

## ESTUDIO DE PROCESOS TÉRMICOS PARA BIORREFINACIÓN DE RESIDUOS DE MAÍZ CARACTERÍSTICO DE VENEZUELA

Julia Guerra<sup>1</sup>\*Mariana Rosales, Grecia Suárez, Adelitz Strubinger

<sup>1</sup>USB, Departamento de Termodinámica y Fenómenos de Transferencia, Sartenejas, Baruta, Venezuela

[\\*jguerra@usb.ve](mailto:*jguerra@usb.ve)

### RESUMEN

En el presente trabajo se evaluó el rendimiento del carbón y las características del mismo como un producto proveniente de procesos térmicos del raquis de mazorca de maíz. Con el objeto de mejorar las propiedades del carbón obtenido en trabajos anteriores, la biomasa previamente molida y tamizada es sometida bajo condiciones de HTC y HTL en medio neutro y básico (NaOH). Culminado el tiempo de reacción, tanto el carbón como la fase líquida son tratadas para su posterior caracterización mediante técnicas de Análisis inmediato, IR, MEB, poder calorífico superior y índice de yodo. Los rendimientos obtenidos fueron (14-17% m/m) y bioaceites (2-8% m/m). El poder calorífico del biocarbón es 2 veces (25-26 MJ/kg) mayor al de la biomasa (15.88 MJ/kg) y se reportaron índices de yodo de (48-136 mg/g). Los resultados muestran la formación de carbones con micro porosidad, mayores a 10 micrones y menores a 0.5 micrones, así como modificación superficial por la presencia de grupos funcionales pertenecientes a la familia de los carbonilos. El análisis inmediato indica que hay densificación de carbón en proporciones importante, haciendo entonces que el material posea también valor agregado como fuente de energía, con un valor de poder calorífico alto, similar al de un carbón comercial

*Palabras Clave: Biocarbon HTC, HTL, Poder Calorífico, Termo conversión.*

### ABSTRACT

In the present work, the performance of the charcoal and its characteristics as a product from thermal processes of the corn cob rachis was evaluated. In order to improve the properties of the coal obtained in previous works, the biomass previously ground and sieved is subjected under conditions of HTC and HTL in neutral and basic (NaOH). Once the reaction time is over, both the carbon and the liquid phase are treated for further characterization by means of immediate analysis techniques, IR, SEM, higher calorific value and iodine value. The yields obtained were (14-17% m/m) and bio-oils (2-8% m/m). The calorific value of the biochar is 2 times (25-26 MJ/kg) greater than that of the biomass (15.88 MJ/kg) and iodine values of (48-136 mg/g) were reported. The results show the formation of carbons with micro porosity, greater than 10 microns and smaller than 0.5 microns, as well as surface modification due to the presence of functional groups belonging to the carbonyls family. The immediate analysis indicates that there is densification of coal in important proportions, thus making the material also have added value as an energy source, with a high calorific value, similar to that of a commercial coal.

*Keywords: Biocarbon HTC, HTL, Power Calorific, Termoconversion.*

## INTRODUCCIÓN

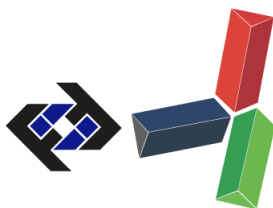
Ante la necesidad de mitigar los problemas de contaminación ambiental, desde la década de 1990 se ha comenzado a desarrollar una nueva forma de hacer química, a través de la aplicación de procesos y tecnologías que funcionan con mayor eficiencia y permiten mejores beneficios a la sociedad y el planeta. Uno de los principios se refiere al uso de materiales reciclables o reusables provenientes de los recursos naturales del planeta; donde la biomasa ocupa una posición privilegiada. Debido a que esta es generada en grandes volúmenes y a bajo costo, se ha propuesto como una materia prima alternativa para la generación de energía y conversión a través de procesos de biorrefinación en productos de valor agregado como: químicos, carbón o biocarbón, biogás, entre otros [1].

Se entiende por biomasa a cualquier tipo de materia orgánica de origen biológico reciente, excluyendo aquellos que han sido englobados en formaciones geológicas sufriendo un proceso de mineralización. La biomasa tiene carácter de energía renovable ya que su contenido energético procede en última instancia de la energía solar fijada por los vegetales en la fotosíntesis y acumulada en los enlaces de las moléculas orgánicas que la conforman [2]. Debido a eso su combustión no contribuye al aumento del efecto invernadero porque el carbono que se libera forma parte de la atmósfera actual (absorbido y liberado continuamente por las plantas durante su crecimiento) y no del subsuelo, como el gas o el petróleo [3].

