



UNIVERSIDAD  
DE LA REPÚBLICA  
URUGUAY

# **Estudio de la carbonización hidrotérmica de *Eichhornia crassipes*: proceso, productos y derivados**

**Jorge Pascual De Vivo Giusto**

**Tesis de doctorado**

Presentada como uno de los requisitos para el título de

**Doctor en química**

Programa de Posgrado en Química de la Facultad de Química

Universidad de la República

Programa de desarrollo de las Ciencias Básicas

Julio de 2024



**Estudio de la carbonización hidrotérmica de *Eichhornia*  
*crassipes*: proceso, productos y derivados**

**Tribunal:**

Dra. Pilar Menéndez

Dra. Andrea De León

Dr. Gustavo Sánchez

Dr. Nestor Tancredi, Director

Dr. Tobias Cremer, Director

## AGRADECIMIENTOS

A mis tutores, Nestor y Tobias, por su apoyo a lo largo del desarrollo de esta tesis, que resultó indispensable para que llegara a su conclusión.

Al Dr. Dieter Murach por haber sido quien dio inicio al proyecto que inspiró este trabajo. Al Dr. Markus Schmidt y al personal de la Universidad de Eberswalde para el Desarrollo Sostenible, quienes me abrieron las puertas de su institución, donde realicé una parte sustancial del trabajo aquí presentado.

Al personal del Instituto de Investigación en Forestación (*Forest Research Institute*) en Yezin, Myanmar, y muy especialmente a Thida Swe, por su hospitalidad y su invaluable ayuda.

A los Dres. Sebastian Paczkowski, Stefan Pelz y el resto del equipo docente de la Universidad de Rottenburg, en Alemania, por haberme permitido usar sus instalaciones para la realización de algunos de los análisis que forman parte de este trabajo.

Al Dr. Alejandro Amaya y al I.Q. Patrice Portugau, por la colaboración en la obtención de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, y en la interpretación de sus resultados.

A los docentes e investigadores de la Universidad de la República responsables de muchos de los estudios necesarios para la concreción de esta tesis: de la Facultad de Química (Departamento Estrella Campos y DETEMA) y de la Facultad de Ingeniería (Instituto de Ingeniería Mecánica y Producción Industrial), de la Facultad de Agronomía (Departamento de Suelos y Aguas) y de la Facultad de Ciencias (Laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido).

Al Dr. Leonidas Carrasco-Letelier de INIA La Estanzuela, por su colaboración en los ensayos de germinación, y por haberme facilitado materiales para dichos ensayos.

Y, por último, a todos aquellos quienes dentro y fuera del ámbito laboral hicieron su aporte para que esta tesis sea hoy una realidad.

# **Estudio de la carbonización hidrotérmica de *Eichhornia crassipes*: proceso, productos y derivados**

Jorge De Vivo, Dr.

Programa de posgrado en Química de la Facultad de Química

Universidad de la República

2024

Directores: Dr. Nestor Tancredi, Dr. Tobias Cremer

**(Universidad de la República, Eberswalde University for Sustainable Development)**

El jacinto de agua (*Eichhornia crassipes*), conocido en Uruguay como camalote, es una planta acuática originaria de las zonas de clima tropical de Sudamérica, pero introducida en cursos de agua de casi todo el mundo, principalmente como planta ornamental. Presenta una alta tasa de crecimiento, con lo que logra desplazar a otras especies vegetales y animales de los ambientes en los que se ha instalado. Esto la convierte en una de las principales plagas en ambientes acuáticos, y tiene consecuencias sobre las actividades económicas realizadas en estos lugares.

Se trata también de una planta con un contenido de humedad muy elevado (cercano al 95 %), por lo que se dificulta su aprovechamiento: su combustión no resultaría eficiente, y su almacenamiento resultaría problemático, dado su susceptibilidad a la descomposición. La carbonización hidrotérmica en condiciones subcríticas surge entonces como una técnica de conversión de biomasa promisorio para valorizar a estas plantas.

Este método fue desarrollado por primera vez hacia 1913 por el premio Nobel Friedrich Bergius, y consiste en el tratamiento de una solución o suspensión de biomasa en agua,

que luego es colocada en un recipiente cerrado y es llevada a alta temperatura y presión (esta última, autógena). Se obtienen principalmente dos productos: un sólido carbonoso (denominado hidrocarbón) y una fase acuosa, con alto contenido de sustancias orgánicas e inorgánicas disueltas.

En este trabajo se realizó un estudio del proceso de carbonización hidrotérmica aplicado a plantas de *Eichhornia crassipes*, a escala de laboratorio y a escala piloto, estudiando la influencia de los parámetros del proceso (temperatura, tiempo de residencia, tipo y concentración de ácido) en las propiedades del producto sólido, particularmente en las de relevancia para su uso como combustible. Se encontró que mayores severidades en las condiciones de reacción condujeron a un combustible con mayor poder calorífico, con valores en base seca de entre 16 y 20 MJ kg<sup>-1</sup> (todos ellos superiores al del material de partida, de 13 MJ kg<sup>-1</sup>).

Se estudió también desde el punto de vista químico el agua de proceso generada durante la reacción, especialmente con el objetivo de utilizarla como nutriente de plantas. En ensayos de toxicidad sobre semillas de *Lactuca sativa* y de *Sorghum bicolor* se determinó que esta agua presenta una toxicidad elevada a concentraciones altas (mayores al 10 %).

Dado el elevado contenido de cenizas del producto sólido, de alrededor del 20 %, se estudiaron las propiedades de estas cenizas (en particular, su punto de fusión), así como su posible utilización como adsorbente.

Por último, se estudió la producción, a partir del hidrocarbón, de carbones activados, utilizando dióxido de carbono a 800 °C como agente activante, y con diferentes tiempos de activación (entre 30 y 90 minutos). Estos carbones activados fueron caracterizados, y se analizó su utilización en dos aplicaciones habituales: como adsorbente en fase acuosa, y como tamiz molecular en fase gaseosa. Según el tiempo de activación, se pudieron obtener carbones activados con buenos desempeños en estas dos aplicaciones, similares a los reportados para materiales similares: capacidades de adsorción de hasta 100 mg g<sup>-1</sup> para azul de metileno, y una selectividad hasta seis veces superior para la adsorción de dióxido de carbono que para la de metano en la separación de estos gases.

# **Study of hydrothermal carbonization of *Eichhornia crassipes*: process, products and derivatives**

Jorge De Vivo, PhD

Graduate Program in Chemistry, Facultad de Química

Universidad de la República

2024

Advisors: Dr. Nestor Tancredi, Dr. Tobias Cremer

**(Universidad de la República, Eberswalde University for Sustainable Development)**

The water hyacinth (*Eichhornia crassipes*), known in Uruguay as *camalote*, is an aquatic plant native to the tropical climate zones of South America, but introduced in watercourses almost everywhere in the world, mainly as an ornamental plant. It has a high growth rate, which allows it to displace other plant and animal species in the environments where it has settled. This makes it one of the main pests in aquatic environments, and has consequences on the economic activities carried out in these places.

It is also a plant with a very high moisture content (close to 95 %), which makes it difficult to exploit: its combustion would not be efficient, and its storage would be problematic, given its susceptibility to decomposition. Hydrothermal carbonization under subcritical conditions thus emerges as a promising biomass conversion technique to valorize these plants.

This method was first developed around 1913 by Nobel Prize winner Friedrich Bergius, and consists of treating a solution or suspension of biomass in water, which is then placed in a closed vessel and brought to high temperature and pressure (the latter,

autogenous). Two main products are obtained: a carbonaceous solid (called *hydrochar*) and an aqueous phase, with a high content of dissolved organic and inorganic substances.

In this work, a study of the hydrothermal carbonization process applied to *Eichhornia crassipes* plants was carried out at laboratory and pilot scale, studying the influence of the process parameters (temperature, residence time, and acid concentration) on the properties of the solid product, particularly those of relevance for its use as fuel. It was found that higher severities in reaction conditions led to a fuel with a higher heating value, with values ranging between 16 and 20 MJ kg<sup>-1</sup> on a dry basis (all higher than that of the starting material, of 13 MJ kg<sup>-1</sup>).

The process water generated during the reaction was also studied from the chemical point of view, especially with the aim of using it as a plant nutrient. In toxicity tests on *Lactuca sativa* and *Sorghum bicolor* seeds, it was determined that this water is highly toxic at high concentrations (greater than 10 %).

Given the elevated ash content of the solid product (around 20 %), the properties of this ash (in particular, its melting point) were studied, as well as its possible use as adsorbent.

Finally, the production of activated carbons from the obtained hydrochar was studied, using carbon dioxide at 800 °C as activating agent, and with different activation times (between 30 and 90 minutes). These activated carbons were characterized and their use was analyzed in two common applications: as an adsorbent in aqueous phase and as a molecular sieve in gas phase. Depending on the activation time, it was possible to obtain activated carbons with good performances in these two applications, comparable to those reported for similar materials: adsorption capacities of up to 100 mg g<sup>-1</sup> for methylene blue, and a selectivity up to six times higher for carbon dioxide adsorption than for methane adsorption in the separation of these gases.

