sugiere ser una excelente alternativa para el reemplazo del carbón en plantas de energía donde usan el proceso de combustión ya que posee beneficios de energía limpia (Weber & Quicker, 2018).

1.7 Beneficios del proceso de HTC

El proceso de HTC ofrece muchas ventajas sobre otros tratamientos térmicos en seco convencionales, en términos de rendimiento y gasto energético representa una mejor alternativa respecto a procesos como pirólisis o torrefacción, debido a que puede procesar materia húmeda sin tener que la necesidad de llevarla a un secado previo. El producto obtenido de este proceso puede usarse como mejorador del suelo, la producción de bioenergía y la remediación de la contaminación de las aguas residuales usándolo como biosorbente. El hidrochar generado además tiene un contenido reducido de metales pesados y alcalinos, asimismo un poder calorífico alto respecto a otros procesos (Kambo y Dutta, 2015).

Zhang *et al.* (2014), mencionaron que la conversión de los residuos de mazorcas de maíz (CCR, por sus siglas en inglés) es un recurso energético de alta calidad, en el cual se empleó una técnica de hidrocarbonización en condiciones suaves para generar un alto poder calorífico, los resultados de este estudio mostraron que su poder calorífico aumentó un 47% después del tratamiento a 230 °C durante 1.5 h., aunado a esto hubo una disminución de H/C y O/C, debido a que se estaban produciendo reducciones en las reacciones de C y O después de la HTC, específicamente en la deshidratación y la descarboxilación, esto fue posible comprobarlo por análisis de espectroscopía.

1.8 Hidrochar como bioenergético

Reza *et al.* (2012), consideraron a la hidrocarbonización (HTC) como un proceso prometedor para mejorar el valor de masa y energía de la biomasa. Los resultados obtenidos mostraron que la hemicelulosa se degrada completamente a 200 °C en condiciones hidrotermales, mientras que la lignina muestra poca degradación entre 200-260 °C. Cabe mencionar que el proceso de HTC pudo eliminar compuestos contaminantes presentes en la biomasa y la estructura ceniza, también fue posible la eliminación hasta el 90% de Ca, S, P, Mg y K y > 50% Fe y Mn, en general el HTC a 200 °C mostró una eliminación eficaz del 72 - 93% de los metales pesados para el miscanto, el maíz rastrojo y pasto, por lo que el producto final se encontró prácticamente libre de otros contaminantes, es por ello que se supone que podría funcionar igual para otro tipo de residuos orgánicos y tener la certeza de que no se generarán subproductos dañinos al ambiente .

La carbonización hidrotérmica resulta una herramienta eficaz para el tratamiento de biomasa residual, con el fin de producir materiales altamente carbonosos los cuales pueden ser utilizados para aplicaciones bioenergéticas (Wilk *et al.*, 2020).

El hidrochar en comparación con la biomasa bruta resulta tener mejores propiedades energéticas aumentando su poder calorífico y reduciendo el contenido volátil por lo que se presume permite una mejor combustión, por otra parte el menor contenido de cenizas de este producto reduce la generación de escoria que pueden producir una ineficacia y mayor mantenimiento de los equipos que se utilicen para su aprovechamiento energético (Maniscalco *et al.*, 2020; Reza *et al.*, 2014) La Figura 1.16 muestra cómo se observa el hidrochar obtenido del proceso de hidrocarbonización.



Figura 1.18 Hidrochar

De acuerdo con lo reportado por Román *et al.* (2012) ellos mencionan distintas condiciones en la hidrocarbonización utilizando dos biomásas de diferentes materiales, la cáscara de nuez y el tallo de girasol, con el fin de aumentar su contenido energético para así proporcionar una mayor cantidad de energía por unidad de masa. Los procesos de hidrocarbonización trajeron consigo un aumento sobre el poder calorífico de los materiales hasta 28.9 MJ/kg, para el tallo de girasol y 29.3 MJ/kg para la cáscara de nuez, respectivamente, lo que correspondió a un incremento de 1.50-1.75 veces en comparación con la biomasa natural. El proceso de HTC estuvo claramente influenciado por la temperatura y la relación agua / biomasa como mencionan otros autores, mientras que el tiempo de hidrocarbonización no pareció afectar el rendimiento sólido ni el poder calorífico de los hidrochar. También se realizaron estudios de TG / DTG, los cuales confirmaron que la HTC aporta modificaciones en el comportamiento térmico de los materiales, lo que sugiere que a una temperatura más alta se promueve la conversión de hemicelulosa y celulosa a unidades moleculares más simples. En cuanto al estudio de textura, los hidrochar mostraron un desarrollo de porosidad insignificante y una morfología superficial que mantuvo la estructura del

material parental lignocelulósico, aunque algunas microesferas se formaron y permanecieron en la superficie del carbono. Es importante mencionar que dependiendo los residuos variaran las condiciones sin embargo no se sugiere llevar a tiempos de residencia tan prolongados el proceso, sino mantenerlos menores a las 24 horas.

Maniscalco *et al.* (2020) realizaron una revisión bibliográfica para dar un panorama amplio de las diversas aplicaciones posibles del hidrochar producido de cualquier tipo de fuentes de biomasa residual. Para cada una de las aplicaciones planteadas se mencionaron, el principal operativo, así como los parámetros que afectaron mayoritariamente a las propiedades y características del hidrochar. La eliminación de los compuestos volátiles y cenizas aumentaron las propiedades de combustión del hidrochar, haciéndolo adecuado para combustión directa en aplicaciones de producción de energía, sin embargo cabe mencionar que se han hecho estudios para mitigar el impacto energético del proceso de carbonización hidrotérmica acoplándolo con sistemas de producción de energía renovable, dentro de lo cual destaca el uso de este producto valioso para aumentar la eficiencia de los sistemas de co-digestión y al mismo tiempo el contenido energético del biogás producido se puede utilizar para hacer funcionar el reactor HTC, asegurando una combustión más limpia y generando un proceso en conjunto sin embargo todavía hay algunos mecanismos en el proceso de HTC que necesitan más estudio para ser completamente entendido, con el fin de obtener un mayor control sobre los parámetros del proceso, para la obtención del producto final y sus posibles aplicaciones, es por ello que suena relevante seguir estudiando este proceso.

1.9 Estado del arte

El estudio de Xiao *et al.* (2018) tuvo como objetivo descubrir las correlaciones entre la constitución química compleja de la cascara de naranja (OraPeel) como biorresiduo típico y la estructura fisicoquímica de su hidrochar derivado del proceso de

carbonización hidrotérmica, la cual podría utilizarse para aplicaciones específicas (adsorbente y/o combustible). La celulosa, hemicelulosa y lignina se utilizaron como las variables de control de la composición de las materias primas, los resultados fueron que después del proceso, la lignina produjo más hidrochar, sus características fueron una superficie más rugosa, un área de poros casi duplicada. y más anillos de benceno. El hidrochar con ayuda de hemicelulosa poseyó una mayor densidad de microesferas carbonosas e hidroxilos. La celulosa mejoró la formación de diversos grupos oxigenados pero redujo el tamaño de las microesferas, por lo que dependiendo lo que se busque vale la pena considerar estas composiciones para un mejor rendimiento del hidrochar.

Afolabi *et al.* (2020) analizaron el proceso de hidrocarbonización (HTC) para los granos de café usados (SCG), donde se utilizó la Metodología de superficie de respuesta (RSM) para comprender los efectos interactivos de la temperatura de reacción y tiempo de residencia, así como optimizarlos para producir hidrochar de SCG de máximo rendimiento y poder calorífico. Se evaluaron las propiedades del combustible y los comportamientos de combustión del hidrochar para determinar su idoneidad con el fin de proponer reemplazar el carbón en aplicaciones energéticas. Dependiendo de las condiciones de operación, el contenido de carbono atómico y el poder calorífico mejoraron significativamente en el hidrochar entre un 11.2-30.7% y 15.8-44.7% respectivamente. El mayor poder calorífico del hidrochar registró un valor de 33.5 MJ/kg, el cual se parece al de la antracita y el carbón de vapor seco, generalmente utilizado en el Reino Unido. En condiciones óptimas de aproximadamente 216°C y 1 hora, se obtuvo un rendimiento máximo de hidrochar cerca del 64% y 31.6 MJ/kg de poder calorífico.

Por otra parte, Valeriano *et al.* (2020) propusieron un diseño experimental bifactorial de tres niveles y dos réplicas, para la evaluación de producción del hidrochar utilizando la fracción sólida de residuos críticos y residuos de frutas y verduras. Las condiciones óptimas para la obtención de HTC de RSFV fue a 240° C durante 2 horas, y para la producción de HTC de RC fue igualmente a 240° C pero en un periodo de 4 horas,

ambos con un contenido de humedad del 90%, los resultados se consideran pueden ser semejantes y replicables para muestras de residuos heterogéneas.

Cada una de las metodologías mencionadas es correcta en sí y es posible tomar ciertas partes relevantes de los pasos del proceso y análisis con el fin de generar una nueva metodología adaptable a los residuos a estudiar, los objetivos a cumplir y los resultados a esperar utilizando la fracción sólida de los RSUO como precursores para la obtención de hidrochar con el fin de su uso en el ramo energético.

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo se describen las actividades y métodos realizados con el fin de para alcanzar los objetivos planteados, la Figura 2.1 muestra el desarrollo experimental para la presente investigación.

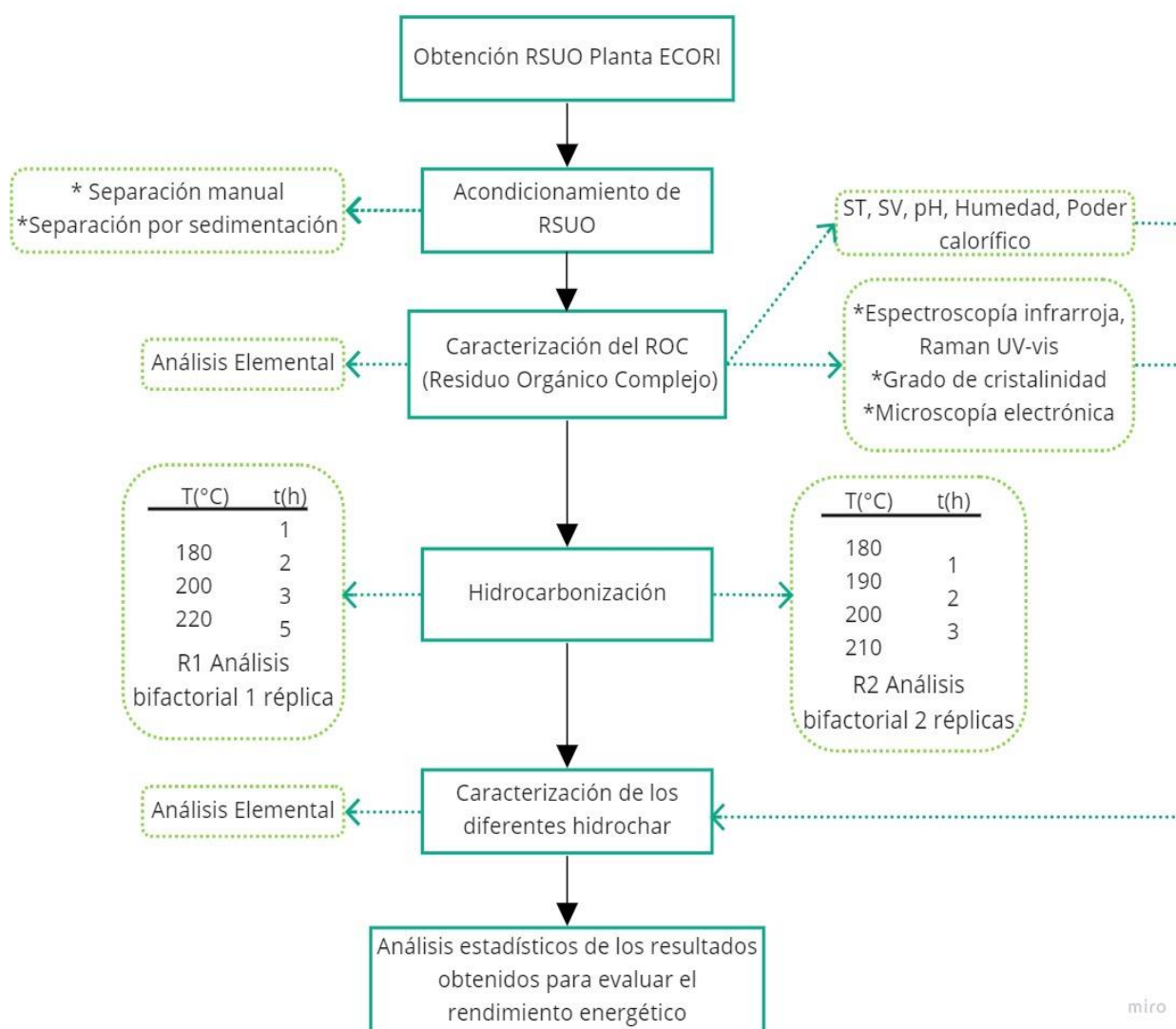


Figura 2.1 Diagrama de la metodología del proyecto de investigación

2.1 Obtención de RSUO

La obtención de la materia prima con la que se trabajó en el proyecto se recolectó de la planta de separación ECORI en el municipio de Orizaba, Veracruz. Solamente se ocupó la fracción orgánica de los residuos separados en dicha planta, la cual se trasladó a la planta piloto Instituto Tecnológico de Orizaba, en cubetas de 20 L, para evitar escurrimientos y facilitar su transporte como se observa en la Figura 2.2.



Figura 2.2 Muestra de RSUO

2.2 Acondicionamiento del RSUO

2.2.1 Cuarteo

Con base en la Norma Mexicana NMX-AA-15-1985, se realizó el cuarteo manual en las afueras de la planta piloto para la separación de los residuos sólidos, este inventario tuvo como objetivo obtener información precisa acerca de la proporción en la que se encontraba el residuo orgánico que había en los RSU de la muestra representativa, la cual fue obtenida de la Planta Separadora y Trituradora de Residuos Orgánicos y Sólidos “ECORI”, en el municipio de Orizaba, Ver. Se llevó a cabo sobre una lona

extendida sobre una superficie plana y se fue agregando el RSU poco a poco después de pesarlo, ahí mismo se realizó la separación como se muestra en la Figura 2.3.