La biorrefinación es la transformación de esta biomasa en vapor, electricidad, biocombustibles, químicos, plásticos y otros productos de valor agregado, aprovechando cada fracción de la misma y mediante integración de procesos físicos, químicos, termoquímicos y bioquímicos [4]. Dentro de los principales procesos termoquímicos se encuentran la combustión, gasificación, licuefacción, hidro-carbonización y pirolisis. En estos procesos la biomasa se quema bajo condiciones controladas, provocando que se rompa su estructura química, donde los productos finales son más concentrados y pueden tener forma de gas, líquido o sólido.

El carbón vegetal se obtiene mediante la combustión lenta y parcial de biomasa con un cierto contenido en humedad a una temperatura variable entre 250°C y 600°C. En el proceso de transformación se forman también un conjunto de aceites pesados y de productos de naturaleza diversa que se aglutinan con la denominación de breas, y que pueden utilizarse para fines energéticos en sustitución de combustibles líquidos [5]. El carbón de biomasa, o biocarbón, no solo puede ser empleado como fuente de energía alternativa, sino como: biocombustible mejorado, carbón activado o catalítico, en enmienda de suelos o para la generación de nuevos materiales en base a carbono, entre otras aplicaciones. El biocarbón resulta generalmente mejor que la biomasa original por diferentes razones, de las cuales se mencionarán tres: se reduce la cantidad de emisiones generadas en los procesos de combustión, previene los procesos de biodegradación de la biomasa que genera gases de efectos invernadero y además generalmente poseen un mayor contenido calórico [6].

En Venezuela existe una reducida cantidad de procesos productivos cuya función sea recuperar energéticamente y revalorizar como materia prima, los residuos y desechos generados. Por otra parte, económica y energéticamente, el país sigue siendo dependiente de los combustibles fósiles como el petróleo y el gas, responsables de producir importantes problemas de contaminación



ambiental. Para el 2016, en Venezuela fueron cosechadas 1.273.663 toneladas de maíz por año [7]. Si se considera que el raquis de maíz corresponde al 11,8% del peso seco del maíz, este proceso productivo genera alrededor de 150.292 toneladas de residuos al año, los cuales originan problemas de contaminación ambiental en aire, suelo y fuentes de agua. Para disminuir estas problemáticas se ha tratado de usar estos residuos en la producción de compost y obtención de energía mediante su quema en las calderas, prácticas que son sumamente perjudiciales para el ambiente por las altas emisiones de CO<sub>2</sub> y gases de efecto invernadero que generan [8].

Es en este contexto que el presente proyecto de investigación se plantea como objetivo evaluar el rendimiento y las características del biocarbón obtenidos de la aplicación de procesos térmicos de licuefacción hidrotermal (HTL por sus siglas en inglés “*HydroThermal Liquefaction*”) y carbonización hidrotermal (HTC por sus siglas en inglés “*HydroThermal Carbonization*”) en residuos de maíz; empleando medios de reacción neutros y alcalinos en reactores por carga a escala de laboratorio. Con la finalidad de realizar aportes en el desarrollo de procesos de biorrefinación que permitan revalorizar las biomásas residuales a través de la obtención de productos de mayor valor agregado.

## METODOLOGÍA

El procedimiento experimental se inicia con el pre-tratamiento de la biomasa, para ello la mazorca de maíz se secó a 80°C durante 18 h y luego se molió y tamizó a un tamaño de partícula entre 1 - 2 mm. La densidad real estimada es de 0.88 g/mL, con un contenido de humedad de aproximadamente 6% [9].

Para la realización de las pruebas de termo conversión se empleó un reactor por carga a escala de laboratorio PARR modelo 4652 de acero inoxidable de 500mL de capacidad; equipado con un horno de calentamiento convencional PARR modelo 4923 EB. En las pruebas de HTC y HTL los productos gaseosos permanecen en el reactor durante el tiempo de reacción. En la Tabla 1 se presentan las condiciones de temperatura, presión y tiempo de reacción empleados en cada uno de los tratamientos térmicos, en todos los casos se realizaron pruebas por triplicado.

Posterior a la reacción se separaron los productos, incondensables, carbón y combustibles líquido condensables. Los incondensables son evacuados del reactor sin ninguna caracterización, la mezcla sólido líquido se separa mediante filtrado al vacío, donde se obtiene el biocarbón húmedo y una fase acuosa. El biocarbón se secó en estufa a 80°C por 48 horas. Posteriormente fueron lavados mediante extracción Soxhlet con 200mL de diclorometano p.a., hasta obtener un extracto transparente. El biocarbón lavado fue secado en estufa a 100°C y se determinó su rendimiento. En la solución de extracción está contenida la fracción orgánica asociada al biocombustible, en ella es posible analizar la distribución de producto líquido. La fase acuosa es tratada por extracción líquido-líquido con diclorometano p.a. El extracto orgánico obtenido se combinó con la solución de extracción de la separación Soxhlet y se clasifica como productos condensables. Se registró la masa de dicha fracción para determinar el rendimiento de los productos condensables asociados al biocombustible. El rendimiento de no condensables y fracción de compuestos orgánicos solubles en agua, fueron estimados por el balance de masa.