# ÍNDICE

<b>CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN GENERAL .....</b>	<b>1</b>
<b>I.1. La biomasa y su uso como fuente de energía .....</b>	<b>3</b>
I.1.1 Definición de biomasa y generalidades .....	3
I.1.2 Propiedades de la biomasa de origen lignocelulósico .....	8
<b>I.2. El jacinto de agua, <i>Eichhornia crassipes</i> .....</b>	<b>14</b>
I.2.1 Generalidades .....	14
I.2.2 En Uruguay .....	17
I.2.3 Anatomía de la planta .....	18
I.2.4 Características fisicoquímicas .....	19
<b>I.3. Carbonización hidrotérmica .....</b>	<b>21</b>
I.3.1 Procesos termoquímicos de transformación de biomasa.....	21
I.3.2 Procesos hidrotérmicos .....	24
I.3.3 Carbonización hidrotérmica.....	26
I.3.4 Cambios en las propiedades del agua cerca del punto crítico.....	27
I.3.5 Mecanismo de reacción.....	30
I.3.6 Productos de la CHT .....	34
I.3.7 Balance energético en la CHT.....	37
I.3.8 Aplicabilidad de la CHT .....	39
<b>I.4. Parámetros característicos de la biomasa y otros combustibles.....</b>	<b>43</b>
I.4.1 Contenido de humedad .....	43
I.4.2 Contenido y propiedades de cenizas .....	44
I.4.3 Poder calorífico .....	45
I.4.4 Composición elemental.....	46
<b>I.5. Aplicaciones .....</b>	<b>49</b>
I.5.1 Carbón activado .....	50
<b>I.6. Objetivos del trabajo.....</b>	<b>55</b>
I.6.1 Objetivo general.....	55
I.6.2 Objetivos específicos .....	55

<b>CAPÍTULO II. MATERIALES Y MÉTODOS .....</b>	<b>57</b>
<b>II.1. Materia prima.....</b>	<b>59</b>
II.1.1 Recolección y acondicionamiento .....	59
<b>II.2. Tratamiento hidrotérmico.....</b>	<b>62</b>
II.2.1 Ensayo a escala piloto.....	62
II.2.2 Ensayos a escala de laboratorio.....	65
<b>II.3. Activación del hidrocarbón .....</b>	<b>70</b>
II.3.1 Determinación de la temperatura de activación .....	70
II.3.2 Ensayos de activación de los hidrocarbones.....	71
<b>II.4. Caracterización de la materia prima.....</b>	<b>73</b>
<b>II.5. Caracterización de productos y subproductos .....</b>	<b>75</b>
II.5.1 Hidrocarbón.....	75
II.5.2 Agua de proceso.....	75
II.5.3 Cenizas.....	80
II.5.4 Carbón activado .....	86
<b>II.6. Reducción del contenido de cenizas.....</b>	<b>91</b>
<b>CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>93</b>
<b>III.1. Resultados .....</b>	<b>95</b>
III.1.1 Propiedades de la materia prima.....	95
III.1.2 Propiedades del hidrocarbón.....	96
III.1.3 Estudio de propiedades del hidrocarbón para su uso como combustible	103
III.1.4 Propiedades del agua de proceso .....	114
III.1.5 Carbón activado .....	123
III.1.6 Cenizas: Ensayos de adsorción.....	141
<b>III.2. Discusión .....</b>	<b>145</b>
III.2.1 Propiedades como combustible del hidrocarbón.....	145
III.2.2 Comparación entre ensayos de laboratorio y piloto .....	146
III.2.3 Posibilidad de aprovechamiento del agua de proceso .....	147
III.2.4 El rol del ácido en el proceso de la CHT .....	148
III.2.5 Factibilidad de la HTC a escala industrial a partir de jacinto de agua.....	152

III.2.6 Análisis del uso del hidrocarbón como precursor de carbón activado.....	155
III.2.7 Posibilidad de instalación de una planta de CHT en Uruguay.....	156
<b>CAPÍTULO IV: CONSIDERACIONES FINALES .....</b>	<b>163</b>
<b>IV.1. Conclusiones generales.....</b>	<b>165</b>
<b>IV.2. Perspectivas a futuro .....</b>	<b>167</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>171</b>
<b>PRESENTACIONES EN CONGRESOS Y EVENTOS .....</b>	<b>191</b>

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1:</b> Composición de referencia para el jacinto de agua.....	19
<b>Tabla 2:</b> Poder calorífico superior (PCS) y composición elemental de bio-char producidos de diferentes materias primas.....	24
<b>Tabla 3:</b> Poder calorífico superior de hidrocarbones. ....	40
<b>Tabla 4:</b> Plantas industriales que operan con CHT. ....	41
<b>Tabla 5:</b> Parámetros utilizados para la determinación de los puntos de fusión de las cenizas.....	82
<b>Tabla 6:</b> Propiedades de la materia prima.....	95
<b>Tabla 7:</b> Relaciones H/C y O/C para la materia prima y los hidrocarbones en cada condición estudiada. ....	97
<b>Tabla 8:</b> Propiedades del hidrocarbón obtenido en el ensayo industrial, y comparación con las propiedades del hidrocarbón obtenido en el ensayo en laboratorio en iguales condiciones.....	100
<b>Tabla 9:</b> Poder calorífico superior determinados experimentalmente y según la ecuación de Dulong.....	106
<b>Tabla 10:</b> Temperaturas de fusión para cenizas de hidrocarbón obtenidos en el laboratorio, empleando iguales condiciones que en el ensayo piloto. ....	112
<b>Tabla 11:</b> Composición elemental de las cenizas de hidrocarbón. ....	113
<b>Tabla 12:</b> Propiedades del agua de proceso del ensayo industrial.....	114
<b>Tabla 13:</b> Propiedades del agua de proceso de los ensayos a escala de laboratorio utilizando ácido sulfúrico como medio de reacción.....	116
<b>Tabla 14:</b> Principales picos identificados en el espectrograma IR para el agua de proceso obtenida trabajando con ácido sulfúrico.....	118
<b>Tabla 15:</b> Principales picos identificados en el espectrograma IR para el agua de proceso obtenida trabajando con ácido cítrico.....	119
<b>Tabla 16:</b> Resultados de los ensayos de toxicidad aguda para <i>Lactuca sativa</i> . Las longitudes indicadas son los promedios para las semillas germinadas.....	120
<b>Tabla 17:</b> Resultados de los ensayos de toxicidad aguda para <i>Sorghum bicolor</i> .....	120
<b>Tabla 18:</b> Masas de precursor y carbón activado, rendimientos y contenido de cenizas para cada ensayo de activación.....	124

<b>Tabla 19:</b> Áreas BET de los tres carbones activados estudiados.....	128
<b>Tabla 20:</b> Área superficial específica, volumen de microporos y mesoporos, y volumen total de poros ( $V_{mic}$ , $V_{mes}$ y $V_T$ , respectivamente), determinados por el método NLDFT. ....	128
<b>Tabla 21:</b> Parámetros de los modelos cinéticos de adsorción de azul de metileno ensayados para CA-30 y CA-90.....	133
<b>Tabla 22:</b> Selectividad para la separación de $CO_2$ y $CH_4$ de los carbones activados, en función de la presión en el equilibrio. ....	139
<b>Tabla 23:</b> Parámetros de los modelos cinéticos de adsorción de azul de metileno sobre las cenizas de hidrocarbón.....	142
<b>Tabla 24:</b> Valores de pH del agua de proceso al culminar la CHT de varios materiales, según referencias bibliográficas y otros trabajos .....	151

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Balance energético nacional, 1965 - 2019.....	7
<b>Figura 2:</b> Representación gráfica de los tres componentes de la lignocelulosa. ....	9
<b>Figura 3:</b> Estructura de la celulosa.....	10
<b>Figura 4:</b> Ejemplo de una hemicelulosa - xilano. ....	11
<b>Figura 5:</b> Modelo de una molécula de lignina. ....	13
<b>Figura 6:</b> Flor de <i>Eichhornia crassipes</i> .....	14
<b>Figura 7:</b> Distribución del jacinto de agua en el mundo. ....	15
<b>Figura 8:</b> Islotes artificiales en el lago Inle, Myanmar.....	17
<b>Figura 9:</b> Planta de camalote.....	18
<b>Figura 10:</b> Zonas de los procesos hidrotérmicos. ....	25
<b>Figura 11:</b> Esquema de las reacciones involucradas en la carbonización hidrotérmica. ....	31
<b>Figura 12:</b> Imágenes SEM de productos de carbonización hidrotérmica de diferentes materiales. ....	32
<b>Figura 13:</b> Esquema de formación de microesferas por CHT.....	33
<b>Figura 14:</b> Diagramas de van Krevelen. ....	48
<b>Figura 15:</b> Representación esquemática del carbón activado. ....	50
<b>Figura 16:</b> Ubicación, dentro de Myanmar, de los lugares donde se realizaron tareas.....	59
<b>Figura 17:</b> Proceso de secado de los camalotes.....	60
<b>Figura 18:</b> Diagrama de flujo de los procesos realizados luego del secado de los camalotes. ....	61
<b>Figura 19:</b> Reactores de la planta de AVA-CO <sub>2</sub> , Alemania.....	63
<b>Figura 20:</b> Gráfico de temperatura y tiempo para la corrida a escala piloto.....	64
<b>Figura 21:</b> Restos de carbón adheridos a las paredes de los reactores industriales.....	65
<b>Figura 22:</b> Reactores utilizados para los ensayos a escala de laboratorio.....	67
<b>Figura 23:</b> Gráfico de temperatura y presión a lo largo del tiempo para una corrida de laboratorio.....	68
<b>Figura 24:</b> Termogramas para la determinación de una posible temperatura de activación. ....	70