Figura 2.3 Pesaje y adición de los RSU para el cuarteo

2.2.2 Pretratamiento mecánico del RSUO

Los residuos orgánicos después del cuarteo se trabajaron dentro de la planta piloto, donde por sedimentación se buscó eliminar compuestos que no son útiles para los fines prácticos de este proyecto, tales como vidrio, rocas y alguna traza de otro residuo inorgánico. Después de la sedimentación en la que se hidrató el residuo durante 5 minutos, este se llevó a centrifugación en 2 intervalos de 5 minutos en una centrífuga industrial (identificada como EAUX-02), para eliminar el exceso de agua presente, la cual opera a 1700 rpm y tiene una malla de 3 mm de diámetro, para fines prácticos en la operación se buscó reducir el tamaño de algunos componentes para así no forzar la centrifugadora y permitir su correcta adición al reactor que se ocupó posteriormente, como se puede observar en la Figura 2.4.



Figura 2.4 Sedimentación, Reducción y centrifugación del RSUO

2.3 Caracterización del ROC

La caracterización de los Residuos Orgánicos Complejos (ROC) es necesaria para comprender la bioamasa que fue utilizada en el proceso, cada técnica se describe de manera general en la Tabla 2.1, donde se observa el análisis a realizar, el método aplicado y el equipo utilizado.

Tabla 2.1 Métodos para la caracterización del ROC

Análisis	Método de prueba	Equipo
Análisis elemental	Método de Dumas	Microanalizador elemental CHN Perkin Elmer modelo 2400
% Humedad	NORMA MEXICANA NMX-AA-16-1984.	Estufa Riossa
ST	NMX-AA-034-SCFI-2001	Estufa Riossa
SV	NMX-AA-034-SCFI-2001	Mufla Marla
Cenizas	Método gravimétrico 2540 ESM	Mufla Marla
pH	Método potenciométrico 4500-H ⁺ B de Standard Methods	Potenciómetro OAKTON
Poder calorífico	ASTM D5865 Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke – Análisis por grupo Geocycle	Calorímetro LECO A600
Espectroscopía Infrarroja, Raman, UV-vis	Análisis Cualitativo por medio de Software	Espectro IR: bruker tensor 37 Raman: micro Raman He-Ne UV-Vis: HACH DR 5000
Microscopía electrónica de barrido	Análisis por medio de Software	SEM JEOL JSM 5900

2.3.1 Determinación de pH

La determinación de pH de fracción sólida se hizo mediante el Método potenciométrico 4500-H+B de Standard Methods, considerando una adaptación basada en Boostani *et al.* (2019), donde el potenciómetro fue calibrado, posteriormente se pesó 5 g del RSUO y se adicionaron 50 mL de agua destilada para formar una relación 1:10, se agitó durante un tiempo de 30 minutos, se dejó reposar por 15 minutos, y para finalizar se hizo la medición para obtener los resultados.

2.3.2 Determinación de humedad

La determinación de la humedad se realizó con base en la NORMA MEXICANA NMX-AA-16-1984, este método permite conocer el por ciento de humedad que contienen los residuos, basándose en la diferencia de peso de una muestra al exponerse a condiciones de temperatura y tiempo especificados en la norma, lo cuales son 105°C por 24 horas, por lo que hay pérdida de agua y disminución en el peso, el porcentaje se midió por triplicado usando las muestras que igualmente se utilizaron para la determinación de los sólidos.

La fórmula para la realización del cálculo de los porcentajes de humedad fue la Ecuación 2.1:

Donde:

H = Humedad en %

G = Peso de la muestra humedad en g

G1 = Peso de la muestra seca en g

2.3.3 Determinación de sólidos totales y volátiles

Para la determinación de los sólidos totales y volátiles se tomó en cuenta la norma antes mencionada con una adaptación para su uso en sólidos, por lo que el crisol fue puesto previamente en la estufa a 105 °C durante 24 horas para que estuvieran a peso constante. Transcurrido ese tiempo se atemperó en el desecador para después pesarlo, ese fue el (P1). Posteriormente al crisol se le agregaron 5 g de residuo orgánico, ese peso fue (P2). Después se Introdujo por 24 horas en la estufa a 105°C, pasado el tiempo la muestra se sacó a atemperar y el peso fue (P3). Por último, la muestra fue introducida a la mufla por 2 horas a 550°C para el reactor R1 y 4 horas para el reactor R2, cumplido el tiempo se sacó, atemperó y pesó (P4), todo este procedimiento se hizo para muestras por triplicado.

Las fórmulas para la realización del cálculo de los porcentajes de ST Y SV fueron las Ecuaciones 2.2 y 2.3:

donde:

P1= peso de la cápsula a peso constante en g.

P2= peso de la cápsula + residuo húmedo en g

P3= peso de la cápsula + residuo seco a 103-105 °C en g.

P4= peso de la cápsula + residuo calcinado a 550 °C en g

2.3.4 Determinación de cenizas

El porcentaje de cenizas en base seca se calculó introduciendo la muestra obtenida en la determinación de humedad a una Mufla marca Barnstead Thermolyne 1300 Furnace durante un tiempo de 2 horas a 550 °C para el residuo ocupado en el reactor R1 y 4 horas para el residuo utilizado en el reactor R2. La cantidad de cenizas se determinó mediante la destrucción de la materia orgánica presente en la muestra por calcinación y determinación gravimétrica del residuo y se obtuvo mediante la Ecuación (2.2):

donde:

P1= peso de la cápsula a peso constante en g.

P2= peso de la cápsula + residuo húmedo en g

P3= peso de la cápsula + residuo seco a 103-105 °C en g.

P4= peso de la cápsula + residuo calcinado a 550 °C en g

2.3.5 Análisis elemental

Uno de los principales objetivos de la producción de biocarbón o en este caso del hidrochar es el cambio de sustancias químicas en comparación con la de la biomasa bruta, sobre todo el aumento en el contenido de carbono por lo que la muestra se mandó a esta determinación (Weber & Quicker, 2018).

El análisis elemental se llevó a cabo en un laboratorio especializado usando un microanalizador elemental CHN Perkin Elmer modelo 2400, donde se utilizó el método de Dumas, el cual se basa en la oxidación completa de la muestra a través de la combustión con oxígeno puro a una temperatura de 1000°C. Durante la combustión se produce CO₂, H₂O y N₂ que son transportados a través de un tubo de reducción mediante el gas portador He, después son separados en columnas específicas para más tarde ser desorbidos térmicamente y pasar separadamente por un detector de conductividad térmica, este proporciona una señal proporcional a la concentración de los gases individualmente. El oxígeno fue calculado mediante diferencia de porcentajes tomando en cuenta el contenido de cenizas de la biomasa inicial en base seca.

2.3.6 Espectroscopia Infrarroja, Raman, UV-vis y SEM

Los espectros fueron realizados en el Instituto Tecnológico de Querétaro en donde las muestras fueron llevadas a solución para su correcta implementación y debido a los equipos empleados, los tres análisis resultan ser complementarios para el entendimiento del proceso de hidrocarbonización, ya que nos permiten conocer el nivel

de orden del carbón y los grupos funcionales presentes en los diferentes espectros de la luz, para el caso de RSUO solo se realizó a una muestra representativa. Los equipos y especificaciones se mencionan a continuación

Espectroscopia infrarroja (IR): Espectro bruker tensor 37 con una resolución de 1 cm⁻¹ modo ATR

Espectroscopia Raman: DilorLabRaman II micro Raman He-Ne Láser 632.8nm

Espectroscopia UV-Vis: Espectrofotómetro Ultravioleta-Visible HACH DR 5000 rango 200-900nm

Microscopia Electrónica de Barrido (SEM): JEOL JSM 5900 con un voltaje de operación de 20 KV

2.4 Hidrocarbonización

La hidrocarbonización se realizó usando un análisis bifactorial para analizar el comportamiento y los resultados del proceso a diferentes valores de temperatura y tiempo las cuales están especificados en la Tabla 2.2, donde el reactor de calentamiento externo (R1) tuvo una corrida para cada condición. Para el caso del Reactor automatizado de calentamiento propio (R2), se realizaron una corrida y una réplica para cada condición dada como se muestra en la Tabla 2.3, las diferentes condiciones de temperatura y tiempo fueron determinadas dependiendo el reactor, su capacidad de eficacia y estabilización de temperatura, así como los alcances buscados en cada reactor.

Tabla 2.2 Condiciones de corridas del proceso de HTC R1

T (°C)		t(h)		
180	1	2	3	5
200	1	2	3	5
220	1	2	3	5

Tabla 2.3 Condiciones de corridas del proceso de HTC R2

T (°C)		t(h)	
180	1	2	3
190	1	2	3
200	1	2	3
210	1	2	3

2.4.1 Descripción de los Reactores para el proceso de HTC

Reactor de calentamiento externo (R1)

El reactor R1 de calentamiento externo está compuesto por 5 partes: un cilindro externo junto con un sello y su tapa que están hechos de acero inoxidable y un cilindro más pequeño con su tapa hechos de teflón para una mejor transferencia de calor entre el cilindro interno y el externo, como se muestra en la Figura 1.16.

La capacidad del cilindro interno en donde se introduce el residuo es de 250 mL. Este reactor no permite mediciones de presión y temperatura interna para el proceso, el único parámetro a conocer es la temperatura externa a la que el reactor se está sometiendo, la cual es monitoreada por un termopar independiente a la estufa y que es introducido en la parte superior de las misma, dicha estufa tiene la capacidad de llegar teóricamente hasta los 300°C.



Figura 2.5 Reactor automatizado de calentamiento propio

Reactor automatizado de calentamiento propio

El reactor automatizado de calentamiento propio (R2) contiene un cilindro de acero inoxidable con capacidad de 1L que está recubierto por una chaqueta de calentamiento capaz de alcanzar los 400°C, este reactor tiene a su vez una tapa del mismo material que posee 8 tornillos en la parte superior los cuales deben ser apretados y ajustados al abrir y cerrar el reactor para permitir un correcto funcionamiento, así como ajuste del sellador, también existe la presencia de un manómetro y dos termopares con el propósito de medir la presión y temperatura generadas en el interior del reactor durante el proceso, así como la temperatura de la chaqueta. Las mediciones fueron monitoreadas por un panel de control que nos reporta los valores de temperatura, tiempo y voltaje, para así tener un sistema automatizado y confiable durante el proceso de HTC como se muestra en la Figura 1.17.

Conviene precisar que la temperatura máxima interna a alcanzar en este reactor de acuerdo con lo monitoreado es tentativamente 210 °C, lo cual probablemente puede

variar dependiendo del residuo a ocupar, el tiempo de estabilización que se deje en operación el reactor y el clima presente durante el proceso



Figura 2.6 Reactor automatizado de calentamiento propio

2.4.2 Proceso en reactor de calentamiento externo (R1)

La muestra fue preparada en el laboratorio de ingeniería ambiental donde se pesaron 109 g de RSUO ya triturados para su introducción al reactor como se muestra en la Figura 2.5. El proceso se llevó a cabo introduciendo el reactor bien cerrado con la muestra a una estufa de marca Riossa, la temperatura fue medida todo el tiempo por un sensor para verificar que se mantenía a las condiciones establecidas para cada corrida, cabe mencionar que la estabilización de esta tardó de 40 minutos a 1 hora dependiendo el clima del lugar en ese momento, pasado el tiempo establecido se bajó la temperatura de la estufa a 150 °C y se sacó el reactor de la misma para enfriarse, aunado a eso fue indicado no abrir hasta el día siguiente el reactor.



Figura 2.7 Muestra para el proceso en reactor R1

2.4.3 Proceso en reactor automatizado de calentamiento propio (R2)

La muestra fue preparada en el laboratorio de ingeniería ambiental 1 donde se pesaron 350 g de RSUO tratados, que junto con 350 g de agua fueron introducidos en el reactor para generar una relación 1:1 de biomasa-agua como se muestra en la Figura 2.6, la adición de agua se realizó con el fin de recuperar humedad perdida por el periodo enero – abril y permitir el desarrollo efectivo de la etapa de hidrólisis. El proceso se llevó a cabo en el reactor automatizado de calentamiento propio, el cual una vez introducida la muestra se cerró y selló a presión apretando debidamente las tuercas alrededor de la tapa para posteriormente encenderlo, la presión se midió con el manómetro del equipo y la temperatura fue medida todo el tiempo usando dos termopares propios del reactor, uno para la medición de la chaqueta de calentamiento la cual siempre se indicó llegar a 400 °C y otro para el interior del reactor donde la temperatura se fue modificando dependiendo de las condiciones deseadas, cabe mencionar que la estabilización del reactor para llegar a la temperatura deseada tardó entre 4.30-6.00 horas dependiendo del clima del lugar en ese momento y las condiciones de corrida. Pasado el tiempo establecido se apagó el reactor y se esperó entre 30-60 minutos para la reducción de la temperatura y presión, esto con el fin de poder medir el gas obtenido del proceso de HTC.



Figura 2.8 Muestras para el reactor R2, relación 1:1 Biomasa-agua

2.4.4 Separación de la fracción sólida y líquida

Después de concluir el proceso de HTC se procedió a retirar el hidrochar y bioaceite del respectivo reactor, estos productos fueron puestos en una compresa quirúrgica con el fin de exprimir y separar la mayor cantidad de cada fracción, una vez separadas, el bioaceite fue filtrado con papel filtro, pesado y almacenado como se muestra en la Figura 2.7. El hidrochar fue puesto en la estufa marca Riossa por aproximadamente 2 horas a 105°C debido a la humedad presente en el producto y se supervisó para evitar que este se quemara. Una vez seco el hidrochar por medio de un mortero se trituroó con el fin de ser almacenado para posteriores análisis en bolsas herméticas de plástico.

Cabe aclarar que para el caso del R1 en su mayoría de corridas no fue necesaria ni la separación de las fracciones ni la filtración debido a que el bioaceite fue prácticamente despreciable.



Figura 2.9 separación de la fracción sólido-líquido

2.4.5 Poder calorífico

El análisis se llevó a cabo en el laboratorio de evaluación y análisis de residuos municipales e industriales de Geocycle México en la Planta Orizaba ubicada en Boulevard Fernando Gutiérrez Barrios 84, Col. Cruz Verde en la ciudad de Ixtaczoquitlán, Veracruz.