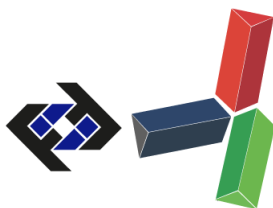


Tabla 1. Condiciones de operación de los tratamientos térmicos.

Proceso <sup>1</sup>	Relación Biomasa/agua (p/p)	Temperatura (°C)	Presión, (kPa)	Tiempo de reacción (horas)
HTC <sup>2</sup> Neutro	1/3	250 ± 20	3.447 ± 70	4
HTC <sup>2</sup> Básico	1/3 + NaOH	250 ± 20	3.447 ± 70	4
HTL <sup>2</sup> Neutro	1/3	280 ± 20	5.516 ± 70	4
HTL <sup>2</sup> Básico	1/3 + NaOH	280 ± 20	5.516 ± 70	4

<sup>1</sup>HTL: licuefacción hidrotermal por sus siglas en inglés “HydroThermal Liquefaction” y HTC: carbonización hidrotermal por sus siglas en inglés “HydroThermal Carbonization”

Las técnicas de caracterización empleadas para los productos sólidos (biocarbón) de los diferentes tratamientos termoquímicos en la tusa de maíz fueron:

**Análisis Inmediato:** se fundamenta en la aplicación de la norma [10], con la finalidad de obtener: (1) humedad, (2) material volátil, (3) carbón fijo, y (4) ceniza. La humedad para la biomasa y el biocarbón fue determinada mediante la norma [11] La materia volátil se obtuvo aplicando la Norma [12] y la ceniza fue determinada por la norma [13], el carbón fijo es determinado por diferencia realizando el balance de masa.

**Análisis de infrarrojo:** se realizó en un Espectrofotómetro de Infrarrojo Thermo Fisher Scientific, Modelo Nicolet iS5, operado en modo de transformada de Fourier. Se empleó un intervalo espectral de 4.000-500 cm<sup>-1</sup>

**Poder calorífico superior:** en este ensayo se empleó una Bomba Calorimétrica PARR Co, siguiendo un protocolo de medición y la norma [14], donde se pesó (1,0000 ± 0,0001) g de muestra en base seca. La calibración de la Bomba Colorimétrica PARR Co, se realizó utilizando pastillas de ácido benzoico y las muestras fueron realizadas por duplicado.

**Número o índice de yodo:** se colocó (1,50 ± 0,01) g de carbón seco (tamizado de 325 Mesh [15]) en un recipiente y se agregó 50mL de solución de yodo de concentración 0,1 N. La mezcla fue agitada durante 30 segundos y filtrada. Con una alícuota de 25mL se determinó la concentración por medio de una titulación con tiosulfato de sodio 0,1 N. El índice de yodo se obtuvo por diferencia de concentración de la solución titulada con respecto a la solución de yodo 0,1 N. Este procedimiento es una adaptación de la norma [16]. Los análisis fueron realizados por duplicado para cada proceso termoquímico

**Microscopía electrónica de barrido:** Se utilizó el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) JEOL (JSM-6390LV). Este instrumento cuenta con un sistema de microanálisis de rayos X que proporciona información cualitativa y cuantitativa de los elementos químicos presentes [17].

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan los resultados obtenidos en los diferentes tratamientos aplicados a la biomasa tratada. Se observa en la Tabla 2 que los productos que presentaron mayor rendimiento fueron los compuestos no condensables con rendimientos comparables entre 78-82%, seguido del carbón y por último los condensables. Los resultados en rendimiento siguen una misma tendencia a pesar de tener distintas condiciones de operación. El mayor rendimiento a productos no condensables o biogás evidencia la factibilidad de emplear los residuos de maíz para la producción

de biocombustible en fase gaseosa; así como su uso como fuente auto-sustentables de energía en los procesos de conversión termoquímica de esta biomasa.

Tabla 2. Rendimientos de los procesos de conversión de la biomasa.