<b>Figura 25:</b> Esquema del horno tubular empleado para la activación del hidrocarbón.....	72
<b>Figura 26:</b> Placa de Petri con semillas de <i>Sorghum bicolor</i> antes y luego de un ensayo de toxicidad aguda.....	78
<b>Figura 27:</b> Representación esquemática y fotografía de una plántula, con sus partes principales. ....	79
<b>Figura 28:</b> Descripción gráfica de las temperaturas características determinadas en un ensayo de fusibilidad de cenizas. ....	81
<b>Figura 29:</b> Representación en 3D de la molécula de azul de metileno.....	83
<b>Figura 30:</b> Diagrama de van Krevelen con los puntos correspondientes a materias primas y productos.....	98
<b>Figura 31:</b> Diagrama de van Krevelen comparando el ensayo a escala piloto con el ensayo a escala de laboratorio en iguales condiciones. ....	101
<b>Figura 32:</b> Poder calorífico superior de materias primas y productos. ....	104
<b>Figura 33:</b> Poder calorífico superior determinados experimentalmente y según la ecuación de Dulong para los hidrocarbones obtenidos en este trabajo. ....	105
<b>Figura 34:</b> Poder calorífico superior en función de la proporción de carbono en los productos. ....	107
<b>Figura 35:</b> PCS para camalotes, productos de ensayos piloto y de laboratorio, y lignito. ....	109
<b>Figura 36:</b> Determinación del punto de fusión de cenizas de hidrocarbón. ....	111
<b>Figura 37:</b> Reparto de elementos entre la fase líquida y sólida del ensayo industrial .....	115
<b>Figura 38:</b> Espectrogramas IR para las aguas de proceso obtenidas al trabajar con ácido sulfúrico (arriba) y con ácido cítrico (abajo) .....	117
<b>Figura 39:</b> Espectros Raman para el jacinto de agua, el hidrocarbón y un carbón activado. ....	125
<b>Figura 40:</b> Imágenes de SEM de plantas, hidrocarbón y carbones activados.....	126
<b>Figura 41:</b> Isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K para CA-30 (arriba), CA-60 (medio) y CA-90 (abajo). ....	127
<b>Figura 42:</b> Distribución de tamaño de poros de los tres carbones activados estudiados. ....	129
<b>Figura 43:</b> Deconvolución de los gráficos de distribución de tamaño de poros para CA-30 y CA-90.....	130
<b>Figura 44:</b> Cinéticas de adsorción de azul de metileno sobre carbón activado.....	131
<b>Figura 45:</b> Ajustes de los modelos cinéticos de adsorción de MB en CA-30 y CA-90.....	132

<b>Figura 46:</b> Isoterma de adsorción de azul de metileno sobre los carbones CA-30 y CA-90. .....	134
<b>Figura 47:</b> Gráficos de ajuste de los modelos de Langmuir (izquierda) y Freundlich (derecha) para la adsorción de azul de metileno sobre CA-90.....	134
<b>Figura 48:</b> Cinéticas de adsorción de dióxido de carbono sobre CA-90. ....	137
<b>Figura 49:</b> Cinéticas de adsorción de metano sobre CA-90. ....	137
<b>Figura 50:</b> Isotermas para la adsorción de CO <sub>2</sub> (cruces azules) y CH <sub>4</sub> (círculos rojos) sobre CA-90 y CA-30, y las curvas de mejor ajuste a sus datos.....	138
<b>Figura 51:</b> Cinética de adsorción de azul de metileno sobre cenizas de hidrocarbón.....	142
<b>Figura 52:</b> Isoterma de adsorción de azul de metileno sobre las cenizas de hidrocarbón .....	143
<b>Figura 53:</b> Gráficos de ajuste de los modelos de Langmuir (izquierda) y Freundlich (derecha) para la adsorción de azul de metileno sobre cenizas de hidrocarbón.....	144
<b>Figura 54:</b> Temperaturas medias y mínimas registradas en Artigas, Mercedes y Montevideo para el período 1991 - 2020.....	159

## LISTA DE ABREVIATURAS

BEN	Balance energético nacional
BET	De Brunauer-Emmett-Teller, investigadores que desarrollaron una teoría para explicar la adsorción de gases en sólidos. Usado para definir parámetros determinados en los modelos derivados de dicha teoría.
b.h.	Base húmeda
b.s.	Base seca
CA-30	Carbón activado obtenido luego de 30 minutos de reacción
CA-60	Carbón activado obtenido luego de 60 minutos de reacción
CA-90	Carbón activado obtenido luego de 90 minutos de reacción
CHT	Carbonización hidrotérmica
DRIFTS	<i>Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy</i> (Espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier)
DTP	Descomposición térmica programada
DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i> (Calorimetría diferencial de barrido)
FRX	Fluorescencia de Rayos X
FTIR	<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i> (Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier)
HMF	Hidroximetilfurfural

IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
MB	<i>Methylene blue</i> (Azul de metileno)
NLDFT	<i>Non-local-density functional theory</i> (Teoría del funcional de la densidad no local)
PCI	Poder calorífico inferior
PCS	Poder calorífico superior
RSU	Residuos sólidos urbanos
SEM	<i>Scanning electron microscopy</i> (Microscopía electrónica de barrido)
TEM	<i>Transmission electron microscopy</i> (Microscopía electrónica de transmisión)
TPE	Temperatura y presión estándar (273,15 K y $10^5$ Pa, respectivamente)



—  
Capítulo I.  
—

**INTRODUCCIÓN  
GENERAL**



## **I.1. La biomasa y su uso como fuente de energía**

### **I.1.1 Definición de biomasa y generalidades**

La biomasa, dada su relevancia como fuente de energía, tanto a nivel histórico como en la actualidad, ha sido definida por numerosos organismos, nacionales y supranacionales.

Una de las primeras definiciones oficiales fue creada en 1980 en Estados Unidos [Energy Security Act, 1980]. Allí, se define biomasa como:

*“...any organic matter which is available on a renewable basis, including agricultural crops and agricultural wastes and residues, wood and wood wastes and residues, animal wastes, municipal wastes, and aquatic plants”*

En la Unión Europea la primera definición oficial proviene de la Directiva 2001/77/CE del Parlamento Europeo, de 2001 [Directiva 2001/77/EC, 2001], donde se establece que la biomasa es:

*“...la fracción biodegradable de los productos, desechos y residuos procedentes de la agricultura (incluidas las sustancias de origen vegetal y de origen animal), de la silvicultura y de las industrias conexas, así como la fracción biodegradable de los residuos industriales y municipales”*

Estas definiciones (así como las creadas por otros organismos) han sufrido ligeras modificaciones con el paso de los años, tendientes principalmente a dar mayor detalle sobre los orígenes de cada una de las fuentes de biomasa, así como para excluir a algunas sustancias de la definición. Por ejemplo, la norma internacional que define a los biocombustibles sólidos (un subgrupo dentro de la categoría biomasa), ISO 16559:2022, excluye a aquella materia que surge de procesos de reciclaje, así como a todo el material de origen biológico que sufrió un proceso de mineralización (lo que sería catalogado como combustible fósil) [International Organization for Standardization, 2022].

De todas formas, y a pesar de su importancia cada vez mayor, Uruguay no tiene aún una definición oficial. Los informes sobre la situación energética nacional publicados por la Dirección Nacional de Energía del Ministerio de Industria, Energía y Minería no dan una

## Capítulo I: Introducción general

definición explícita del concepto de biomasa, limitándose a incluirla dentro de las fuentes de energía primaria, disgregada en leña, residuos de biomasa (provenientes de actividades urbanas, agropecuarias e industriales) y biomasa para combustible [Ministerio de Industria Energía y Minería. República Oriental del Uruguay, 2021].

Esta forma de categorizar a la biomasa en nuestro país pone de manifiesto su rol tradicional como una fuente de energía renovable. A escala mundial, la biomasa (bajo la forma de madera) constituía hasta fines del siglo XIX la principal fuente de energía para usos domésticos (como combustible para calefacción y preparación de alimentos), así como para varias industrias pequeñas: cerveceras, panificación, fabricación de ladrillos y porcelana. Era también materia prima para la producción de carbón vegetal, con el cual se complementaba casi en su totalidad la oferta energética; un pequeño número de actividades utilizaban energía hidráulica y eólica, pero representaban habitualmente menos del 1 % del total de la energía consumida [Malanima, 2006]. Este carbón vegetal representaba un insumo indispensable para industrias clave en el desarrollo de las civilizaciones, como la metalúrgica. De esta manera, la disponibilidad de madera abundante (es decir, con bajo costo) fue uno de los principales factores que determinaban el surgimiento y la caída de grandes civilizaciones a lo largo y ancho del planeta [Guarnieri, 2016].

El reemplazo de los derivados de la biomasa en la industria metalúrgica fue uno de los puntales que dio inicio a la revolución industrial y, por lo tanto, a la era de grandes transformaciones tecnológicas y sociales en la que se encuentra actualmente la humanidad [C. W. Lewis, 1981]. De todas formas, hasta bien avanzada la revolución industrial, a mediados del siglo XIX, la biomasa seguía siendo la principal fuente de energía en muchas regiones, incluso en países relativamente industrializados, como los Estados Unidos [Monthly Energy Review, August 2022].