El procedimiento para la obtención del poder calorífico fue realizado usando una bomba calorimétrica que basa su funcionamiento en un sistema aislado constituido por dos grandes partes genéricas, el reactor (bomba de combustión) donde se produce la combustión que libera el calor y un sistema autorregulado de camisa de agua que rodea el reactor y constituye el sistema que absorbe el calor liberado junto con el resto de los materiales, de esta forma, se combustiona una masa de sustancia conocida cuyo valor de calor de combustión se desea determinar, en presencia de oxígeno. El procedimiento para dicha determinación se basa en la norma ASTM D5865 Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke.

El equipo utilizado en la determinación de poder calorífico es un Calorímetro de Isoperibol marca LECO modelo AC600, el cual es un Analizador de contenido calórico bruto semiautomático que usa el software ACWin, como lo muestra la Figura 2.8.

Conviene mencionar que para la determinación del poder calorífico de una muestra fresca fue necesario el uso de pellets de ácido benzoico, donde el valor de dicho compuesto fue restado al resultado final reportado en MJ/kg.



Figura 2.10 Calorímetro LECO A600

2.5 Caracterización del hidrochar

Para la caracterización de los hidrochar obtenidos a las diferentes condiciones, se realizaron los mismos análisis que en los ROC descritos en la Tabla 2.1, con el fin de observar el cambio después del proceso.

2.3.1 Determinación de pH

La determinación de pH de del hidrochar se realizó de la misma manera que para los RSUO, con la diferencia de peso de muestra, la cual fue de 1 g y la adición de agua en este caso tridestilada fue de 10mL para mantener la relación 1:10.

2.3.2 Determinación de humedad

La determinación de la humedad para el hidrochar se realizó similar a la de los RSUO con diferencia en el tiempo, material y peso, lo cual se especifica en el cálculo de ST y SV, ya que se ocuparon esos datos para el cálculo.

2.3.3 Determinación de sólidos totales y volátiles

La determinación de los sólidos totales y volátiles se tuvieron tres diferencias. El material en lugar de ser crisol fue papel aluminio en forma de sobres debido a que este mantiene la muestra dentro y evita que al prenderse el carbón provoque algún daño al equipo, el tiempo fue de 2 horas y la cantidad ocupada de muestra para este caso fue de 1 g, sin embargo, todo lo demás de la metodología se mantuvo igual, así como el hecho de realizar triplicado.

2.3.4 Determinación de cenizas

La determinación de cenizas fue similar a la realizada con los residuos, tomando en cuenta el cambio en la metodología de los sólidos, debido al uso del hidrochar,

2.3.5 Análisis elemental y Espectroscopia Infrarroja, Raman, UV-vis y SEM

Todas las determinaciones fueron realizadas de la misma forma que para la muestra de los residuos orgánicos complejos.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en las diferentes etapas experimentales que fueron realizadas para el desarrollo de esta investigación.

3.1 Recolección, separación y acondicionamiento de los RSUO.

La recolección fue realizada directamente en la planta ECORI los martes, debido a que el lunes es día de recolección de residuos orgánicos en el municipio de Orizaba y al siguiente día desde la madrugada la planta opera con estos residuos. La muestra fue tomada de los tambos y contenedores de la planta que son los lugares donde caen los RSUO desechados por el proceso mecánico de separación, antes de su aglomeración y traslado hacia el relleno sanitario, como se presenta en la Figura 3.1, para el periodo enero- abril.



Figura 3.1 Recolección del RSU de la planta ECORI

Mediante la técnica del cuarteo se tomó una muestra mixta de forma aleatoria, la cual se separó en residuos orgánicos e inorgánicos, la cantidad de muestra total para la técnica fue de 50.554 kg para el periodo septiembre-diciembre del 2021 como se presenta en la Figura 3.2 y 63.966 kg para el periodo enero-abril del 2022 como se presenta en la Figura 3.3. Cabe mencionar que para el cuarteo realizado en el periodo septiembre-diciembre la muestra mixta fue tomada directamente del suelo ya que aún

no se hacía completamente el proceso de triturado en la planta por lo que el residuo orgánico e inorgánico se visualiza similar a como se desecha en las casas habitación.



Figura 3.2. Cuarteo de RSU periodo septiembre- diciembre



Figura 3.3 Cuarteo de RSU periodo enero-abril

Para el primer cuarteo realizado en el periodo septiembre-diciembre la muestra representativa fue de 12.01 kg donde se procedió a la separación de la fracción orgánica e inorgánica, debido a que estos residuos no habían sido triturados eran fácilmente reconocibles y de gran tamaño, es así como la fracción orgánica fue el 52.52% en peso de la muestra. Posteriormente se hizo un inventario de los RSUO como se muestra en la Figura 3.4. Es importante mencionar que el 76.03% corresponde a residuos orgánicos no identificables y el 13.32% a residuos cítricos, los cuales en suma son casi el 90% de la muestra total.

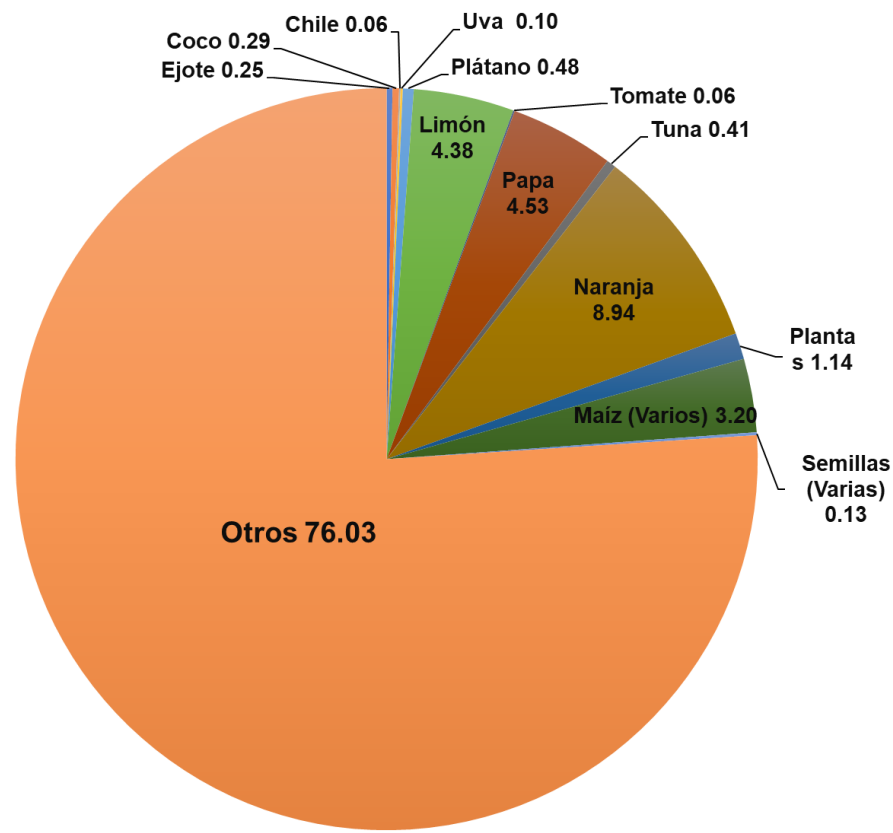


Figura 3.4 Composición de residuos orgánicos

Para el periodo enero-abril se hicieron cambios en el proceso de la planta ECORI, que consistieron en la implementación adecuada de la trituración del residuo orgánico, su almacenamiento en tambos y cajas de metal para posteriormente su depósito en camiones Torton, entre otros, por ello la trituración de la muestra tomó dificultad la identificación de los residuos orgánicos, debido a esto la separación se dio solamente entre fracción inorgánica y orgánica siendo la muestra representativa 20.156 kg, la Figura 3.5 muestra el porcentaje de ambas fracciones, donde el 97% fue orgánico visible, sin embargo cabe mencionar que existen trazas dentro de ese porcentaje así como de los otros lotes de residuos inorgánicos, los cuales fueron difíciles de separar por su tamaño.

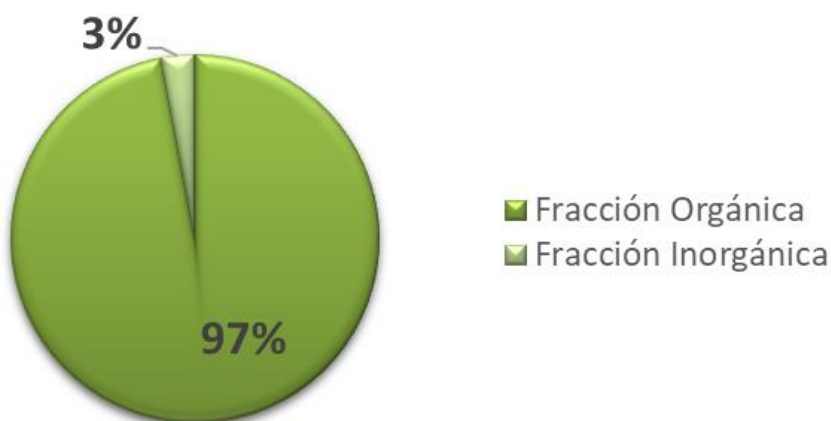


Figura 3.5 Composición de RSU enero-abril

El cuarteo se realizó una vez en cada periodo para observar la composición en una muestra grande, no obstante, en los lotes solo se recolectó una muestra suficiente para la realización de las corridas como se observa en la Tabla 3.1 del reactor R1 y en la Tabla 3.2 para el R2, donde el porcentaje de Residuos Orgánicos (RO) Y Residuos Inorgánicos (RI), es el obtenidos después de las separaciones. La composición de los residuos se mantuvo generalmente similar a la del cuarteo. En el caso del reactor R1 resulta conveniente mencionar que los lotes 1,2 y 3 pertenecieron al periodo septiembre-diciembre y el lote 4 perteneció al periodo enero-abril siendo el mismo lote que se ocupó para el R2 con el número 3.

Tabla 3.1 Composición de los RSU para el reactor R1

Lote	RSU (kg)	RO (%)	RI (%)
1	8.95	72.40	27.60
2	6.45	67.91	32.09
3	10.23	84.56	15.44
4	13.96	95.77	4.23

Tabla 3.2 Composición de los RSU para el reactor R2

Lote	RSU (Kg)	RO (%)	RI (%)
1	20.156	97.05	2.95
2	7.454	98.26	1.74
3	13.96	95.77	4.23
4	5.582	97.99	2.01
5	5.23	92.93	7.07

En el acondicionamiento del RSUO se tomó la muestra representativa y fue colocada en una cubeta para una relación 1:1 de biomasa-agua con el fin de permitir la flotación y sedimentación de residuos inorgánicos como se menciona en el capítulo 2. Posteriormente se almacenó la muestra en diferentes recipientes de vidrio a presión y en refrigeración, para evitar la fermentación por el oxígeno como se muestra en la Figura 3.6, con el fin de poder caracterizarlo y usarlo para las corridas de 1 a 2 semanas dependiendo el lote.



Figura 3.6 Almacenamiento del Residuo Orgánico

3.2 Caracterización fisicoquímica de los RSUO.

Para la caracterización se utilizó el RSUO acondicionado anteriormente descrito, el cual mediante diferencia de peso se le caracterizó fisicoquímicamente, además también se determinó su pH, como se muestra en la Tabla 3.3, para el residuo usado en el reactor R1 y .la Tabla 3.4 para el residuo usado en el reactor R2.

Tabla 3.3 Caracterización fisicoquímica promedio de los RSUO para R1

Lote	Humedad	ST	SV	Cenizas	pH
	(%)				
1	87.37	12.63	94.19	5.81	5.23
2	82.58	17.42	85.96	14.04	5.04
3	83.00	17.00	91.85	8.15	6.15
4	56.23	43.77	50.72	49.28	5.92

Tabla 3.4 Caracterización fisicoquímica de los RSUO para R2

Lote	Humedad	ST	SV	Cenizas	pH
	(%)				
1	67.69	32.31	46.86	53.14	5.81
2	62.60	37.40	52.84	47.16	6.81
3	56.23	43.77	50.72	49.28	5.92
4	59.01	40.99	46.52	53.48	6.39
5	56.11	43.89	47.20	52.80	6.35

Los resultados muestran valores altos de humedad que rondan en el 80% para los lotes usados en el reactor R1, lo cual puede deberse a la composición de los residuos y al no ser triturados siguen manteniendo su propia humedad, estos valores concuerdan con lo reportado por Valeriano *et al.*, (2021), quienes trabajaron con Residuos de Frutas y Verduras (RSFV), además de Residuos Cítricos (RC) donde

tuvieron datos en humedad de 90-95% para RSFV y 80-85% para RC, además de valores de pH variables de 3.85-5.58, si bien los resultados se asemejan a lo obtenido en la experimentación para los RSUO que se muestran en la Tabla 3.3, cabe mencionar que los residuos que ocuparon de frutas, verduras y cítricos eran frescos y los que se utilizan en este trabajo no, por lo que la diferencia que hay es justificada, en el caso de los lotes usados para el R2 el cambio en los datos se asevera es influenciado por la tritución de estos, ya que pierden parte de su humedad en el proceso, además quedan en partículas pequeñas que no es posible la identificación. También resulta importante destacar que el %SV es mayor en comparación con el %ST, por lo que para el residuo existe mayor cantidad de materia orgánica volátil de los sólidos totales contenidos en la muestra, esto supone que gran cantidad de los RSUO es agua y se pierde en el proceso de secado, Berge *et al.*, (2011) reafirman con sus datos tal declaración teniendo valores de materia orgánica volátil, lo cual varia debido a la composición de los residuos, en cuanto a las cenizas estas cambian dependiendo del lote y el periodo, lo cual se vio afectado por el proceso de tritución y generó un incremento ya que el RSUO presenta trazas de residuos inorgánicos difíciles de separar de la muestra original.

3.3 Caracterización fisicoquímica de los diferentes hidrochar

Reactor de calentamiento externo (R1)

La Tabla 3.5 muestra los lotes de residuos ocupados con las respectivas condiciones de temperatura (180, 200 y 220 °C) y tiempo (1,2,3 y 5 h) que se hicieron con estos para el reactor R1, que es de calentamiento externo, donde el lote 1,2 y 3 pertenecen al primer periodo y el lote 4 al segundo. La caracterización fisicoquímica que se le realizó al hidrochar, contempla los parámetros de humedad (%), ST (%), SV (%), cenizas (%) y pH los cuales fueron determinados para el hidrochar seco, después del proceso tanto de HTC como del secado de 1-2 horas por 105°C, la Tabla 3.6 muestra estos valores para el R1, donde el pH se mantuvo constante en valores de 5.5-6.6, la humedad estuvo por abajo del 13% disminuyendo conforme en las condiciones

aumentaba la temperatura y el tiempo, en cuanto a los datos de los sólidos totales en base seca estos tuvieron valores por arriba del 90%, a diferencia del RSUO, lo que nos indica que en la muestra después del proceso de HTC había más presencia de sólidos que de agua, para el caso de los volátiles y las cenizas estos se mantuvieron altos por lo que hay buena cantidad de materia orgánica pero así mismo escoria de material inorgánico, a diferencia del residuo con valores más bajos debido a la disminución de la cantidad de muestra ya que en su mayoría era agua.