Proceso	Rendimiento <sup>1</sup> , % m/m		
	Carbón	Condensables	No Condensables <sup>3</sup>
HTC <sup>2</sup> Neutro	16 ± 4	2 ± 1	~ 82
HTC <sup>2</sup> Básico	14 ± 3	8 ± 3	~ 78
HTL <sup>2</sup> Neutro	17 ± 5	2,4 ± 0,8	~ 81
HTL <sup>2</sup> Básico	14 ± 6	8 ± 1	~ 78

<sup>1</sup>Promedio ± desviación estándar de réplicas. <sup>2</sup>HTL: licuefacción hidrotermal de “*HydroThermal Liquefaction*” y HTC: carbonización hidrotermal de “*HydroThermal Carbonization*”. <sup>3</sup>Es un estimado del balance de masa que incluye los orgánicos solubles en agua que no se extraen en diclorometano.

En la Tabla 2, también se puede evidenciar que los rendimientos asociados a la producción de biocarbón en los diferentes procesos de hidro-conversión fueron comparables entre si y se encontraron entre 14% y 17%. Estos resultados son inferiores a los reportados por [Nakason et al. \(2018\)](#)[18], que obtienen rendimientos en porcentaje en masa de biomasa seca entre 50% a 59%, pero empleando como temperatura máxima 200°C y una relación de biomasa:agua superior a 5, lo cual induce una descomposición y densificación más lenta de la biomasa.

Por lo que el menor rendimiento en el biocarbón es atribuible a las condiciones más severas de temperatura y presión en las cuales las reacciones de descomposición que incluyen la hidrólisis y la desoxigenación de los componentes de la biomasa son mayores conduciendo a productos más livianos. Para biomasa residuales como de eucalipto, coníferas y semillas de olivo, se reportan rendimientos menores en el hidro-carbón con el aumento en la temperatura del proceso. [Nakason et al. \(2018\)](#) reportan que en condiciones de menor proporción de agua y tiempos prolongados de reacción, el efecto de la temperatura del proceso sobre el rendimiento del hidro-carbón podría ser doble. Esto es evidenciado en la presente investigación donde se observó una reducción del rendimiento de alrededor de 50% a 14-17%.

En el Análisis Inmediato presentado en la Tabla 3 se observa que los bio-carbones en comparación con la biomasa, poseen porcentaje de cenizas (%C) inferior al 5%, característica favorable cuando el carbón es utilizado como fuente energética, debido a que no formará escoria, la cual obstruye los hornos de combustión. Aunque %C en la biomasa y los tratamientos en medio neutro son comparables, el %C en los bio-carbones producto de los hidro-tratamientos en medio básico son superiores a un 100% a los obtenidos en medio neutro, esto puede ser atribuido a la presencia de componentes inorgánicos de la solución de NaOH empleada en la reacción.

Tabla 3. Análisis inmediato obtenido para cada proceso de conversión termoquímica.

Muestra	Material volátil	Cenizas	Carbón fijo
	% m/m	% m/m	%m/m
Biomasa <sup>a</sup>	67±1	13,5±0,4	19±1
HTC <sup>2</sup> Neutro	51 ± 2	0,8 ± 0,4	48 ± 2
HTC <sup>2</sup> Básico	60 ± 4	3 ± 2	37 ± 5
HTL <sup>2</sup> Neutro	46 ± 1	0,9 ± 0,5	53 ± 1
HTL <sup>2</sup> Básico	56 ± 1	1,9 ± 0,3	42 ± 1

<sup>1</sup>Promedio ± desviación estándar de triplicado. <sup>2</sup>HTL: licuefacción hidrotermal de “*HydroThermal Liquefaction*” y HTC: carbonización hidrotermal de “*HydroThermal Carbonization*”<sup>a</sup>(Arrellano O. et al, 2016)



Se observa una reducción de materia volátil (%MV) para los biocarbones en comparación con la biomasa, con un respectivo aumento del % CF, resultado esperado pues los tratamientos conllevan a la densificación de carbón a través de todos los residuos líquidos y alquitranes que se generan en el proceso. En relación con la modificación del medio de reacción empleado, se puede observar que las reacciones en medio básico reportan resultados entre un 15% a 20% de MV, tanto en HTC como HTL medio básico comparado con el medio neutro, esto podría ser atribuido al efecto de tener un medio químico que favorece las reacción de hidrólisis y condensación.

En la Figura 1 se observa que el %CF en el biocarbón producto del tratamiento de HTL presenta una tendencia entre 9% a 13% superiores al obtenido por HTC. Resultados similares se han reportado para procesos de HTC de tusa de maíz, corteza de eucalipto residual, orujo de uva y biomasa de coníferas, donde el %CF aumenta continuamente con un aumento en la severidad de la reacción [19].