La participación de la biomasa en el balance energético mundial pone de manifiesto la transformación de su rol a lo largo de la historia. De ser la principal y casi exclusiva fuente de energía en el mundo entero, previo al siglo XIX, su importancia disminuyó drásticamente hacia el siglo pasado. En las últimas décadas, sin embargo, la creciente preocupación sobre los efectos nocivos del uso de los combustibles fósiles ha llevado a que se plantee, de forma cada vez más frecuente, el reemplazo de estos por biomasa de

## Capítulo I: Introducción general

diversas fuentes, en aquellas aplicaciones en la que esto sea posible. De todas formas, en la actualidad, se estima que solamente entre un 10 y un 14 % de la energía primaria mundial (es decir, la energía tal cual proviene de sus fuentes, previo a su conversión a energías útiles para el hombre) proviene directamente de la biomasa: de un total de alrededor de 600 EJ de energía primaria consumida en el mundo en 2019, unos 60 EJ provienen de la biomasa [International Energy Agency, 2021; Rosillo-Calle, 2016].

Si bien la biomasa producida a escala global (cerca de  $2 \times 10^{11}$  toneladas de materia seca, lo que equivale a unos 4500 EJ por año [Hall & Rao, 1992]) es muy superior a la demanda energética actual, la realidad es que solo una fracción menor de esta es utilizable como fuente energética. Las estimaciones sobre el total potencial de energía primaria proveniente de la biomasa difieren significativamente entre sí: algunos investigadores plantean que la biomasa puede aportar hasta unos 500 EJ al año hacia 2050 (más del 80% del consumo actual de energía total) [Faaij et al., 2014], mientras que otros autores lo sitúan en rangos de entre 100 y 300 EJ por año [International Energy Agency, 2012].

De todas maneras, parte del desafío proviene de encontrar fuentes de biomasa que puedan ser utilizadas con fines energéticos, sin comprometer otras necesidades más imprescindibles, como la de la alimentación. Entre estas posibles fuentes se encuentran los residuos: algunas estimaciones evalúan que pueden proveer entre 1 y 60 EJ, lo que lo ubicaría a la par de otras fuentes de biomasa en uso en la actualidad [Committee on Climate Change. United Kingdom, 2011].

Los métodos tradicionales de uso de biomasa (para calefacción doméstica, cocina, iluminación, pequeñas industrias, etc.), que involucran típicamente poco más que una combustión directa, resultan sumamente ineficientes desde el punto de vista energético, lo que conlleva un impacto ambiental negativo, además de un bajo aprovechamiento de la fuente de energía primaria. Además, la biomasa, cualquiera sea su origen, presenta valores de poder calorífico relativamente bajos, de unos  $14 - 20 \text{ MJ kg}^{-1}$  [García et al., 2014]. Una de las formas de mejorar la eficiencia del uso de esta fuente de energía, y a la vez aumentar la densidad energética del material, es a través de métodos de conversión de esta biomasa, lo que permite mejorar la eficiencia de su uso tanto en aplicaciones a nivel hogar, como en industrias pequeñas, pero

## Capítulo I: Introducción general

también en industrias de gran escala. Dentro de estos métodos están la peletización y los procesos termoquímicos de transformación de la biomasa, que involucran: pirólisis, gasificación, torrefacción y carbonización, incluida la carbonización hidrotérmica, que será el eje principal de este trabajo [Rosillo-Calle, 2016; Solarte-Toro et al., 2021] (ver sección I.3).

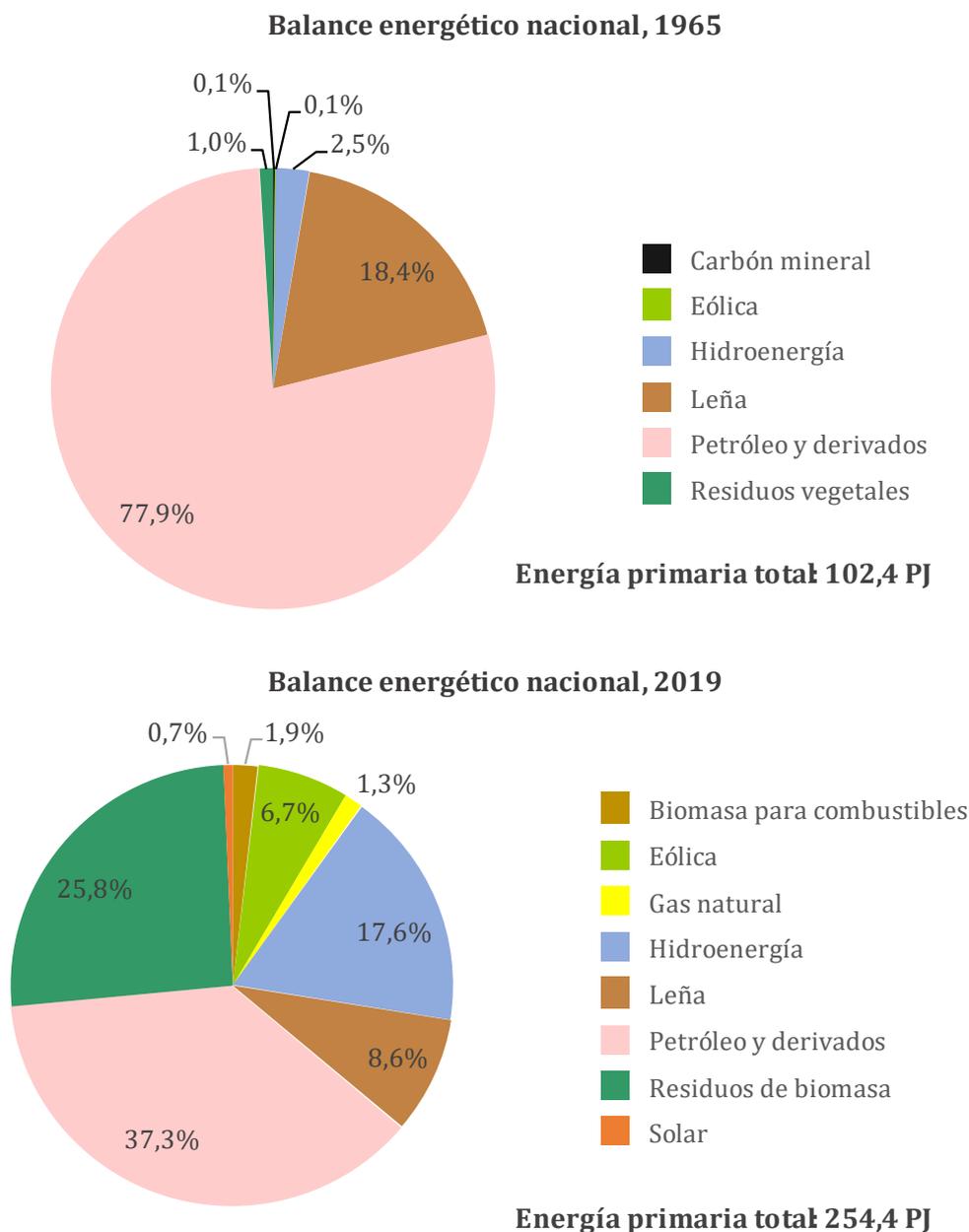
Las fuentes de biomasa pueden ser muy variadas: incluye, además de la madera, otras sustancias de origen vegetal, como residuos agrícolas, forestales, y cultivos energéticos, pero también se encuentran otras fuentes de origen animal, como estiércol, aguas servidas, restos alimenticios, restos de animales de diversas industrias, entre otros.

De todas formas, en la literatura, tanto en la especializada como en la no especializada, se suele usar el término biomasa casi como sinónimo de biomasa lignocelulósica, es decir, aquella de origen vegetal: la biomasa no lignocelulósica, principalmente la de origen animal, pero también incluyendo a las algas, ha tenido históricamente una relevancia menor como fuente de energía [D. C. Li & Jiang, 2017]. En el resto de este trabajo, por lo tanto, se hablará casi exclusivamente de la biomasa lignocelulósica.

### **La biomasa como fuente de energía en Uruguay**

El consumo energético en Uruguay a lo largo de los últimos 50 años ha tenido, al igual que en el resto del mundo, un crecimiento sostenido: en los informes que publica la Dirección General de Energía del Ministerio de Industria, Energía y Minería se puede observar como la oferta energética (es decir, la energía primaria) ha tenido un incremento mayor al 100 % entre 1965 y 2019 (ver Figura 1), acompañando el crecimiento económico del país, así como logrando cubrir la mayor demanda energética por parte de la población, al ir aumentando los estándares de vida de manera global [Ministerio de Industria Energía y Minería. República Oriental del Uruguay, 1966, 2020].

De estos informes, además, surge un dato relevante: la participación de la biomasa en el total de la oferta energética (la cual, de forma aproximada, tuvo igual crecimiento que la demanda energética, ya que el porcentaje de pérdidas ha permanecido prácticamente constante) habría aumentado considerablemente en los últimos 50 años: tomando en cuenta las diferentes fuentes consideradas en los últimos informes, esto es, biomasa



**Figura 1:** Balance energético nacional, 1965 - 2019.  
Adaptado de BEN 1965 y BEN 2019.

para combustible, leña, y residuos de biomasa (cáscara de arroz, bagazo de caña, licor negro, gases olorosos -compuestos de azufre originados en plantas de producción de pulpa de celulosa-, metanol, casullo de cebada y residuos de la industria maderera), se observa que estas representan en la actualidad más de la tercera parte de la oferta energética nacional. En cambio, se ve que el consumo de petróleo ha tenido un modesto incremento (menor al 20 % en el período evaluado), pasando a tener una participación inferior a la de la biomasa en el total.