Tabla 3.5 Condiciones de temperatura y tiempo por lote, R1

Lote	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
1	180	1
	200	3
	200	5
2	200	2
3	220	3
4	180	2
	180	3
	200	1
	220	1
	220	2
	180	5
	200	5

Tabla 3.6 Caracterización fisicoquímica del hidrochar utilizando el reactor R1

Condiciones		Humedad	ST	SV	Cenizas	pH
Temperatura (°C)	Tiempo (h)	(%)				
180	1	12.64	87.36	61.03	38.91	6.05
180	2	5.39	94.61	58.61	41.39	6.01
180	3	4.65	95.35	44.66	55.34	5.59
180	5	4.53	95.47	43.16	56.84	6.37
200	1	8.49	91.51	43.97	56.03	5.61
200	2	7.05	92.95	75.48	24.52	5.56
200	3	4.50	95.50	30.33	69.67	6.35
200	5	3.70	96.30	41.86	58.14	6.59
220	1	3.80	96.20	40.73	59.27	6.30
220	2	2.90	97.10	38.36	61.64	6.36
220	3	9.64	90.36	57.88	42.12	5.80
220	5	2.40	97.60	27.23	72.77	6.63

Reactor de calentamiento propio (R2)

La Tabla 3.7 muestra los lotes de residuos ocupados para condiciones de temperatura de 180-210°C y tiempos de 1-3 h, que se hicieron para el reactor R2, el cual es automatizado y de calentamiento propio, todos los lotes pertenecen al segundo periodo que comprende de enero-abril del 2022.

La caracterización fisicoquímica que se le realizó al hidrochar, para este reactor posee las mismas variables que el R1 y se muestran en la Tabla 3.8, las cuales también fueron determinadas para el hidrochar seco, después del proceso tanto de HTC como del secado de 1-2 horas por 105°C.

El pH se mantuvo relativamente constante en valores de 5.8-6.4 por lo que no se consideró relevante como lo reportado por Valeriano *et al.*, (2021). Para el caso de la humedad, varió dependiendo las condiciones, aproximadamente entre 1-40% a diferencia del reactor R1 que tuvo valores por debajo del 13%, por lo que se le atribuye mayormente que en estas corridas del reactor R2 se adicionó agua en proporción 1:1 con respecto a la biomasa, por ello se obtuvo una buena cantidad de bioaceite y debido a que la separación de estas fracciones fue manual y por filtración la parte líquida posiblemente no fue retirada de la misma manera para cada corrida. En cuanto a los valores de los sólidos totales (ST) en base seca variaron entre el 76- 98%, aumentando con respecto al RSUO pero variando debido a la presencia de bioaceite, para el caso de los sólidos volátiles (SV) estos disminuyeron aunque se mantuvieron en valores altos, lo que nos indica que una fracción de los compuestos orgánicos forman parte de la fase líquida y gaseosa, en el caso de las cenizas estas se acrecentaron con respecto a la biomasa, ya que el carbón posee aun gran cantidad de trazas de residuos inorgánicos presentes también en el RSUO, aunado a esto también se debe al incremento de la temperatura ya que gran parte de la ceniza queda en el producto sólido, por lo que el contenido de cenizas se puede tomar como un inverso del rendimiento de masa, así como de calidad para el hidrochar (Wilk *et al.*, 2020; Weber & Quicker, 2018)

Tabla 3.7 Condiciones de temperatura y tiempo por lote R2

Lote	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
1	180	1
	180	2
	180	3
2	190	1
	190	3
	200	1
	200	2
3	190	2
	200	3
	210	1
	210	2
	210	3
	180	1R
4	180	2R
	190	1R
	200	1R
5	180	3R
	190	2R
	190	3R
	200	2R
	200	3R
	210	1R
	210	2R
	210	3R

Tabla 3.8 Caracterización fisicoquímica del hidrochar utilizando el reactor R2

Condiciones		Humedad	ST	SV	Cenizas	pH
Temperatura	Tiempo					
(°C)	(h)	(%)				
180	1	23.58	76.42	46.45	53.55	6.45
180	2	37.73	62.27	41.65	58.35	6.24
180	3	16.10	83.90	41.39	58.61	6.46
190	1	27.25	72.75	54.57	45.43	6.41
190	2	30.44	69.56	39.16	60.84	5.69
190	3	25.61	74.39	46.28	53.72	5.97
200	1	4.60	95.40	48.00	52.00	5.93
200	2	22.67	77.33	43.05	56.95	6.05
200	3	1.66	98.34	33.66	66.34	5.88
210	1	12.78	87.22	29.24	70.76	5.96
210	2	12.53	87.47	34.53	65.47	6.15
210	3	11.40	88.60	32.99	67.01	6.17
180	1R	15.93	84.07	45.77	54.23	5.79
180	2R	9.39	90.61	45.86	54.14	6.19
180	3R	6.87	93.13	35.71	64.29	5.93
190	1R	7.75	92.25	44.72	55.28	6.04
190	2R	4.64	95.36	32.63	67.37	6.10
190	3R	12.89	87.11	36.77	63.23	6.40
200	1R	7.90	92.10	37.45	62.55	5.87
200	2R	2.25	97.75	38.34	61.66	5.88
200	3R	8.85	91.15	38.58	61.42	5.91
210	1R	2.47	97.53	35.79	64.21	6.50
210	2R	1.41	98.59	34.20	65.80	5.62
210	3R	2.56	97.44	33.10	66.90	6.40

3.4 Análisis elemental

Reactor de calentamiento externo (R1)

El análisis elemental que se realizó en un laboratorio especializado mediante el método de dumas se muestra en la Tabla 3.9 para el reactor de calentamiento externo (R1), donde se puede observar el porcentaje de los elementos más relevantes (carbono, hidrogeno, nitrógeno y oxígeno) para las diferentes muestras representativas, entre las que se encuentran las dos condiciones más favorables del proceso de HTC en este reactor con respecto al poder calorífico, las cuales son 220°C a 3h y 220°C a 5h

Tabla 3.9. Análisis elemental de muestras representativas del reactor R1

Condiciones		C	H	N	O
Temperatura (°C)	Tiempo (h)	(%)			
RSUO		48.18	6.44	3.04	42.34
180	1	25.59	3.33	0.97	70.11
200	2	31.45	3.71	0.91	63.93
200	3	31.31	2.92	1.25	64.52
220	3	48.25	5.01	1.80	44.94
220	5	25.88	2.19	0.97	70.96

Los valores del porcentaje de la composición elemental variaron lo cual es posible debido a la heterogeneidad de la muestra, así como del proceso. A valores menores de 300°C la biomasa puede no estar completamente carbonizada, además el hidrochar casi siempre presenta un contenido de carbono bajo y un contenido alto de oxígeno (Sun *et al.* 2014).

Cabe mencionar que, en la mayoría de las condiciones el valor del carbono disminuyó con respecto a la biomasa original lo que es diferente a lo reportado para otros residuos, por tanto, nos lleva a pensar en este caso que probablemente muchos de los compuestos orgánicos forman parte de la fase líquida y/o gaseosa, sin embargo, es claro que hubo una transformación estructural por el rompimiento y reagrupación de las partículas y enlaces, lo que permite las características del hidrochar, tal como el aumento del poder calorífico (Wilk *et al.*, 2020).

Reactor de calentamiento propio(R2)

Para el caso del reactor de calentamiento externo (R2) las muestras representativas se muestran en la Tabla 3.10 donde, así como el otro reactor se observa el porcentaje de los elementos más relevantes (carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno), dentro de las cuales se encuentran la condición óptima del proceso de HTC para la primera corrida y la réplica con respecto al poder calorífico, que son 190°C a 1h y 200°C a 1h en réplica.

En general un aumento de temperatura para el proceso de HTC corresponde a un aumento del contenido de carbono por el desprendimiento de grupos funcionales de oxígeno y nitrógeno, esto para el caso del reactor R2 no fue la excepción, el porcentaje de carbono del hidrochar incrementó con respecto a biomasa residual en cada experimento, teniendo el mayor contenido de carbono la condición de 190°C a 1 h la cual fue la óptima en poder calorífico durante todo el proceso de HTC para este reactor (Weber y Quicker, 2018).

Tabla 3.10. Análisis elemental de muestras representativas del reactor R2

Condiciones		C	H	N	O
Temperatura (°C)	Tiempo (h)	(%)			
RSUO		17.05	2.17	1.11	79.67
180	1	30.49	3.7	1.22	64.59
180	1R	24.75	2.99	1.26	71
190	1	40.44	4.91	1.58	53.07
190	1R	39.21	4.60	1.46	54.73
190	2	28.87	3.43	1.19	66.51
190	2R	34.92	3.83	1.69	59.56
200	1	31.73	3.90	1.2	63.17
200	1R	39.21	4.60	1.46	54.73
200	2	27.01	2.96	0.98	69.05
200	2R	30.64	3.31	1.32	64.73

3.5 Espectroscopia de los hidrochar

La espectroscopia es una técnica que nos permite mediante patrones de espectros identificar los compuestos químicos presentes en la muestra, así como los enlaces pertenecientes a esas partículas, lo cual resulta útil para entender las características del hidrochar (Coates, 2000). Por ello se realizaron diferentes técnicas tales como IR (infrarrojo), Raman, UV-Vis y Drx para el reactor R1 y solamente IR para el reactor R2 debido a que es la espectroscopia más estudiada en el proceso de HTC.

3.5.1 Espectros del reactor de calentamiento externo (R1)

IR

Para la identificación de compuestos en el RSUO se le hizo el análisis IR como se observa en la Figura 3.7, obteniendo diferentes picos significativos, por ejemplo una banda fuerte de 1029 cm^{-1} que es propia de C-O, especialmente en alcoholes, también hay picos de $1400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ aproximadamente por lo que hay presencia de grupos metileno ($-\text{CH}_2$) así como posiblemente estiramientos de C=C propios de las vibraciones en lignina, por ultimo existen picos alrededor de 2900 cm^{-1} y 3300 cm^{-1} lo cual nos indica posible presencia de algún compuesto aromático, así como presencia de O-H característico del agua (Coates, 2000; Wilk *et al.*, 2020)

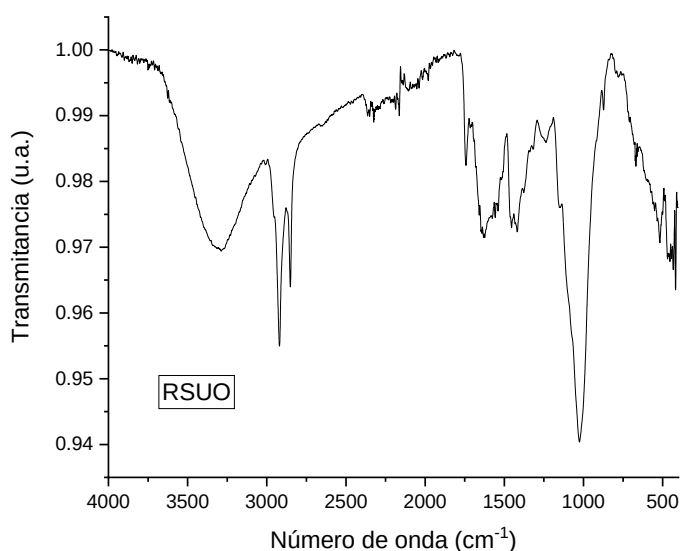


Figura 3.7. Espectro IR del RSUO para el reactor R1

En el caso de los espectros de los dos hidrocharres con el poder calorífico más alto para este reactor (Figura 3.8 y 3.9) podemos notar diferencias con respecto al RSUO, por ejemplo la aparición de picos en $680\text{-}970\text{ cm}^{-1}$ característicos de C-H en anillos aromáticos y alquenos, también en $1000\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ para metileno (CH_2), $1100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ para C-O en hidroxí así como vibración de anillos C=O, bandas alrededor de 1500 cm^{-1} C=C- igualmente de anillos aromáticos, en 2900 cm^{-1} tramos de metil y

metileno y pico en 3600 cm^{-1} O-H propio de alcoholes, todos estos compuestos son particulares de los compuestos carbonosos y típicos para los hidrochar (Coates, 2000; Wilk *et al.*, 2020).