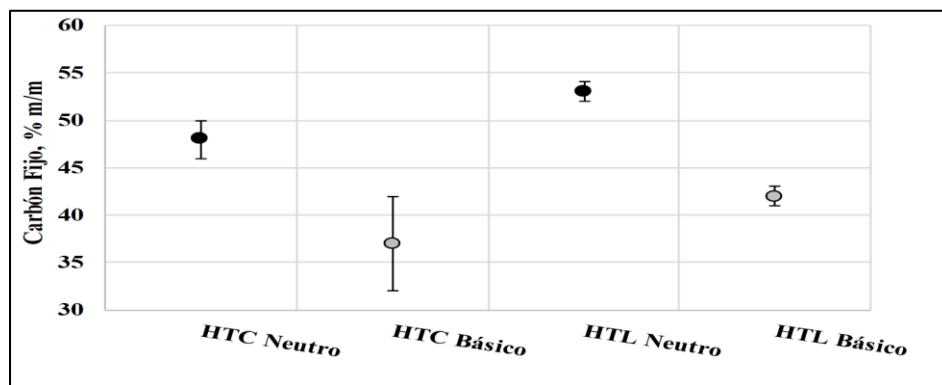


Figura 1. Comparación del contenido de carbón fijo en los bio-carbones obtenidos de diferentes hidrotratamientos (la barra de error corresponde a la desviación estándar).

Al realizar el análisis del poder calorífico superior (PCS) para los biocarbones obtenidos de la tusa de maíz, se observó un aumento en el poder calorífico en comparación a la biomasa. La Tabla 4 reporta los valores de poder calorífico del precursor en 15MJ/Kg. (Berastegui, et al., 2017), mientras que los valores obtenidos luego de los tratamientos hidrotermales varían entre 25,0-25,5 MJ/Kg para HTC, y entre 26,3-26,8MJ/Kg para HTL. Esto indica que los biocarbones obtenidos tienen propiedades potenciales como combustible sólido.

Tabla 4. Poder calorífico superior del biocarbón obtenido por los diferentes procesos termoquímicos.

Procesos Termoquímicos	Poder Calorífico <sup>1</sup> , KJ/kg	Densificación de energía
Tusa de maíz	17,95 <sup>3</sup>	-
HTC <sup>2</sup> Neutro	25,0 ± 0,4	1,39
HTC <sup>2</sup> Básico	25,5 ± 0,9	1,42
HTL <sup>2</sup> Neutro	26,8 ± 0,3	1,49
HTL <sup>2</sup> Básico	26,3 ± 0,3	1,47

<sup>1</sup>Los resultados de procesos termoquímicos expresan el valor promedio con su respectiva desviación estándar de muestras obtenidas por triplicado. <sup>2</sup>HTL: licuefacción hidrotermal por sus siglas en inglés “HydroThermal Liquefaction” y HTC: carbonización hidrotermal por sus siglas en inglés “HydroThermal Carbonization”. <sup>3</sup>(Berastegui et al., 2017)

En relación a la presencia de grupos funcionales observados en la superficie del biocarbon; aunque

no fue posible una determinación cuantitativa de estos debido a la ausencia de una señal para la normalización, la comparación de los cambios en las intensidades relativas de las diferentes bandas asociadas a los distintos hidro-tratamientos da indicativos de cambios importantes generados por los hidrotatamientos.

Los espectros de la Figura 2 reporta una señal ancha entre 3200-3600  $\text{cm}^{-1}$  asociada a los estiramientos de enlaces O-H característicos de agua adsorbida así como de grupos hidroxilos o carboxílicos presentes. Se observa la presencia de señales entre 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a las vibraciones de alargamiento asimétricas y simétricas de grupos metilos terminales y grupos metilenos  $-(\text{CH}_2)_n-$  característicos de la biomasa y biocarbón. Estos resultados son equivalentes a los obtenidos en trabajos previos [9], observándose con mayor intensidad para biocarbones de HTL, donde se favorecen los procesos de polimerización que permiten incrementar la intensidad relativa de los enlaces asociados a metilos y metilenos. En los espectros se observa una señal representativa alrededor de 1050  $\text{cm}^{-1}$  para la biomasa original, la cual está asociada a la vibración del enlace C-OH de celulosa (1060-1030  $\text{cm}^{-1}$ ) [20].