## Capítulo I: Introducción general

Si bien es probable que parte del aparente crecimiento del uso de la biomasa se pueda deber a la incorporación de nuevas fuentes en estos informes, que antes no eran tenidas en cuenta para la elaboración de estos (tal es el caso, por ejemplo, de los residuos industriales, incorporados recién en 2020, con datos estimados hasta diez años para atrás), es indudable que el deseo de aumentar la eficiencia energética de numerosos procesos industriales y domésticos hayan llevado a un aumento significativo en el aprovechamiento de la biomasa como fuente de energía, especialmente de aquella de origen residual: prueba de esto es que el consumo de leña, más allá de las incertidumbres estadísticas de estos métodos, ha permanecido prácticamente constante durante los últimos 50 años.

De todas formas, todavía quedan numerosas fuentes potenciales de energía sin explotar. A modo de ejemplo, y basado en la información de diversos informes oficiales, se puede estimar la cantidad de energía contenida en los residuos domiciliarios urbanos del área metropolitana de Montevideo: esta región contiene unos dos millones de habitantes, que generan alrededor de un kilogramo de residuos urbanos por día y por habitante, cuyo poder calorífico ronda los 8000 kJ kg<sup>-1</sup>. De este cálculo se obtiene un piso de unos 6 PJ de energía primaria no aprovechada, casi igual a la suma de la producción actual de energía solar y de biocombustibles [LKSUR ALUR, 2013; Ministerio de Ambiente. República Oriental del Uruguay, 2021]. Haciendo un cálculo similar para el resto del país, e incorporando otros residuos aún no aprovechados, parece razonable estimar que este valor se podría duplicar.

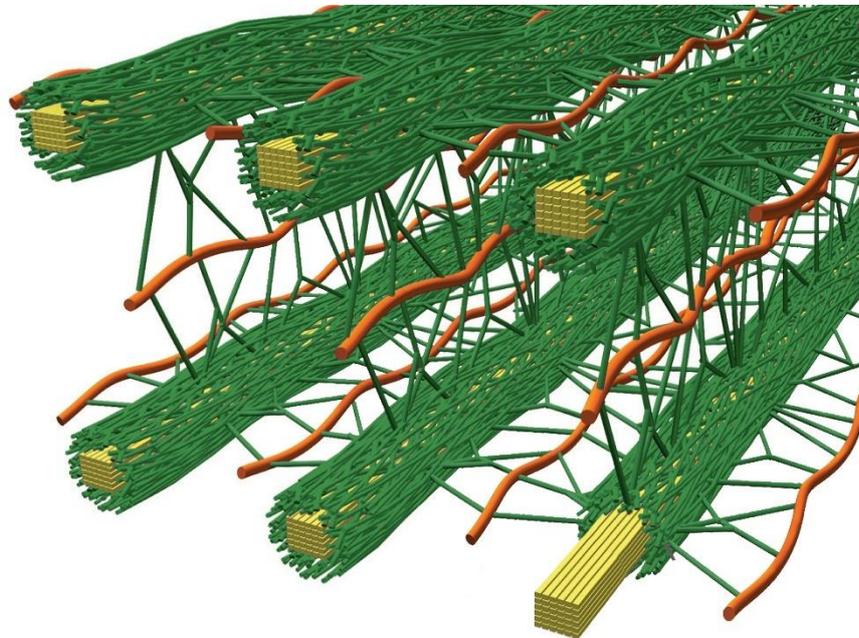
De todas formas, no parece ser relevante a nivel nacional la transformación de la biomasa por procesos termoquímicos para su almacenamiento o su transporte, siendo ampliamente mayoritaria su quema directa [PROBIO, Dirección Nacional de Energía, 2022]. Sí es relevante la conversión de la biomasa en otros combustibles por métodos fermentativos: de hecho, esto es contabilizado como un ítem independiente en los balances energéticos publicados por la Dirección Nacional de Energía.

### **1.1.2 Propiedades de la biomasa de origen lignocelulósico**

La biomasa lignocelulósica se conforma, principalmente, por tres componentes poliméricos mayoritarios: celulosa, hemicelulosa y lignina. Estos tres componentes se encuentran distribuidos dentro de las células vegetales de forma no uniforme,

## Capítulo I: Introducción general

otorgando a los tejidos vegetales su estructura: las macromoléculas de celulosa forman microfibras que hacen de esqueleto de la pared celular, mientras que el resto del espacio circundante es ocupado por un material formado por moléculas de hemicelulosa y lignina. Estas dos moléculas se conectan entre sí por medio de enlaces de hidrógeno y enlaces covalentes, y se conectan a su vez con la celulosa por medio de enlaces de hidrógeno (ver esquema en Figura 2) [U.S. Department of Energy, 2018]. Los contenidos de celulosa, hemicelulosa y lignina varían significativamente según el tipo de biomasa: la celulosa puede representar hasta un 40 – 60 % de la biomasa, la hemicelulosa entre un 15 y un 30 %, mientras que la lignina suele ser un 10 – 25 % del total [S. Wang et al., 2017].



**Figura 2:** Representación gráfica de los tres componentes de la lignocelulosa. En amarillo se representan las microfibras de celulosa; en verde, la hemicelulosa, y en rojo, la lignina.

*Adaptado de U.S. DOE, 2018.*

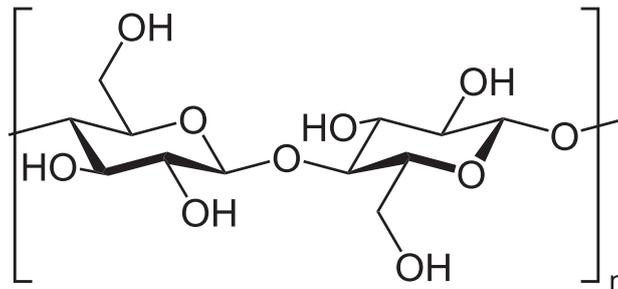
Además de estos tres componentes, la biomasa contiene otros compuestos minoritarios: cenizas, compuestas por materiales inorgánicos; y extractivos, sustancias que no forman parte de la estructura de la biomasa, y que pueden ser extraídos por solventes polares o apolares. Ejemplos de extractivos presentes en la biomasa lignocelulósica son las ceras, aceites, resinas, taninos, azúcares, almidones, pigmentos, diversos compuestos aromáticos, entre otros.

## Capítulo I: Introducción general

A continuación, se describirán en más detalle las principales moléculas presentes en la biomasa lignocelulósica: celulosa, hemicelulosa y lignina.

### Celulosa

La celulosa es el principal constituyente de la pared celular en plantas, aunque se encuentra también presente en bacterias, hongos y algas, y es la encargada de otorgar soporte estructural [Bajpai, 2016]. Es un polisacárido macromolecular lineal, formado por cadenas del disacárido celobiosa, el cual a su vez se forma por la unión de dos moléculas de glucosa (en su forma cíclica D-glucopiranososa) con enlaces  $\beta$ -1,4 glucosídicos (ver Figura 3).



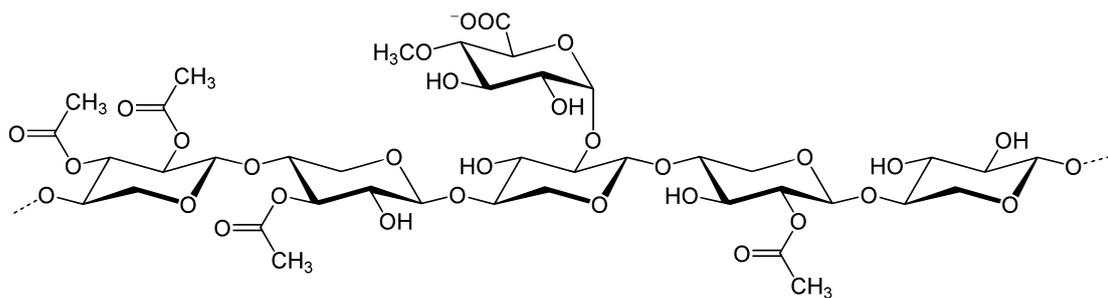
**Figura 3:** Estructura de la celulosa.  
*Crédito: NEUROtiker (Wikimedia Commons).*

Muchas de las propiedades de la celulosa varían con el largo de estas cadenas, es decir, con su grado de polimerización. En la naturaleza se pueden encontrar cadenas moleculares de entre 10 000 y 15 000 unidades de glucopiranososa. Grupos de entre 20 y 300 de estas cadenas, unidas entre sí por enlaces de hidrógeno o interacciones de van der Waals, forman microfibrillas, las que a su vez se pueden agrupar formando fibras de celulosa [Bajpai, 2016].

En la biomasa, la celulosa puede presentarse de dos maneras: cristalina o amorfa. La mayor parte de la celulosa se encuentra en forma cristalina, mientras que una baja proporción de cadenas de glucosa desorganizadas constituye su forma amorfa. La celulosa cristalina, por su mayor orden estructural, es la que presenta mayor estabilidad térmica y química.

## Hemicelulosa

A diferencia de la celulosa, la hemicelulosa presenta una estructura amorfa y ramificada (ver Figura 4). Está formada por heteropolisacáridos de cadena corta (usualmente, no más de 200 unidades por cadena [S. Wang et al., 2017], pero en ocasiones de poco más de 50 unidades [Fengel & Wegener, 1983]), compuestos por diversos azúcares: principalmente pentosas como xilosa y arabinosa, hexosas como glucosa, manosa y galactosa, así como otros sacáridos como ramnosa y fructosa. Debido a esto, existen diversos tipos de hemicelulosas, entre ellos: xilano, glucuronoxilano, arabinoxilano, glucomanano y xiloglucano. En los tejidos vegetales, la hemicelulosa suele ubicarse, junto a la lignina, en el espacio entre las microfibras de celulosa, a las cuales se une principalmente por enlaces de hidrógeno.