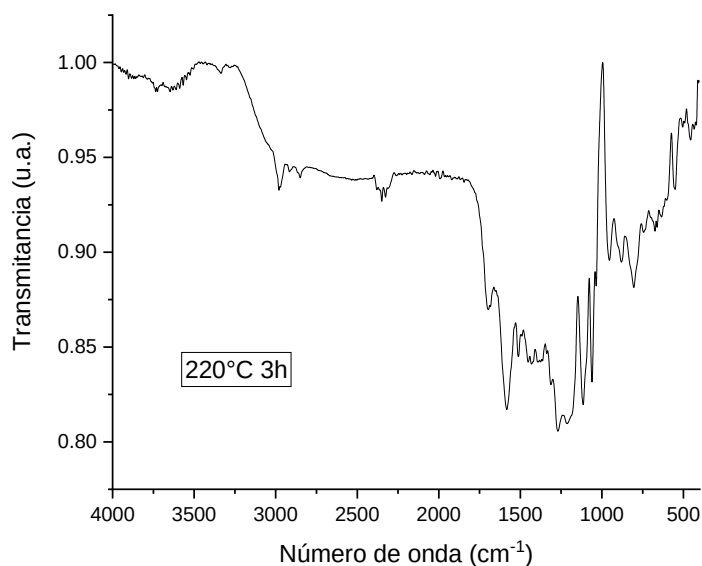


Figura 3.8. Espectros IR hidrochar a 220°C 3h

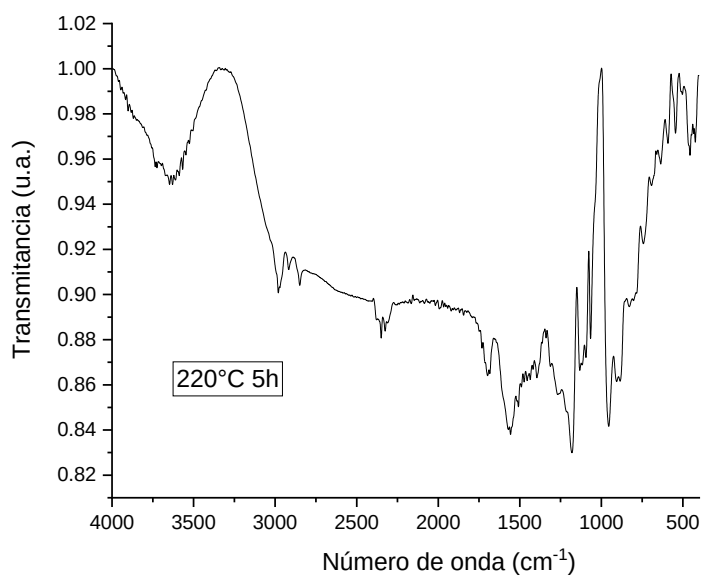


Figura 3.9. Espectros IR hidrochar a 220°C 5h

Raman

En la espectroscopia Raman que se muestra en las Figuras 3.10 y 3.11 para 220°C 3 y 5 horas respectivamente, la señal obtenida en el rango de 1000–1900 cm^{-1} es típica de los materiales carbonosos, los picos alrededor de 1000 cm^{-1} y 1300 cm^{-1} se pueden atribuir a la vibración del estiramiento de grupos metilos $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}$ presentes especialmente en fragmentos alifáticos, además también la banda en 1300 cm^{-1} puede indicar presencia de anillos de benceno condensado y en aquellas cercanas 1500 cm^{-1} involucra el estiramiento de los enlaces de $\text{C}_{\text{sp}2}$ por lo cual pueden haber presencia de pequeños grupos aromáticos, En cuanto a los valores aproximados en el rango de 1600- 1700 cm^{-1} corresponden enlaces de $\text{C} = \text{C}$ y $\text{C} = \text{O}$ en grupos carbonilo, así como vibración por la presencia de enlaces N-H (Sevilla & Fuertes, 2009; Douissa *et al.*, 2013).

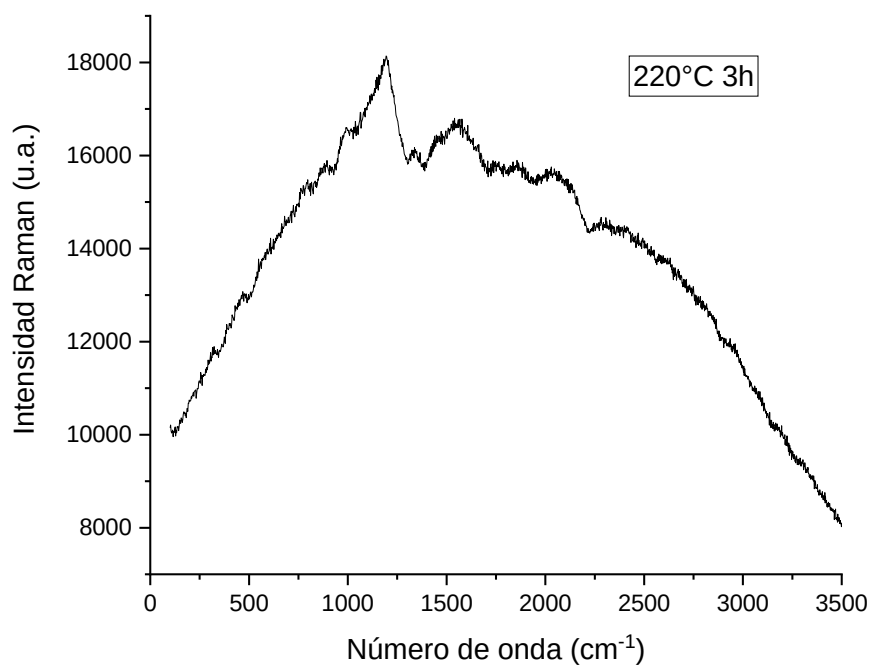


Figura 3.10. Espectros Raman del hidrochar a 220°C 3h

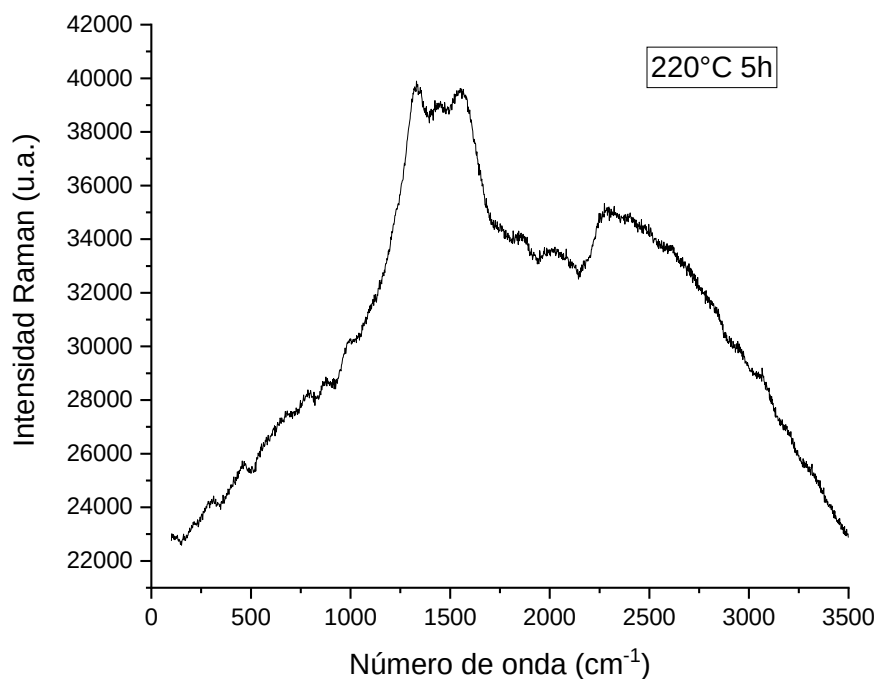


Figura 3.11. Espectros Raman del hidrochar a 220°C 5h

UV-vis

En el análisis de uv-vis que se muestra en las Figuras 3.12 y 3.13, se determinó que existen diferentes picos dentro del espectro aunque no muy prolongados, con un poco de ruido y desplazamiento lo cual se debe a la biomasa residual utilizada para el proceso de HTC, sin embargo estos indican que hay varios enlaces de C_{sp2} y C_{sp3} , lo que nos indica que el producto de las diferentes condiciones tiene estructura de carbón, dentro de estos picos destacan los enlaces C-Br (~312nm), C-C(~450-480nm), C-C=O(~480nm), C-H(~480-590nm), C-N (~470-490 nm) y O-H (~766nm).

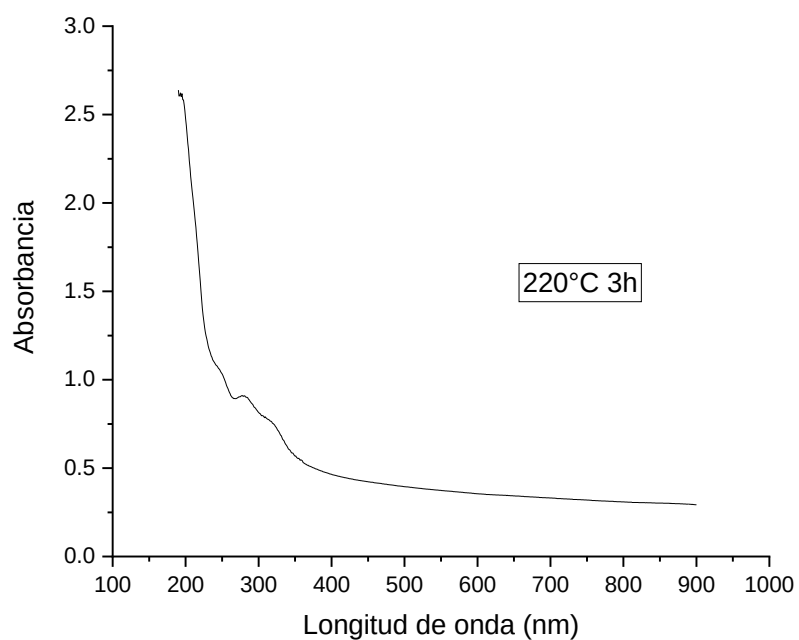


Figura 3.12. Espectro UV-Vis hidrochar a 220°C 3h

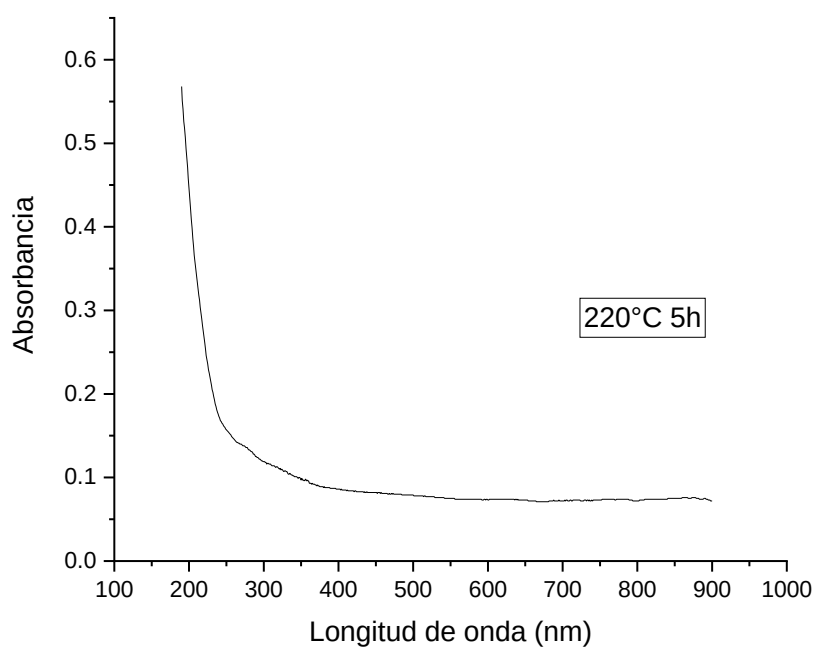


Figura 3.13. Espectros UV-Vis hidrochar a 220°C 5h

Drx

En el análisis de Difracción de Rayos X que se muestra en la Figura 3.14, se observan diversos picos prolongados entre 20 y 40 (2θ) sin embargo no muestra una estructura cristalina, también se indica que la muestra de carbón contiene una cierta proporción de material desordenado y amorfo, lo cual se supone deberse a los cristalitos aromáticos y cristalitos ramificados que pueden estar conectados al núcleo aromático de policondensación (Jiang *et al.*, 2021).

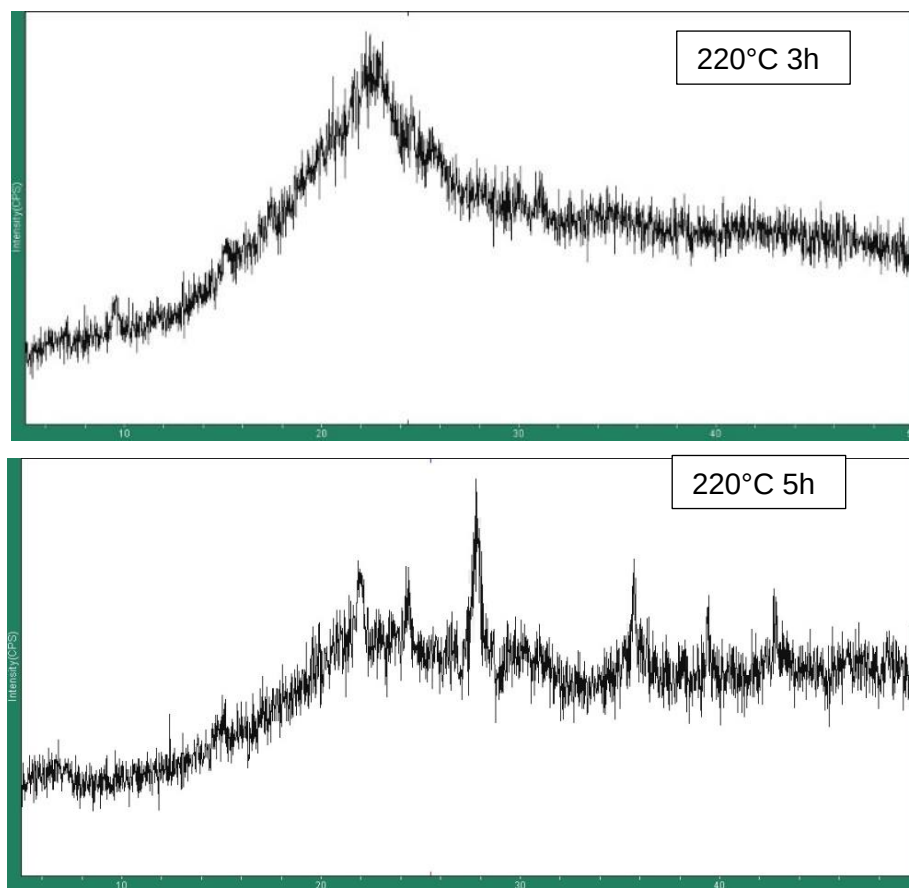


Figura 3.14 Espectros Drx

3.5.2 Espectros del reactor de calentamiento propio (R2)

IR

Se realizó un análisis IR primeramente al RSUO con el fin de tener la comparación con respecto a los hidrochar, como se observa en la Figura 3.15, que de manera general es muy similar al ocupado del R1 ya que ambos vienen del mismo Lote pero de secciones diferentes, sin embargo si hay algunas diferencias en los picos en cuanto al desplazamiento e intensidad, obteniendo un pico muy fuerte de 1000 cm^{-1} que es propia de C-O especialmente en alcoholes así como de grupos metileno (CH_2), como también lo indican las bandas en 1400 y 1600 cm^{-1} por ultimo existen picos alrededor de 2900 cm^{-1} y 3250 cm^{-1} lo cual nos indica aunque un poco desplazados, posible de O-H característico del agua y de algún grupo CH metino (Coates, 2000; Wilk, 2020)