Esta señal solo es observada para el biocarbón obtenido por HTC en medio básico, mientras que en el resto de los biocarbones no es observado. Para los biocarbones provenientes de HTL y HTC en medio neutro, se evidencia la ruptura del enlace C-O por la reacción de descarboxilación durante la hidro-conversión que es mayormente favorecida en estas condiciones. Por otra parte, las señal es observadas en el rango 1380-1460  $\text{cm}^{-1}$  pueden ser asignadas a la torsión de  $-\text{C}=\text{C}-$  de compuestos aromáticos, así como a la torsión de O-H en ácidos carboxílicos. También se puede observar una señal ubicada a 1650  $\text{cm}^{-1}$  atribuible a una vibración  $-\text{C}=\text{O}$  de carboxílicos y carbonilos. Mientras que la señal a 1570  $\text{cm}^{-1}$  puede asignarse a un estiramiento aromático  $-\text{C}=\text{C}-$  altamente conjugado con grupos carbonilo.

En general, cada una de estas señales muestra intensidad relativa mayor en los bio-carbones en comparación a la biomasa original, esto evidencia mayor funcionalización con enlaces de oxígeno (incluyendo ácido carboxílico, fenol, carbonilo, quinona y sus derivados); así como el incremento en la condensación de las moléculas orgánicas para la formación de estructuras aromáticas en el biocarbón. Así que el aumento de las estructuras aromáticas, es mayor para los procesos de conversión de HTL en comparación con HTC. Mientras que, en relación a tipo de medio de reacción, neutro o básico, los resultados no son concluyentes para establecer alguna diferencia o tendencia.

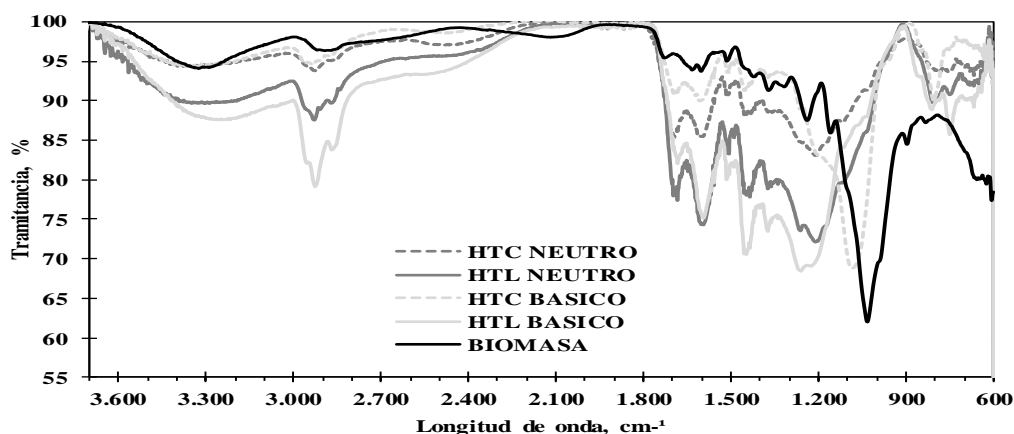


Figura 2. Espectros de Infrarrojo de la biomasa (tusa de maíz) y de los carbones producto de los hidro-tratamientos

Los resultados obtenidos para el índice de Iodo de las muestras de HTC y HTen medio neutro y básico, son mostrados en la Tabla 5, se aprecia que los valores obtenidos son inferiores a los reportados en la literatura para lignina (800 mg/g Raveendran y Ganesh, 1998). Se ha reportado que la adsorción de yodo es sensible a cambios en las aperturas de la boca de los poros presentes en el material, estos bajos valores de los bio carbones pueden deberse a efectos de taponamiento por cenizas u otros compuestos presentes en el biocarbon, por lo que se requiere emplear otra técnica para la determinación de la microporosidad.

**Tabla 5.** Índice de yodo para el biocarbón producto de los diferentes tratamientos termoquímicos

Proceso	Adsorción de I <sub>2</sub> <sup>1</sup> , mg/g	Coefficiente de Variación, %
HTC <sup>2</sup> Neutro	99 ± 1	9
HTC <sup>2</sup> Básico	48 ± 1	8
HTL <sup>2</sup> Neutro	136 ± 13	7
HTL <sup>2</sup> Básico	93 ± 1	7

<sup>1</sup>Los resultados corresponden al valor promedio y desviación estándar de las réplicas, expresados en miligramo de yodo adsorbido por gramo de biocarbón. <sup>2</sup>HTL: licuefacción hidrotermal por sus siglas en inglés “*HydroThermal Liquefaction*” y HTC: carbonización hidrotermal por sus siglas en inglés “*HydroThermal Carbonization*”.