**Figura 4:** Ejemplo de una hemicelulosa - xilano.  
*Crédito: Yikrazuul (Wikimedia Commons).*

Al igual que como ocurre con la celulosa, la cantidad presente en cada muestra de biomasa variará tanto con la especie de la que se obtuvo, así como por las condiciones de crecimiento. Sin embargo, también variará el tipo de hemicelulosa mayoritaria según la especie vegetal: en maderas duras y biomasa de origen agrícola, como paja y pastos, la hemicelulosa principal es la xilosa; en cambio, las maderas blandas contienen principalmente glucomanano [Bajpai, 2016; Timell, 1967].

De los tres componentes principales de los materiales lignocelulósicos, es el que tiene mayor sensibilidad térmica y química.

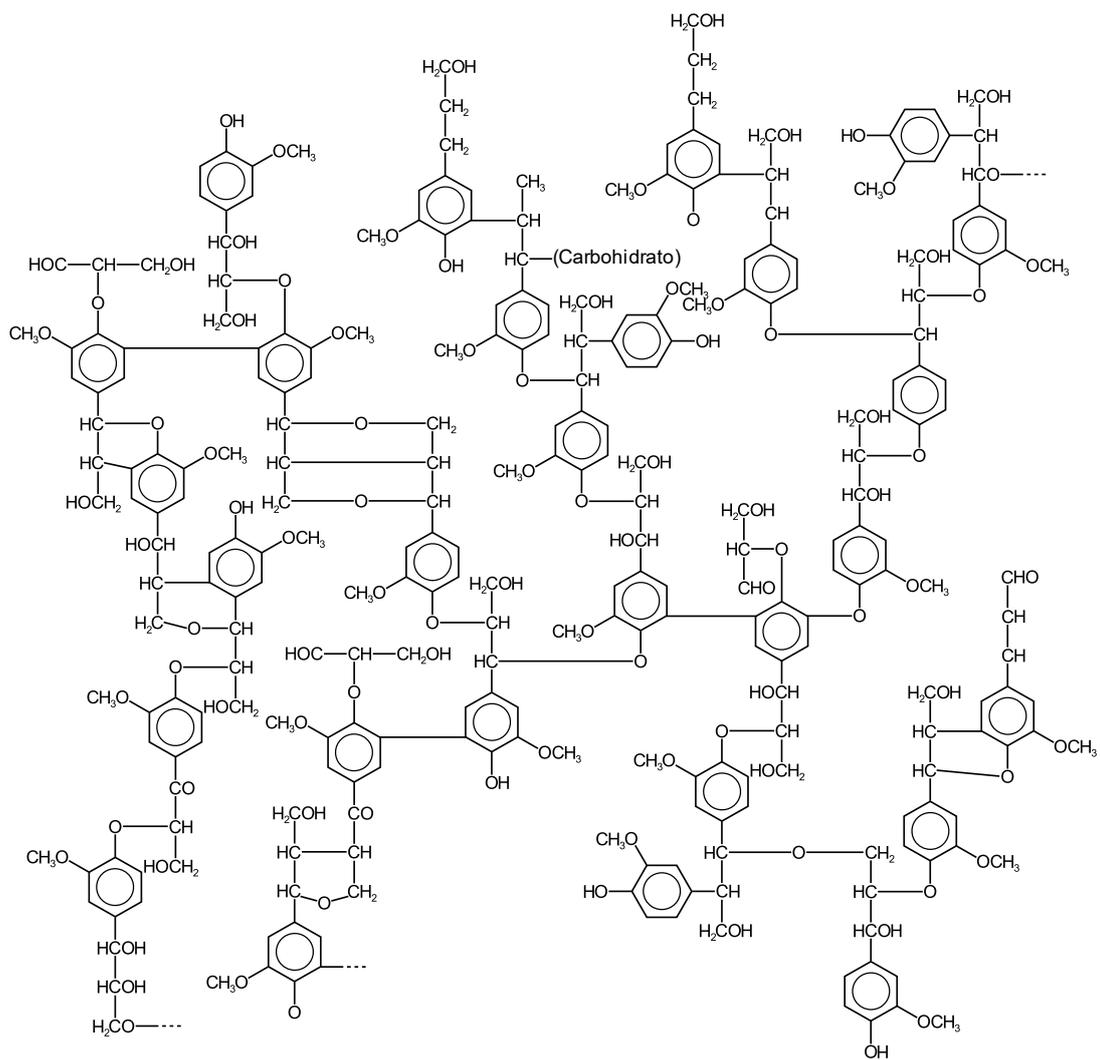
### **Lignina**

El tercer componente mayoritario de la biomasa, la lignina, es también el más complejo de los tres. A diferencia de la celulosa y la hemicelulosa, cuya estructura base es una cadena de carbohidratos, la lignina tiene una matriz aromática tridimensional, que le da rigidez y fuerza a las paredes celulares: tan es así que su presencia es la razón por la cual existen árboles que pueden alcanzar varias decenas de metros sin colapsar.

Químicamente, es un grupo de polímeros heterogéneos, derivados de unos pocos precursores, denominados lignoles. Estos se pueden agrupar en tres tipos principales: alcohol coniferílico, alcohol sinapílico y alcohol paracumarílico, también conocidos como unidades guaiacilo, siringilo y p-hidroxifenilo. Estos monómeros están unidos por enlaces de éter alquilo-arilo, alquilo-alquilo o arilo-arilo. De todas formas, la altísima complejidad presente en las macromoléculas de lignina naturales impide obtener más que unos modelos muy simplificados de su constitución química (ver, como ejemplo, el modelo presentado en la Figura 5) [Glazer & Nikaido, 2007].

Por lo general, las plantas herbáceas presentan menores contenidos de lignina, mientras que las maderas blandas presentan mayores proporciones de estas, aunque los tipos de lignina presentes en cada especie vegetal diferirá significativamente de los encontrados en otras.

A pesar de su gran variedad, la lignina es el componente más recalcitrante (es decir, resistente a la degradación) de la biomasa lignocelulósica, lo que la suele convertir en uno de los principales desafíos en la conversión de la biomasa, tanto por medios biológicos como termoquímicos.



**Figura 5:** Modelo de una molécula de lignina.  
*Crédito: adaptado de Glazer & Nikaido, 2007.*

## I.2. El jacinto de agua, *Eichhornia crassipes*

### I.2.1 Generalidades

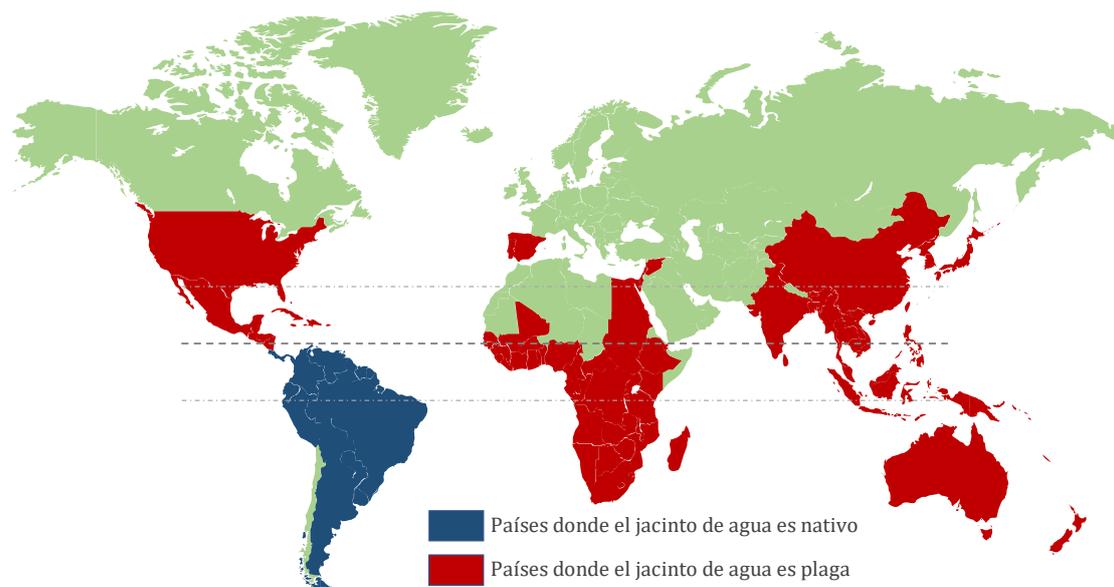
El jacinto de agua (*Eichhornia crassipes*), comúnmente conocido como camalote, aguapey o lirio acuático, es una planta perenne, acuática, de la familia de las pontederiaceas. Es originaria de las regiones cálidas de América del Sur; más específicamente, su hábitat natural se encuentra en las cuencas del río Amazonas, del río Orinoco, y del río del Plata y sus afluentes (ríos Paraná y Uruguay) [Bennett, 1967; Guerrero et al., 2018; A. Sharma & Aggarwal, 2020], pero se encuentra extendida en cursos de agua de zonas cálidas y templadas en otros continentes. Presenta una baja tolerancia a las bajas temperaturas: es prácticamente incapaz de sobrevivir tras algunas semanas de exposición a temperaturas por debajo de 5 °C [Owens & Madsen, 1995].