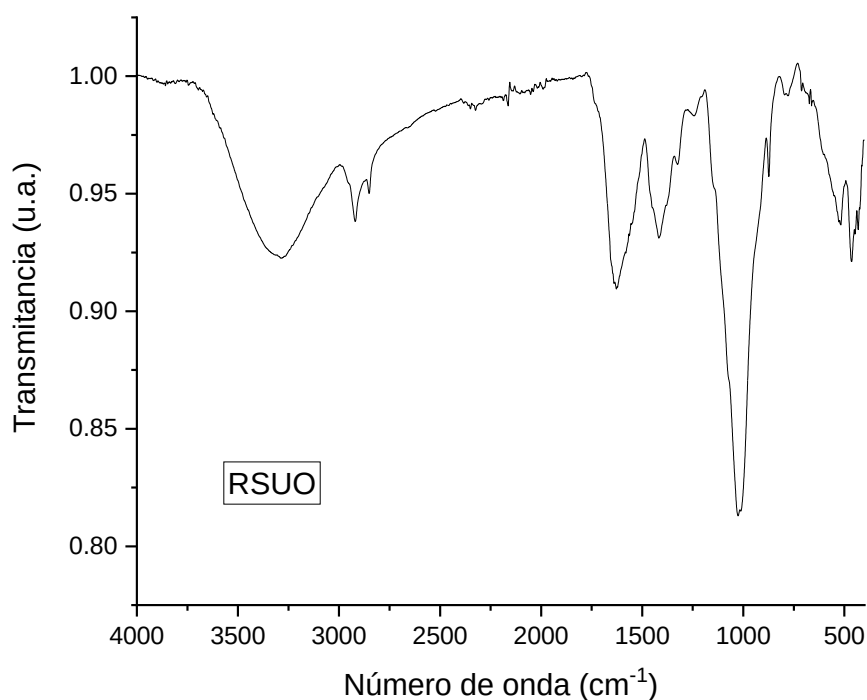


Figura 3.15 Espectro IR del RSUO para el reactor R2

En cuanto a los espectros de los diferentes hidrocharres con mejor poder calorífico mostrados en las Figuras 3.16 a la 3.20, no hubo una diferencia abismal entre ellos y el RSUO, sin embargo, si hay una mejor definición de las bandas y la aparición más detallada de picos en 1500 cm^{-1} C=C- propios de anillos aromáticos, lo cual nos indica presencia clara de enlaces y compuestos pertenecientes a los carbones (Coates, 2000).

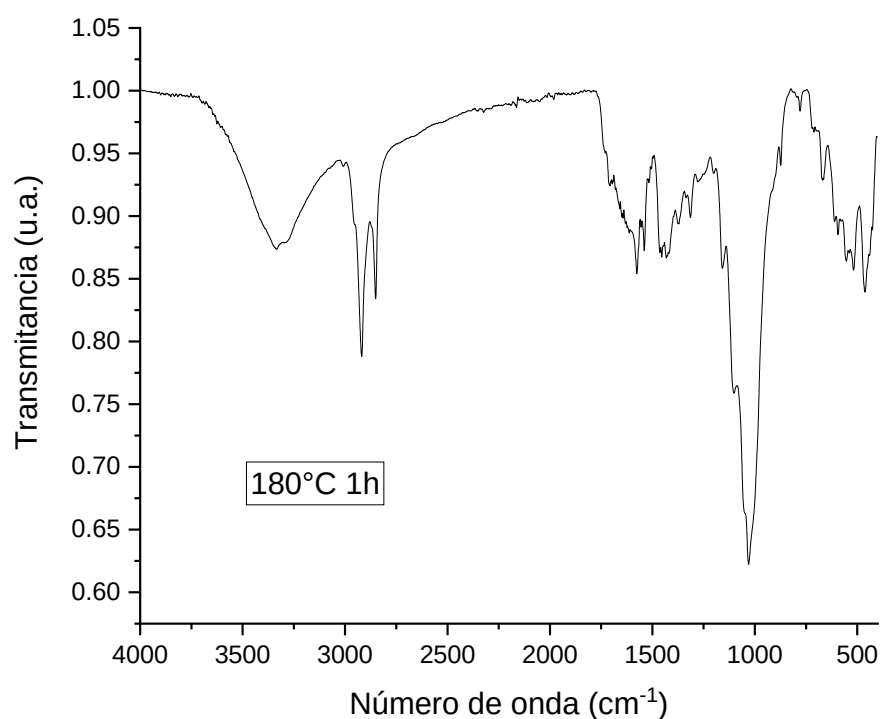


Figura 3.16 Espectro IR hidrochar 180°C 1 h

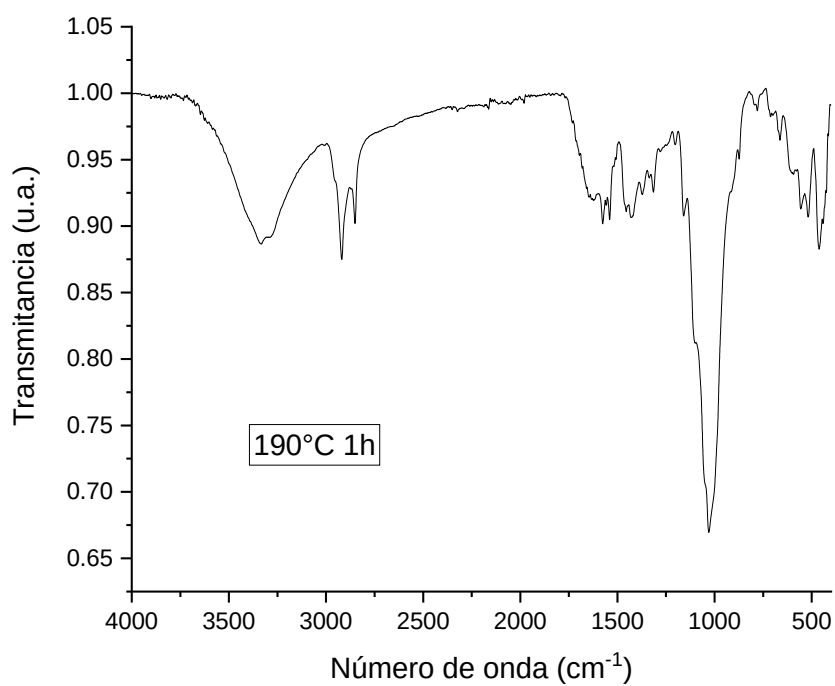


Figura 3.17 Espectro IR hidrochar 190°C 1 h

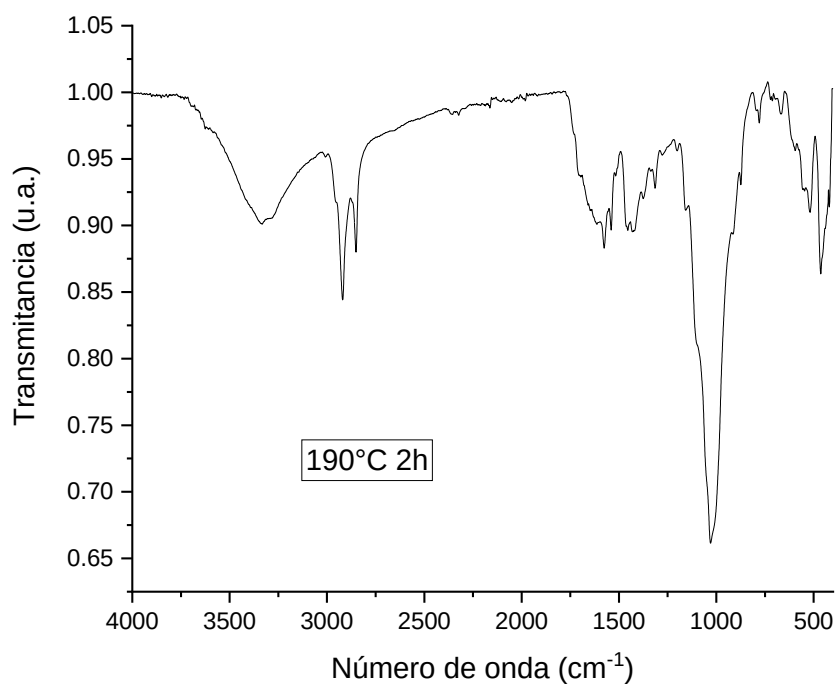


Figura 3.18 Espectro IR hidrochar 190°C 2 h

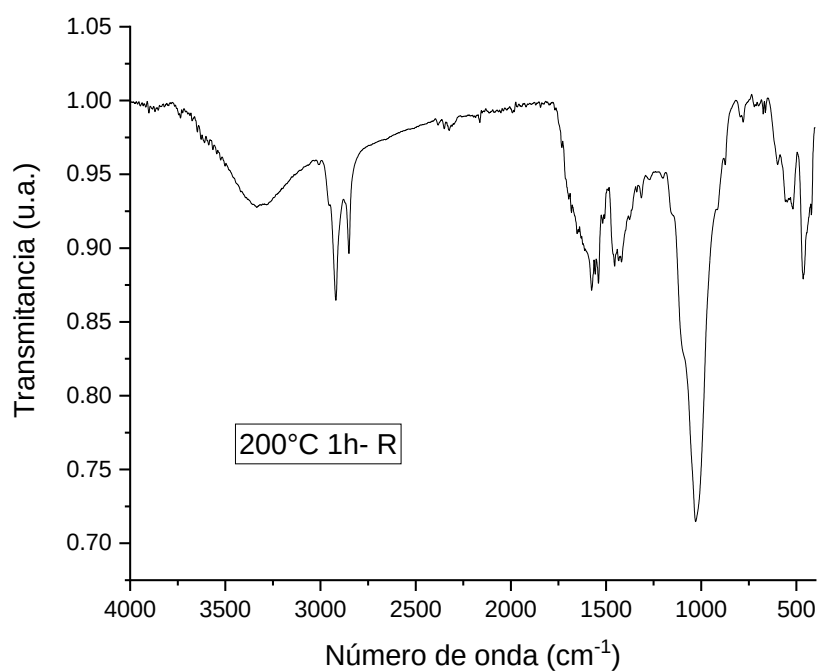


Figura 3.19 Espectro IR hidrochar 200°C 1 h-Réplica

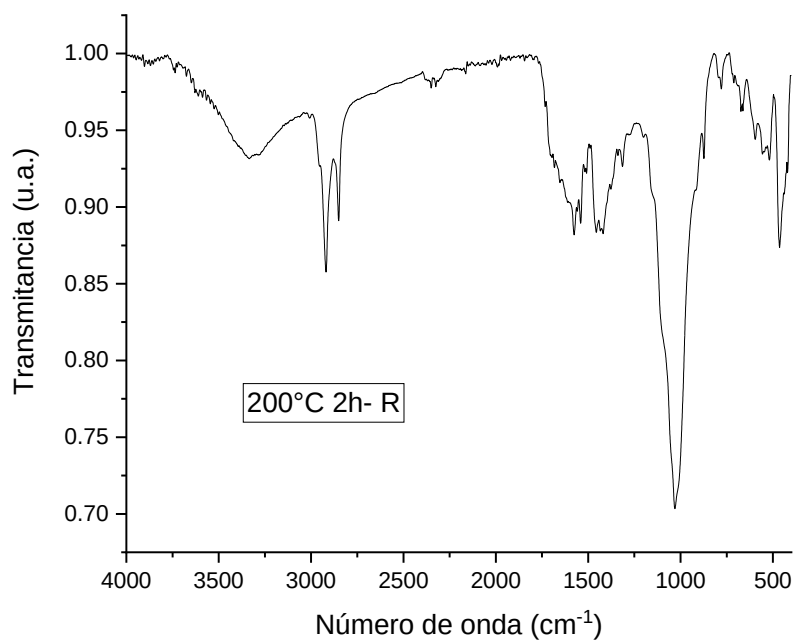


Figura 3.20 Espectro IR hidrochar 200°C 2 h-Réplica

3.6 Microscopia electrónica de barrido

Reactor R1

En la microscopia electrónica de barrido que se muestra en las Figuras 3.21 y 3.22 para el reactor R1, se puede observar que el hidrochar presenta una estructura amorfa con algunos filamentos no degradados del RSUO en condiciones bajas de temperatura y tiempo, debido a la heterogeneidad de la biomasa, sin embargo con forme incrementan las condiciones de operación se observa la presencia de microesferas estructuradas que cambian de tamaño dependiendo principalmente del tiempo, además también existe la presencia de láminas carbonosas y diferentes estructuras porosas en el hidrochar por lo que se presume que el carbón se hace más estructurado a partir de los 200°C para un proceso de HTC en un reactor de calentamiento externo, con base en esto se cree que el poder calorífico aumente considerablemente con respecto a la biomasa residual (Sevilla & Fuertes, 2009; Xiao *et al.*, 2018; Wilk *et al.*, 2020) .