Las Figuras 3.1, 3.2, 3.3 y 3.4 literales (a) y (b) muestran las micrográficas obtenidas para los biocarbones sintetizados, se puede apreciar en todos los casos la presencia de partículas aglomeradas con tamaños promedios a 10 µm que presentan poros abiertos en su superficie (medidas tomadas en aumento X1000). Se observa la presencia de esferas de celulosa típicas en la formación de biocarbones obtenidos en tratamiento neutro, mientras que para los tratamientos básicos se aprecia una mayor disgregación en los tamaños de partículas multiformes. Las micrográficas tomadas a mayor aumento (X30000) en HTC y HTL básico se observa la formación de poros de tamaños que van de 1- 0,5 µm, indicando con ello que la activación química de NaOH que se empleó como estrategia de síntesis para introducir porosidad en los biocarbones tuvo efectos positivos, y revela que la sustancia química conduce a una interrupción completa de la morfología del material, más aun las micrográficas muestran un alto nivel de rugosidad superficial, dando a entender que hay una extensa porosidad del material. Esto resultados concuerdan con lo reportado por otros autores (ChemSusChem 2013, 6, 374 – 382) que han empleado la activación química para la formación de carbón activado con fines electroquímicos.



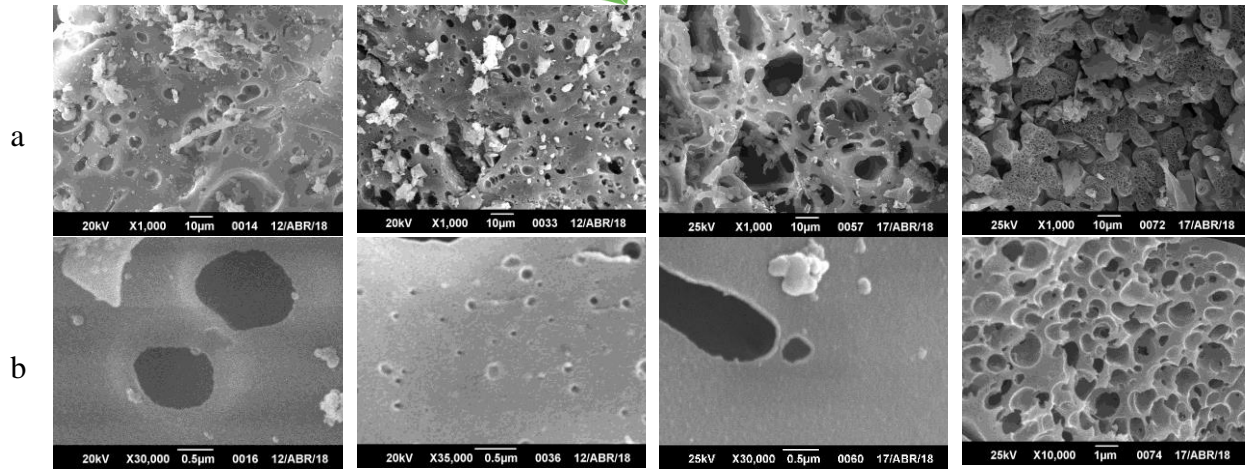
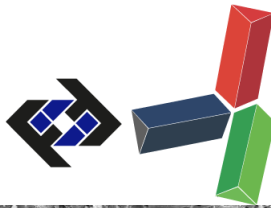


Figura 3.1 Micrografía de Carbón obtenido por Carbonización Hidrotermal en medio neutro (A) x1000 y (B) x30.000

Figura 3.2 Micrografía de Carbón obtenido por Carbonización Hidrotermal en medio básico (A) x1000 y (B) x35.000

Figura 3.3 Micrografía de Carbón obtenido por Licuefacción Hidrotermal en medio neutro (A) x1000 y (B) x30.000

Figura 3.4 Micrografía de Carbón obtenido por Licuefacción Hidrotermal en medio básico (A) x1000 y (B) x10.000

**Figura 3.1, 3.2, 3.3 y 3.4 (a y b):** Microscopía electrónica de barridocorrespondientes a cada uno de los carbones producto de los diferentes tratamientos termoquímicos.

## CONCLUSIONES

Los mayores rendimientos obtenidos para los procesos de HTC y HTL en medio neutro y básico están representados en los productos no condensables; sin embargo, se observa una tendencia a la densificación de carbón en la biomasa tratada con rendimientos entre 14 y 17 %, acompañado con producción de combustibles líquidos, con rendimiento entre 2 y 8 %. Los tratamientos de HTC y HTL con activación química (NaOH) reportan el mayor rendimiento a combustible líquido, indicando que su uso favorece la formación de estos.

El contenido de carbón fijo para los biocarbones obtenidos, así como su poder calorífico indican que pueden ser empleados como fuente de energía renovable que no aporta contaminación al medio ambiente, y representan un aumento en densificación de energía cercano a 1,5 veces el de la biomasa sola. Los tratamientos de HTC y HTL con activación química favorecen la disrupción superficial de la biomasa conllevando a la formación superficial de porosidad, con poros cuyos tamaños varían desde 1 a 0 5  $\mu\text{m}$ . Los tratamientos de activación química conducen a mejorar las propiedades superficiales del biocarbon ya que generan grupos funcionales carboxílicos y carbonílicos que mejoran las propiedades para el intercambio de iones.