Presenta una alta tasa de crecimiento (puede alcanzar velocidades de crecimiento anuales de entre 70 y 90 toneladas de masa seca por metro cuadrado [Center & Spencer, 1981]), en parte provocada por su reproducción dual: cada flor es capaz de generar cientos de semillas que pueden sobrevivir por décadas [Barrett, 1977], pero también es capaz de reproducirse de manera asexual, por fragmentación, ya que partes de la planta que se desprenden pueden generar nuevas plantas. En su hábitat natural, es consumida por diferentes especies, como manatíes (*Trichechus manatus*) [Ruiz Téllez et al., 2008], gorgojos (*Neochetina eichhorniae*), o saltamontes (*Cornops aquaticum*) [Parolin et al., 2012] que, por lo tanto, contribuyen a mantener un equilibrio en la población de estas plantas. Fuera de esta región, sin embargo, no presenta depredadores naturales, lo cual contribuye también a su rápida expansión.



**Figura 6:** Flor de *Eichhornia crassipes*.  
Crédito: H. Zell (Wikimedia Commons).

Debido a su atractivo estético se la ha empleado como planta decorativa en superficies de agua, a lo que también se le sumaba su utilidad como purificadora de aguas, en especial, con el fin de combatir las poblaciones de mosquitos en colonias tropicales. Esto provocó que fuera trasladada a diversas regiones, desde finales del siglo XVIII [Kitunda,



**Figura 7:** Distribución del jacinto de agua en el mundo.  
*Adaptado de Téllez et al., 2008.*

2017]. Sin embargo, esto tuvo consecuencias sumamente negativas, debido a su capacidad de reproducirse rápidamente, como fue descrito en el párrafo anterior. Ha pasado a ser una especie invasiva en la mayoría de los países del planeta, principalmente en aquellos de clima tropical y subtropical (ver Figura 7). Hoy es considerada por la Unión Internacional para la Conservación de la Naturaleza (IUCN, por sus siglas en inglés) como una de las cien especies exóticas invasoras más dañinas del mundo [Fan et al., 2013]. La Unión Europea la incluyó además en su lista de especies no deseadas [Gudzinskas et al., 2018].

El hecho de que sea una planta invasiva trajo consecuencias de diversa índole: se reconoce su impacto negativo en la biodiversidad animal y vegetal en los sistemas acuáticos que puebla. Las plantas suelen entrelazar sus raíces entre sí, formando densas colonias, que impiden el paso de la luz solar a través de ellas, reduciendo la actividad del fitoplancton presente en el agua, lo que lleva luego a una disminución del contenido de oxígeno del agua. Este último efecto se ve potenciado por la disminución del nivel de transferencia de oxígeno desde el aire a la superficie del agua, cubierta de plantas [Villamagna & Murphy, 2010]. La descomposición de las plantas muertas reduce aún más la cantidad de oxígeno disuelto, completando un cuadro sumamente problemático.

## Capítulo I: Introducción general

Causa también perjuicios en actividades económicas. La ya mencionada disminución del contenido de oxígeno del agua donde esta planta reside disminuye a su vez la disponibilidad de alimento, lo que finalmente suele conducir a una disminución en las poblaciones de peces en esas áreas. Esto resulta perjudicial para la pesca [Waithaka, 2013]. Asimismo, la alta concentración de plantas en la superficie lleva a bloquear el paso para embarcaciones de transporte fluvial, a la vez que puede bloquear embalses y dañar infraestructura. También se reconoce su impacto negativo en el turismo [Nang'alelwa, 2008].

Diferentes propuestas para intentar combatir la expansión de esta planta en varios lugares del mundo han fracasado. A comienzos del siglo XX, y ante la falta de depredadores naturales, mencionada anteriormente, se llegó a plantear la introducción de animales de gran porte (como hipopótamos) en algunas regiones de Estados Unidos, con el objetivo de que se alimentasen de estas plantas. En otros lugares, se plantearon posibles soluciones más convencionales, como el uso de maquinaria para destruir las matas de plantas [Omofunmi et al., 2016], o el uso de herbicidas [Alimi & Akinyemiju, 1990], que acarrearían consecuencias igualmente negativas para otras especies vegetales propias del lugar.

Algunas regiones del mundo invadidas por el jacinto de agua son casos paradigmáticos de lo dañina que puede resultar esta planta. Una de ellas es la región del lago Inle, en Myanmar (país del sudeste asiático), con una superficie aproximada de 120 km<sup>2</sup>. Allí, la especie fue probablemente introducida a comienzos del siglo XX por visitantes al área, posiblemente como planta ornamental [Su & Jassby, 2000]. En pocos años, la planta fue colonizando el lago, desplazando a especies nativas en el proceso. Se estima que en la actualidad estas plantas cubren, con diversos niveles de densidad, hasta casi unas 3000 hectáreas de la superficie del lago [Mund et al., 2014]. Además, su presencia dio origen, desde la década de los años 60 del siglo pasado, al menos, a un estilo de agricultura sobre la superficie del lago basado en la creación de islotes artificiales (Figura 8) a partir de plantas en descomposición, sumado a sedimentos propios del lago [Jernelöv, 2017]. Este tipo de agricultura ha contribuido aún más a la disminución del área superficial del lago, que habría perdido, según algunos estudios, unos 30 km<sup>2</sup> de superficie abierta (alrededor de la tercera parte de la superficie original del lago) [Sidle et al., 2007]. La población local, sin embargo, se resiste a las pocas propuestas de control de esta planta



**Figura 8:** Islotes artificiales en el lago Inle, Myanmar.  
*Trabajo propio.*

que se han presentado en las últimas décadas, al no reconocer el impacto negativo sobre la salud del lago, y si reconocer los beneficios que ellos obtienen de las plantas y los usos que les dan.

### **1.2.2 En Uruguay**

Como nuestro país es parte de la cuenca del río Uruguay, la planta se considera nativa del territorio, formando parte de la flora de humedales, y algunos ríos, arroyos y lagunas. Si bien se le identifican usos ornamentales, medicinales, para la confección de mobiliario, y hasta la posibilidad de utilizarlas como alimento para consumo humano [Aceñolaza et al., 2019], también se conocen instancias en las que puede causar diversos problemas, particularmente al transporte fluvial y al turismo, pero incluso potenciales afectaciones a la ecología local, por la llegada de diversas especies animales y vegetales no autóctonas sobre los islotes formados por estas plantas [Achaval et al., 1979; Guerrero et al., 2018].

También se ha valorado su capacidad para tratar superficies de agua, aunque se observó que su uso en cursos de agua abiertos podría resultar dificultoso debido a su rápido crecimiento [Meerhoff et al., 2002].

De todas formas, investigaciones realizadas en las décadas de 1960 y 1970 por el profesor de Entomología de la Universidad de la República Aquiles Silveira-Guido (la

mayoría de ellas no publicadas), concluyeron que buena parte del problema que puede representar el jacinto de agua en nuestro país se ve muy atenuado por las características climáticas del territorio: las bajas temperaturas que se alcanzan en invierno, que incluyen numerosas heladas, son suficientes para dañar la parte aérea de la planta, lo que detiene su crecimiento, que solo se puede retomar en primavera [Silveira-Guido, 1971]. No obstante ello, en sus trabajos logró reconocer una serie de insectos que podrían ser implantados en otras regiones del planeta como potenciales depredadores de esta planta; entre ellos, la polilla *Xubida (Acigona) infusellus*, el ácaro *Orthogalumna terebrantis* y el saltamontes *Cornops aquaticum* [Julien, 2001].

### I.2.3 Anatomía de la planta

El jacinto de agua presenta tres partes bien diferenciadas: hojas aplanadas y redondeadas, de unos 10 cm de diámetro; tallos cortos y bulbosos (lo que dio origen a su nombre científico, *crassipes*, i.e. “pie grueso”), con un tejido esponjoso; y raíces de color oscuro (Figura 9). Las raíces de diferentes plantas suelen entrelazarse entre sí,



**Figura 9:** Planta de camalote.  
Arriba der.: hojas. Centro der.: tallo. Abajo der.: raíces.  
Crédito: irin717, Neosiam (iStock).

generando islotes característicos. Ya se mencionó en páginas anteriores los numerosos efectos negativos provocados por estas colonias.

Las plantas maduras pueden presentar también flores grandes, de hasta unos 5 centímetros de largo, de color violáceo (ver Figura 9), que recuerdan a la flor de lirio, de donde surge la denominación de lirio acuático, con la que la planta es conocida en algunas regiones de Latinoamérica.

### I.2.4 Características fisicoquímicas

Debido a la amplia variedad de regiones a las que se han adaptado exitosamente los camalotes, existe también una gran variabilidad en sus propiedades fisicoquímicas. Asimismo, como es de esperar, las diferentes partes de la planta presentan diferentes valores para estas propiedades. Si bien se pueden encontrar estudios que analizan cada una de estas partes por separado, lo más común es informar valores promedio para la planta entera.

En la Tabla 1, se muestran algunos valores de referencia, determinados en plantas enteras [Omondi et al., 2019; A. Sharma & Aggarwal, 2020; Tanpichai et al., 2019]. La gran variabilidad en estos valores se puede explicar por un par de factores: edad de la planta al ser cosechada, y condiciones geográficas y ambientales de crecimiento.