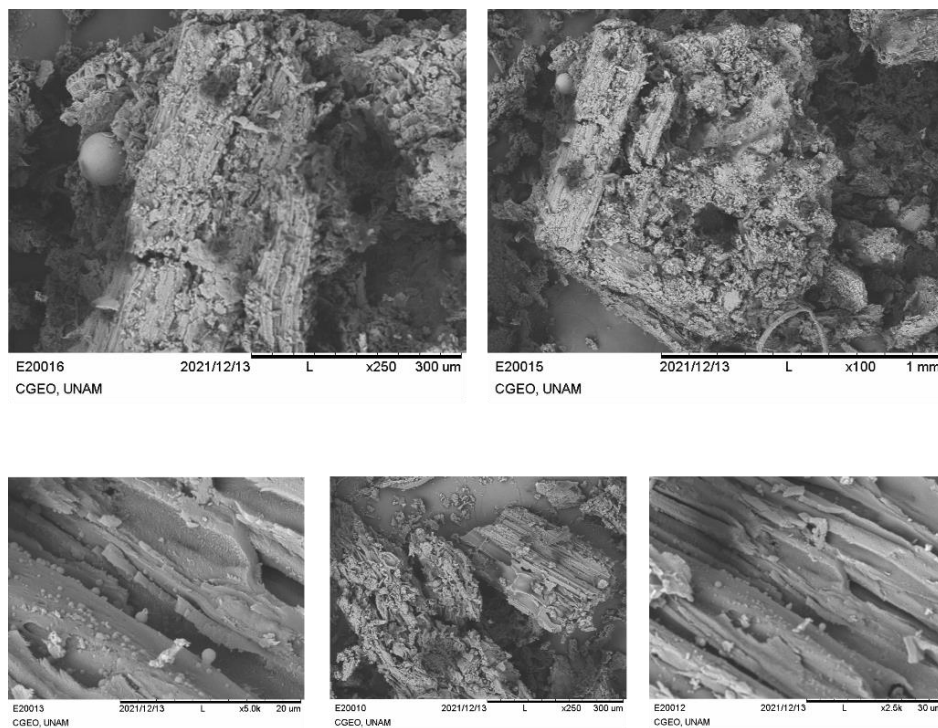


Figura 3.21 SEM de 220°C 3h

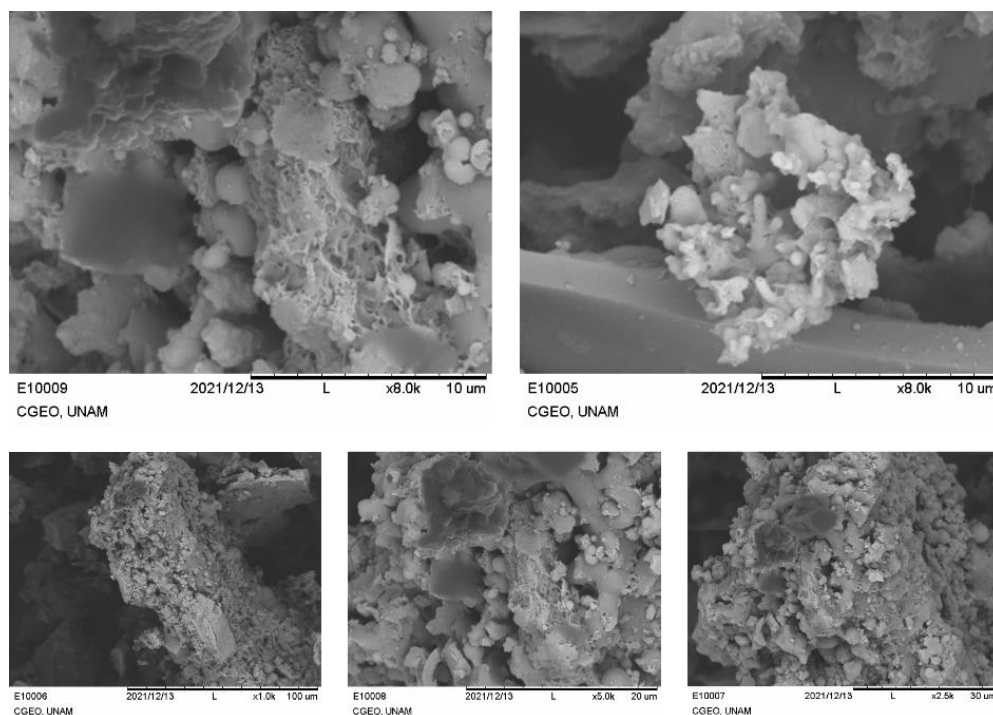


Figura 3.22 SEM de 220°C 5h

3.7 Poder calorífico y rendimiento

La Tabla 3.11 muestra los valores de rendimiento y poder calorífico para el reactor R1, donde no hubo adicción de agua por lo que el rendimiento del bioaceite es bajo, a tal punto que la fracción líquida obtenida del proceso de HTC en este reactor se considera despreciable. Las condiciones óptimas encontradas muestran que la mejor temperatura es a 220 °C con un tiempo de 3h debido a que el rendimiento en ese caso fue de 48.39 en base húmeda y un poder calorífico de 20.36 MJ/kg.

La Figura 3.23 muestra precisamente el comportamiento del poder calorífico respecto a las horas para cada temperatura, si bien los resultados fueron algo dispersos debido a la heterogeneidad de la muestra, ya que cada compuesto tiene diferentes características para llevar a un mejor rendimiento, podemos argumentar que una mayor temperatura permite un poder calorífico más alto, así como un proceso más

estable, y que el tiempo puede afectar de manera positiva o negativa a este parámetro dependiendo de la temperatura (Zhang, 2019).

Tabla 3.11 Rendimiento y poder calorífico del reactor R1

Condiciones		Rendimiento (%)		Poder Calorífico (MJ/kg)
		Hidrochar		
Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Húmedo	seco	
180	1	57.80	37.61	12.97
180	2	42.20	29.36	12.26
180	3	44.95	36.70	7.45
180	5	55.05	35.78	12.11
200	1	55.05	33.03	10.87
200	2	29.64	16.04	11.04
200	3	40.37	18.35	9.30
200	5	44.04	31.19	10.56
220	1	49.54	29.36	11.42
220	2	39.45	23.85	10.72
220	3	48.39	17.59	20.36
220	5	22.02	11.01	18.89

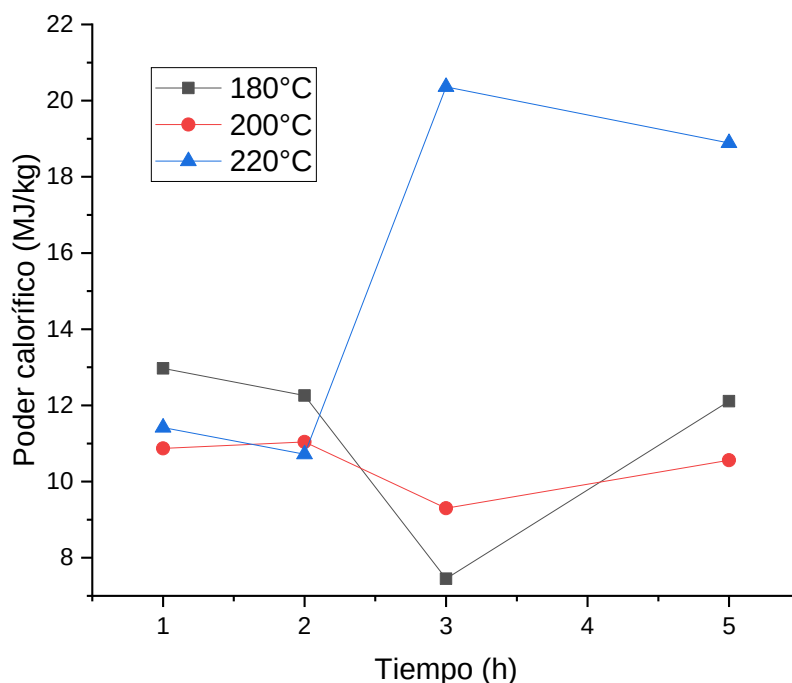


Figura 3.23 Poder calorífico R1

La Tabla 3.12 muestra los valores de rendimiento y poder calorífico para el reactor R2, donde hubo adición de agua en una relación 1:1 con la biomasa, por lo que se obtuvo una cantidad de bioaceite valorable. El mejor rendimiento para la obtención de hidrochar fue a 210°C y 3h en la primera y 190°C 2h en la réplica con respecto a la base húmeda, teniendo valores de 53.14 % y 67.43 % respectivamente, en el caso de que se busque el mejor rendimiento por cuestión de bioaceite este fue a 190°C 1 h.

Respecto al poder calorífico los mejores valores fueron a 190°C 1h con 17.6 MJ/kg para la primera corrida y 200°C 1h con 14.08 MJ/kg para la réplica, en la Figura 3.24 se observa la comparación de los valores de poder calorífico respecto al tiempo para cada temperatura, mostrando que en general el tiempo influyó de manera negativa a este parámetro y lo óptimo fue a 1h para todas las temperaturas, también el proceso se comportó diferente al reactor R1 donde el aumento de temperatura cambia significativamente las propiedades del carbón, por lo tanto se hace hincapié en que la relación biomasa- agua tiene un efecto importante a considerar dentro del proceso de HTC (Zhang, 2019; Wilk *et al.* 2020; Kantakanit *et al.* 2018).

Tabla 3.12 Rendimiento y poder calorífico del reactor R2

Condiciones		Rendimiento (%)			Poder Calorífico
		Hidrochar		Bioaceite	Hidrochar (MJ/kg)
Temperatura (°C)	Tiempo (h)	húmedo	seco		
180	1	45.14	33.71	40.71	15.47
180	2	48.29	35.71	59.29	10.93
180	3	46.86	36.29	58.43	15.27
190	1	38.00	29.14	67.14	17.6
190	2	41.14	26.29	59.71	14.48
190	3	48.29	36.57	59.29	11.54
200	1	44.29	30.57	59.14	13.66
200	2	40.00	30.00	62.57	13.48
200	3	44.00	32.57	50.29	11.27
210	1	48.57	28.00	54.86	10.65
210	2	46.29	38.00	34.29	9.72
210	3	53.14	32.29	47.71	11.11
180	1R	57.43	35.43	55.14	12.18
180	2R	59.43	30.00	41.71	12.11
180	3 R	66.29	35.71	45	11.53
190	1 R	55.43	30.00	55.14	12.55
190	2 R	67.43	37.43	43.57	11.22
190	3 R	62.86	34.00	50.29	11.23
200	1 R	53.71	30.86	52.57	14.08
200	2 R	52.57	30.57	57.86	12.31
200	3 R	58.29	31.43	48.86	10.23
210	1 R	59.14	34.86	53.00	11.11
210	2 R	58.86	33.71	57.29	11.60
210	3 R	56.86	33.43	55.86	8.84

Resulta importante mencionar que para el reactor R2 fue posible la captación y contabilización del gas debido al tipo de reactor semiautomatizado, esta se dio mediante desplazamiento por volumen donde varió entre 2-8 L, además siempre el proceso se mantuvo en un intervalo de 1-2 MPa dependiendo las condiciones. La Figura 3.25 muestra la comparación del volumen del gas a los diferentes tiempos en cada temperatura mediante un gráfico de barras, donde se muestra que este aumentó conforme se incrementó tanto la temperatura como el tiempo, lo que nos lleva a reafirmar lo dicho anteriormente que el carbono en este proceso no forma parte solo de la fase sólida y líquida sino también del gas.

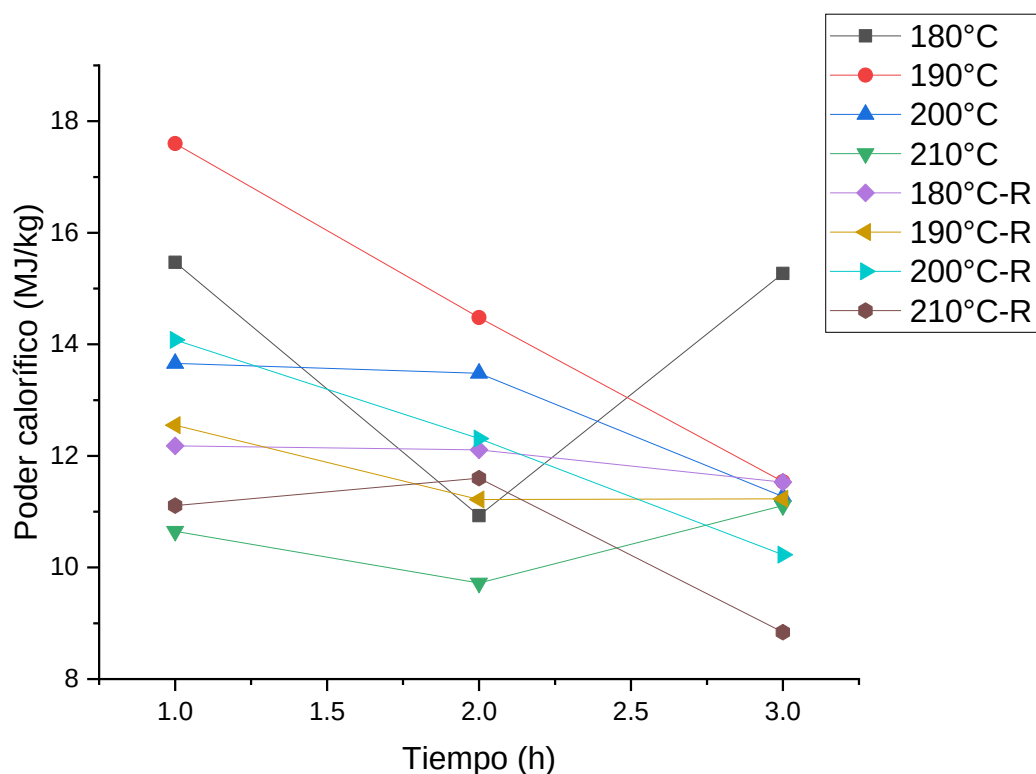


Figura 3.24 Poder calorífico R2

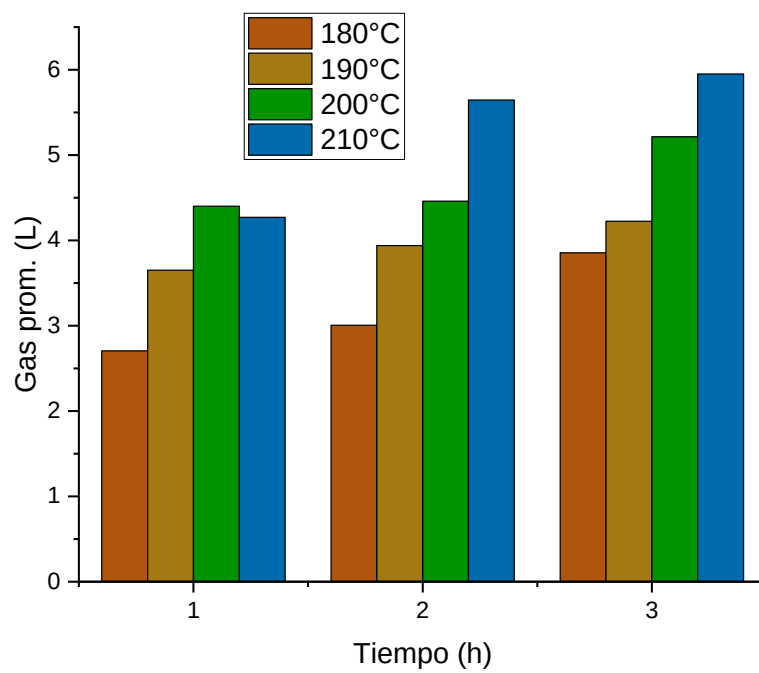


Figura 3.25 Generación de gas R2

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El acondicionamiento de los RSUO es necesario debido a las trazas de residuos inorgánicos presentes en la muestra que alteran el tiempo de estabilización de la temperatura en los reactores, siendo el residuo del periodo septiembre-diciembre más limpio a diferencia del periodo enero-abril, ya que el proceso de trituración realizado en la planta ECORI genera una dificultad para la separación manual de los residuos orgánicos e inorgánicos antes del proceso de HTC.