## REFERENCIAS

- [1] ROMANELLI, G. P., RUIZ, D. M. & PASQUALE, G. A. (2015). *Química de la biomasa y los biocombustibles*, Boyacá, Colombia, Universidad de Plata
- [2] GUTIÉRREZ MARTÍN, F., SAN MIGUEL, G. & FERNÁNDEZ GONZÁLEZ, J. (2015). *Tecnologías para el uso y transformación de biomasa energética*, Madrid, España, Ediciones Mundi-Prensa.
- [3] RICO, J. (2007). *Energía de la biomasa*, Madrid, España, IDAE.
- [4] HÉRNANDEZ, E. (2015). *Biorrefinerías sustentables*, México, Ciencia y Desarrollo.
- [5] FERNÁNDEZ, J. (2004). *Energía de la Biomasa*, Madrid, España, Fundación Iberdola
- [6] QUESADA, J. (2014). *Carbonización de Biomasa para energía renovable, Biocarbón en suelos y secuestro*

*permanente de carbono*

- [7] INDER. (2018). inder. *inder* [Online]. Available: <http://www.inder.gob.ve/?q=node/1593> [Accessed abril 20].
- [8] ESPAÑA, M., RODRÍGUEZ, B., CABRERA, E. & CECANTI, B. (2002). Actividades enzimáticas y contribución de residuos de cosecha de maíz al nitrógeno del suelo en sistemas de labranza, en los llanos centrales, Venezuela. *Terra Latinoamérica*, 20 (1), 81-86.
- [9] ARELLANO, O., FLORES, M., GUERRA, J., HIDALGO, A., ROJAS, D. & STRUBINGER, A. (2016). Hydrothermal Carbonization (HTC) of Corncob and Characterization of the Obtained Hydrochar. *CHEMICAL ENGINEERING*, 50
- [10] ASTM D121 (2015). Standard Terminology of Coal and Coke. *Book of Standards Volume: 05.06*. West Conshohocken, PA: ASTM International
- [11] COVENIN 2508 (1988). Coque. Determinación del Contenido de Humedad Total. *Comisión Venezolana de Normas Industriales*
- [12] COVENIN 1647 (1980). Carbón. Determinación de materia volátil. *Comisión Venezolana de Normas Industriales*
- [13] COVENIN 1646 (1980). Carbón. Determinación de cenizas. *Comisión Venezolana de Normas Industriales*
- [14] ASTM D240 (2014). *Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter*, Book of Standards Volume 05.01.
- [15] NORMA MEXICANA (2011). NMX-F-296-SCFI. Industria azucarera y alcoholera -determinación del número de yodo en muestras de carbones activados empleados en la refinación de azúcar. Mexico: Secretaría de economía
- [16] ASTM D4607 (2014). Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon. *Book of Standards Volume 15.01*.
- [17] SALAS CEPEDA, R. (2014). Estudio de Materiales Nanométricos con Microscopio Electrónico de Barrido. Juárez, México: Centro de Investigación en materiales avanzados
- [18] NAKASON, K., PANYAPINYOPOL, B., KANOKKANTAPONG, V., VIRIYA-EMPIKUL, N., KRAITHONG, W. & PAVASANT, P. (2018). Characteristics of hydrochar and hydrothermal liquid products from hydrothermal carbonization of corncob. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 8 (1), 199-210.
- [19] BERASTEGUI, C., ORTEGA, J., MENDOZA, J., GONZALEZ, Y. & GOMEZ, R. (2017). Elaboración de biocombustible sólidos densificados a partir de tusa de maíz, bioaglomerante de yuva y carbón mineral *Revista chilena de ingeniería*, 25 (4), 643-653.
- [20] KIM, D., LEE, K. & PARK, K. Y. (2016). Upgrading the characteristics of biochar from cellulose, lignin, and xylan for solid biofuel production from biomass by hydrothermal carbonization. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 42 95-100.
- [21] RAVEENDRAN Y GANESH, (1998), "Need for Promoting IGCC Technology for Power Generation", India Power and – Infrastructure Reporter, Sept.
- [22] CAMILO FALCO, JUAN MANUEL SIEBEN, NICOLAS BRUN, MARTA SEVILLA et al. (2013) Hydrothermal Carbons from Hemicellulose-Derived Aqueous Hydrolysis Products as Electrode Materials for Supercapacitors, *ChemSusChem*,(6), 374 – 382