En cuanto al proceso de hidrocarbonización las condiciones de operación afectan la cantidad de hidrochar y bioaceite, lo que se ve reflejado en el rendimiento. Cabe mencionar que el reactor automatizado R2 proporciona un mejor control y que la adición de agua resulta importante debido a que permite recuperar la humedad perdida por la trituración del residuo la cual es beneficioso para la etapa de hidrólisis.

La caracterización del hidrochar muestra un cambio en las propiedades fisicoquímicas después del proceso de HTC, demostrando un mayor porcentaje en los sólidos totales y cenizas, los cual se puede tomar como un inverso del rendimiento de masa y calidad para el hidrochar. Así mismo se suscitó la disminución en la humedad y los sólidos volátiles para la mayoría de los casos del reactor R1, sin embargo, para el reactor R2 hubo un aumento en el porcentaje de SV los que nos indicó que los compuestos orgánicos no solo forman parte de la fracción sólida.

Mediante la espectroscopia y microscopía electrónica de barrido se comprobó que existen diversos enlaces propios de los compuestos carbonosos y la presencia de microesferas, láminas carbonosas y diferentes estructuras porosas en el hidrochar. El análisis elemental para el reactor R1 denotó una disminución del contenido de carbono después del proceso de HTC salvo el caso de la condición óptima, a diferencia del reactor R2 en el que en todos los casos se vio reflejado un incremento en el porcentaje de carbono, por lo que el proceso se lleva de forma más efectiva en el reactor automatizado.

De acuerdo con los resultados las mejores condiciones para el reactor R1 fueron 220°C a 3h con un poder calorífico de 20.36 MJ/kg y un rendimiento en base húmeda del 48.39%. Para el reactor R2 las condiciones óptimas fueron 190°C a 1h con un poder calorífico de 17.6 MJ/kg y un rendimiento en base humedad del 38%, de igual manera esta fue la condición óptima para la obtención de bioaceite teniendo un rendimiento de 67.14%, por lo que en ambos reactores el poder calorífico aumentó de 10-20 veces en comparación con la biomasa residual, sin embargo, resulta importante limpiar de manera adecuada el hidrochar para analizar ya que las trazas de vidrio y otros residuos inorgánicos afectan en la determinación de este análisis, de igual manera se ve alterado por la relación biomasa-agua debido a que parte del carbono puede pertenecer a la fracción líquida lo que pudo disminuir el valor de este parámetro.

La temperatura fue el factor más influyente para esta biomasa y el tiempo afectó de manera negativa en el proceso de HTC. Con respecto al volumen de gas generado en el proceso de HTC, este aumentó conforme se incrementó la temperatura y el tiempo.

Para trabajos futuros se recomienda mejorar la separación de los RSUO, ya que las trazas de los residuos inorgánicos afectan en gran medida la optimización del proceso y la estabilización de la temperatura en los reactores, de igual forma se sugiere estudiar a fondo las propiedades de cada residuo orgánico y como su proporción dentro de la muestra altera el resultado del poder calorífico.

Con base en las diferencias obtenidas de la caracterización fisicoquímica del hidrochar debido a la heterogeneidad de la muestra y proporción de los diferentes residuos orgánicos, se propone plantear la forma de utilizar una menor cantidad de lotes posibles debido a que la variación de estos puede interferir en el proceso.

De acuerdo con la afectación que tiene la relación biomasa-agua en el proceso, se sugiere hacer variaciones en este parámetro para llegar a la relación óptima que permita la obtención de un mejor poder calorífico.

Se recomienda estudiar a fondo las propiedades del bioaceite considerando la posibilidad de que muchos compuestos orgánicos formen parte de esta fase y entonces poder plantear posibles usos para este subproducto, de igual forma tomando en cuenta la cantidad de gas obtenido en este proceso para el reactor R2 se encomienda realizar algún estudio para conocer las propiedades de dicho gas

Por último, debido al tiempo que se tarda el reactor R2 en estabilizarse resulta conveniente realizar un análisis técnico-económico para saber las ventajas y desventajas de la hidrocarbonización, así como para determinar la viabilidad de dicho proceso.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Acurio, G., A. Rossin, Texeira P. y Zepeda F. 1997. Diagnóstico de la Situación del Manejo de Residuos Sólidos Municipales en América Latina y el Caribe. BID, Organización Panamericana. Washington

Afolabi, O., Sohail M. and Cheng, Y. 2020. Optimisation and characterisation of hydrochar production from spent coffee grounds by hydrothermal carbonization. *Renewable Energy* 147: 1380-1391

Ambiente, O.M. 2018. Perspectiva de la gestión de residuos en América Latina y el Caribe. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, Oficina para América Latina y el Caribe. Ciudad de Panamá, Panamá.

Banco mundial 2018. What a Waste 2.0 A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050.

Berge, N. D., Ro, K. S., Mao, J., Flora, J. R., Chappell, M. A., & Bae, S. 2011. Hydrothermal carbonization of municipal waste streams. *Environmental science & technology*, 45(13): 5696-5703.

Białowiec A., Pulka J., Stepién P., Manczarski P. and Gołaszewski J. 2017. The RDF/SRF torrefaction: An effect of temperature on characterization of the product – Carbonized Refuse Derived Fuel. *Waste Management*, 70: 91-100

Białowiec A., Micuda M. and Koziel J.A. 2018. Waste to Carbon: Densification of Torrefied Refuse-Derived Fuel. *Energies*. 11, 3233.

Brás I., Silva M.E., Lobo G., Cordeiro A., Faria M. and Teixeira de Lemos L. 2017. Refuse Derived Fuel from Municipal Solid Waste rejected fractions a Case Study. *Energy Procedia*. 120, 349–356.

Boostani, H.R., Najafi-Ghiri, M. & Mirsoleimani, A. 2019. The effect of biochars application on reducing the toxic effects of nickel and growth indices of spinach (*Spinacia oleracea* L.) in a calcareous soil. *Environ Sci Pollut Res* 26: 1751–1760.

Christensen, T. 2010. Solid waste technology and management. John Wiley & Sons. WILEY.

Coates, J. 2000. Interpretation of infrared spectra, a practical approach. Meyers, R.A., Ed., *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 10815–10837.

Douissa, N., Bergaoui, L., Mansouri, S., Khiari, R. & Mhenni, M. 2013. Macroscopic and microscopic studies of methylene blue sorption onto extracted celluloses from *Posidonia oceanica*, *J. Ind. Crops and Products*, 45, 106-113.

Fantini M. (2017) Biomass availability, potential and characteristics. *Biorefineries*. Springer, Cham., 21-54.

Fernández, M., Ledesma, B., Román, S., Bonelli, P., Cukierman, A. 2015. Development and characterization of activated hydrochars from orange peels as potential adsorbents for emerging organic contaminants. *Bioresource Technology* 183: 221–228.

Funke, A., Ziegler, F. 2010. Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuel. Bioprod. Biorefin.* 4. 160–177.

Guachi, P. 2019. Obtención de carbón mediante Carbonización Hidrotermal utilizando bagazo de caña. Tesis de Licenciatura. Universidad Central Del Ecuador. Quito, Ecuador.

Güereca, L., Torres, N., Juárez C. 2015. The co-processing of municipal waste in a cement kiln in Mexico. A life-cycle assessment approach. *Journal of Cleaner Production*, 107, 741-748

Hu B., Wang K., Wu L., Yu Sh., Antonietti M., and Titirici M. 2010. Engineering Carbon Materials from the HydrothermalCarbonization Process of Biomass. *Advanced materials review* 22, 813–828.

Hu B, Yu SH, Wang K, Liu L and Xu XW 2008. Functional carbonaceous materials from hydrothermal carbonization of biomass: an effective chemical process. *Dalton Trans* 40:5414–5423 .

Hoornweg, D. y Bhada-Tata. P. 2012. What a waste. A Global review of Solid Waste management. Urban Development Series. Knowledge Papers No. 15.

International Energy Agency (IEA). 2021. Electricity Market Report. <https://www.iea.org/reports/electricity-market-report-july-2021/executive-summary> (consultado septiembre, 2021)

Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI). 2017. Censo nacional de gobiernos municipales y delegacionales. 2017. <https://www.inegi.org.mx/programas/cngmd/2017/> (Consultado Noviembre, 2021)

Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI). 2010. Compendio de información geográfica municipal 2010 Orizaba.

Jain, A., Balasubramanian, R. and Srinivasan, M. 2016. Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review. *Chemical Engineering Journal*, 283, pp.789-805.

Jiang, J., Zhang, S., Longhurst, P., Yang, W., & Zheng, S. 2021. Molecular structure characterization of bituminous coal in Northern China via XRD, Raman and FTIR spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 255, 119724.

Kambo, HS. y Dutta A. 2015. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 45, 359-378.

Kantakanit, P., Tippiyawong, N., Koonaphapdeelert, S., & Pattiya, A. 2018. Hydrochar generation from hydrothermal carbonization of organic wastes. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 159: 012001.

LGPGIR. 2003. Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos. Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales. Diario Oficial de la Federación. 8 de octubre de 2003. *Limpia-publica*. (2017).

Limpia publica y ecología. de H. Ayuntamiento de Orizaba. <http://www.orizaba.gob.mx/Dependencias/Limpia-pública> (consultado septiembre, 2021)

Manejo Especial (RME) en México. Programa de aprovechamiento energético de Residuos Urbanos en México

Maniscalco, M., Volpe M. and Messineo A. 2020. Hydrothermal Carbonization as a Valuable Tool for Energy and Environmental Applications: A Review. *Energies Review* 13, 4098.

Ochoa J. 2020. Plan de manejo de residuos sólidos. CÓDIGO: EDUCOL-SGC-DOC-004

Reza M.T.; Andert J.; Wirth B.; Busch D.; Pielert, J.; Lynam, J.G.; Mumme, J. 2014. Hydrothermal Carbonization of Biomass for Energy and Crop Production. *Appl. Bioenergy*, 11-29.

Reza M., Lynam J., Uddin M. and Coronella C. 2012. Hydrothermal carbonization: Fate of inorganics. *Biomass and bioenergy* 49, 86-94.

Rojas A. M., Pulido L.A. y Yeffer A. 2020. Referentes mundiales en sistemas de gestión de residuos sólidos. *Revista espacios*, 41. 17.

Román, S., Nabais, Laginhas J., Ledesma B. and González J. 2012. Hydrothermal carbonization as an effective way of densifying the energy content of biomass. *Fuel Processing Technology Journal* 103, 78–83.

Ronix, A., Pezoti, O., Souza, L., Souza, I., Bedin, K., Souza, P., Silva, T., Melo, S., Cazetta, A. and Almeida, V. 2017. Hydrothermal carbonization of coffee husk: optimization of experimental parameters and adsorption of methylene blue dye. *J. Environ. Chem. Eng.* 5, 4841–4849.

Rosas M. y Gámez A. 2019. Prevención de la generación de residuos en el marco de una economía ecológica y solidaria: un análisis del manejo de residuos en los municipios de México. *Sociedad ambiente.* 7-31.

Salas I., Islas I. y Caballero A. 2016. Fuentes de recursos financieros para proyectos de aprovechamiento energético de Residuos Sólidos Urbanos (RSU) y Residuos de

Sánchez, M.A. 2021. ECO-LIBRO Orizaba. Orizaba: Ayuntamiento de Orizaba. Veracruz México

Sedema. 2018. Inventario de Residuos Sólidos CDMX (IRS). México: Sedema.

Segura Á., Rojas L., & Pulido Y. 2020. Referentes mundiales en sistemas de gestión de residuos sólidos. *Revista Espacios.* 41(17): 1-9.

SEMARNAT, 2019. Informe de la Situación del Medio Ambiente en México. Ed. 2018. Semarnat. México. 2019

SEMARNAT, 2020. Diagnóstico Básico para la Gestión Integral de los Residuos. Semarnat. México

SEMARNAT, 2021. Información en general sobre residuos. <https://www.Semarnat.gob.mx/gobmx/transparencia/residuos.html> (Consultado septiembre 2021)

Sevilla, M, and Fuertes, AB. 2009. Chemical and Structural Properties of Carbonaceous Products Obtained by Hydrothermal Carbonization of Saccharides. *Chem Eur J* 15:4195–4203

Sun, Y., Gao, B., Yao, Y., Fang, J., Zhang, M., Zhou, Y., Chen, H., Yang, L. 2014. Effects of feedstock type, production method, and pyrolysis temperature on biochar and hydrochar properties. *Chemical Engineering Journal*. 240, 574–578.

Valeriano C. M., Cantú N. A. V., Lassman A. A., Contreras J. M. M., & Sibaja A. M. 2021. Caracterización fisicoquímica de hidrochar, producido a partir de la fracción sólida de residuos de frutas y verduras y residuos cítricos. *RINDERESU*. 5 (1): 9-17.

Watanabe, M., Sato, T., Inomata, H., Smith, R., Arai, K., Kruse, A. and Dinjus, E. 2004. Chemical reactions of C1 compounds in near-critical and supercritical water. *Chem. Rev.* 104: 5803-5821.

Weber, K., & Quicker, P. 2018. Properties of biochar. *Journal Fuel*. 217: 240-261.

Wilk, M.; Magdziarz, A.; Kalembe-Rec, I.; Szymańska-Chargot, M. 2020. Upgrading of green waste into carbon-rich solid biofuel by hydrothermal carbonization: The effect of process parameters on hydrochar derived from acacia. *Energy*, 202.

Xiao, K., Liu, H., Li, Y., Yi, L., Zhang, X., Hu, H. and Yao, H. 2018. Correlations between hydrochar properties and chemical constitution of orange peel waste during hydrothermal carbonization. *Bioresource Technology* 265, 432–436

Zhang, L., Wang, Q., Wang, B., Yang, G., Lucia, L. and Chen J. 2014. Hydrothermal Carbonization of Corncob Residues for Hydrochar Production. *Energy & Fuels*.

Zhang, Z., Zhu, Z., Shen, B., & Liu, L. 2019. Insights into biochar and hydrochar production and applications: a review. *Energy*, 171: 581-598.