**Tabla 1:** Composición de referencia para el jacinto de agua.

Propiedad	Unidad	Valor
Contenido de lignina	% másico b.s.	2 – 26
Contenido de celulosa	% másico b.s.	18 – 55
Contenido de hemicelulosa	% másico b.s.	18 – 49
Contenido de cenizas	% másico b.s.	20 – 25
Contenido de humedad	% másico b.h.	> 90

Fuente: Omondi et al., 2019; A. Sharma & Aggarwal, 2020; Tanpichai et al., 2019

La composición elemental es aún más variable, ya que suele reflejar el grado de polución de las aguas en las que habita, además de verse también afectada por los dos factores mencionados anteriormente. A modo de ejemplo, en plantas obtenidas en cuerpos de agua de Egipto y México, además de los elementos constitutivos principales (carbono,

## Capítulo I: Introducción general

oxígeno, hidrógeno y nitrógeno), se pudieron detectar cantidades significativas de metales como sodio (alrededor de  $15 \text{ mg kg}^{-1}$ ), potasio ( $\sim 30 \text{ mg kg}^{-1}$ ), magnesio ( $\sim 6 \text{ mg kg}^{-1}$ ) y calcio ( $\sim 20 \text{ mg kg}^{-1}$ ). También se pueden encontrar otros elementos como hierro (en cantidades de hasta un gramo por kilogramo de planta), cloro, silicio, manganeso, aluminio, zinc, cobre, cobalto, cesio, rubidio, cromo y níquel, como también metales pesados como cadmio, plomo y mercurio, todos estos últimos en concentraciones bajas, de entre 0,1 y 100 miligramos por kilogramo de planta, dependiendo del elemento, la parte de la planta analizada, y su lugar de origen [Abdel-Sabour et al., 1996; Pintor-Ibarra et al., 2018]. En cuerpos de agua con altos contenidos de fósforo, además de observarse un mayor crecimiento de la planta, se puede verificar una acumulación de este elemento en sus tejidos, alcanzándose valores de hasta 13,5 gramos de fósforo almacenados por kilogramo de planta [Reddy et al., 1990].

## **I.3. Carbonización hidrotérmica**

### **I.3.1 Procesos termoquímicos de transformación de biomasa**

Como se mencionó en la sección I.1.1, una forma de adaptar el uso de la biomasa a las necesidades actuales, lo que permitiría aumentar su participación como fuente de energía primaria, tanto a nivel doméstico como industrial, es a través de su transformación mediante diferentes procesos. Esto tiene como finalidad aumentar la densidad energética del material, lo cual disminuye sus costos de transporte y almacenamiento, así como también obtener materiales con una composición química más homogénea, que permitan su combustión con mayores tasas de eficiencia, lo que mejora los rendimientos energéticos, y disminuye potenciales perjuicios sobre el medioambiente.

Para esto, existe una gran variedad de técnicas, algunas prácticamente tan antiguas como la misma civilización, y otras de desarrollo más reciente. Estas se pueden clasificar, a grandes rasgos, en dos categorías: procesos termoquímicos (como gasificación, torrefacción, métodos hidrotérmicos, y pirólisis), y métodos bioquímicos (fermentación alcohólica, fermentación metánica, y extracción de aceites). Otra alternativa es el proceso de densificación (también denominado peletización), que consiste en la compactación del material lignocelulósico bajo condiciones de alta presión. Estos dos últimos grupos se encuentran por fuera de los objetivos de este trabajo, por lo que no se ahondará en detalles técnicos al respecto. Dentro de los procesos termoquímicos, los dos primeros no son de particular interés para esta tesis, por lo que tampoco se ahondará en sus detalles. En cambio, la pirólisis, es decir, la conversión de la biomasa en un combustible carbonoso, a través de un tratamiento térmico a temperaturas elevadas, será abordada a continuación en mayor profundidad, debido a las similitudes que presenta con la técnica central utilizada en esta tesis.

#### **Descripción del proceso de pirólisis**

La pirólisis (del griego *πῦρ* (*pûr*, fuego / calor), y *λύσις* (*lûsis*, rotura / separación)) es la descomposición térmica de diversos materiales, realizada a temperaturas elevadas. Tiene lugar en atmósfera inerte, es decir, con bajo o nulo contenido de oxígeno gaseoso, lo que impide que ocurran reacciones de combustión. De esta manera, se producen

## Capítulo I: Introducción general

transformaciones químicas de las materias primas que redundan en una reducción de su contenido de hidrógeno y oxígeno, y un aumento del contenido de carbono.

Como proceso químico, es uno de los más antiguos dominados por el hombre: sus primeros usos documentados se remontan a casi 6000 años atrás, cuando era utilizada para producir carbón vegetal o alquitranes [Emrich, 1985]. La industria de la pirólisis (tanto de biomasa como de otros materiales) se mantuvo, hasta comienzos del siglo XX, como una de las principales industrias químicas del planeta, impulsando el desarrollo de otras industrias que usaban sus productos como insumos clave [Garcia-Nunez et al., 2017].

Al trabajar con biomasa, se obtienen tres tipos de producto: uno sólido, denominado carbón vegetal, a veces llamado con su nombre en inglés, *char*; uno líquido, formado por una mezcla de una fase acuosa con especies orgánicas disueltas y una oleosa, frecuentemente denominada como *bio-oil*, y productos gaseosos no condensables. A su vez, según la temperatura de trabajo, la tasa de calentamiento, y el tiempo de residencia de las materias primas, la pirólisis de biomasa se puede dividir en tres grandes grupos: pirólisis lenta (o convencional), pirólisis rápida y pirólisis *flash*. La forma en que se lleve a cabo el proceso de pirólisis afectará la distribución de los tres tipos de producto mencionados anteriormente: tiempos de reacción largos suelen favorecer la obtención de productos sólidos, mientras que los tiempos de reacción cortos favorecen la producción de productos líquidos.

En la pirólisis lenta, también conocida como carbonización, el producto más relevante es un sólido, conocido en español como carbón vegetal. Los tiempos de residencia suelen ser largos, a menudo de horas o días, las temperaturas son relativamente bajas (entre 300 y 700 °C, aproximadamente), y las partículas con las que se trabajan pueden ser de tamaños muy variables, pero habitualmente grandes, de entre 5 y 50 mm de diámetro. De esta forma, la transformación de la biomasa transcurre de forma lenta, con tasas de calentamiento muy bajas, lo que permite la repolimerización de los fragmentos de las moléculas de biomasa, maximizando así la producción de sólidos.

Por el contrario, la pirólisis rápida involucra tiempos de reacción extremadamente bajos, de pocos segundos (típicamente, menores a los 2 s), lo que no permite la

## Capítulo I: Introducción general

recombinación de los fragmentos de las moléculas orgánicas de la biomasa de partida, y que redundando entonces en un rendimiento mucho mayor para productos líquidos, que puede alcanzar a ser cercano al 50-70 % en peso, respecto a la biomasa de partida. En el caso más extremo, el de la pirólisis *flash*, los tiempos de reacción son más cortos aun ( $< 0,5$  s), lo que aumenta más el rendimiento de líquido y gases: se pueden alcanzar rendimientos en *bio-oil* de hasta 75-80 % [Kan et al., 2016].

El mecanismo de la pirólisis de la biomasa es muy complejo, debido en parte a la complejidad y heterogeneidad propia de la materia prima, pero también se ve influido por las condiciones de trabajo y el diseño de los reactores utilizados. Los mecanismos de reacción para las principales moléculas orgánicas constituyentes de la biomasa (celulosa, hemicelulosa y lignina) están bien estudiados de manera independiente. La hemicelulosa, en muchos estudios representada por el xilano, es la primera en descomponerse, a temperaturas de entre 250 y 350 °C. Luego le sigue la celulosa (la macromolécula más estudiada de las tres, entre otros motivos, por ser la de composición más homogénea), que se descompone principalmente entre los 325 y los 400 °C. Por último, la lignina, que es el componente más estable, se degrada en el rango de 300 a 550 °C [Richards, 1993; Stefanidis et al., 2014; P. T. Williams & Besler, 1996]. De todas maneras, se sabe que existen interacciones entre estas moléculas, o sus productos de degradación, durante el proceso de pirólisis, lo que hace extremadamente difícil conocer de antemano las propiedades de los productos de pirólisis de una materia prima determinada [Caballero et al., 1997].

Parece claro que la pirólisis de la biomasa transcurre mediante tres etapas principales: primero, la evaporación del agua retenida en torno a las moléculas; en segundo lugar, una descomposición primaria y, por último, reacciones secundarias de repolimerización. Estas etapas no son totalmente independientes, sino que hay superposición de reacciones de una y otra a lo largo del proceso.

El producto principal de la pirólisis lenta, el carbón vegetal, a veces también llamado *char* o *biochar*, por sus nombres en inglés, es un sólido con un contenido de carbono relativamente alto: según el tipo de material de partida, y las condiciones de reacción, puede llegar a representar entre el 53 y el 96 % de su peso (ver Tabla 2). Asimismo, su alto poder calorífico, de entre 20 y 36 MJ kg<sup>-1</sup> [Demirbas, 2004; Hawash et al., 2017], lo

## Capítulo I: Introducción general

convierte en una opción atractiva para reemplazar al carbón mineral en algunas aplicaciones industriales. Recientemente, en nuestro país, el carbón vegetal ha llegado a reemplazar a la leña en aplicaciones domésticas.

**Tabla 2:** Poder calorífico superior (PCS) y composición elemental de bio-char producidos de diferentes materias primas.

La composición elemental está en porcentaje másico y base seca.

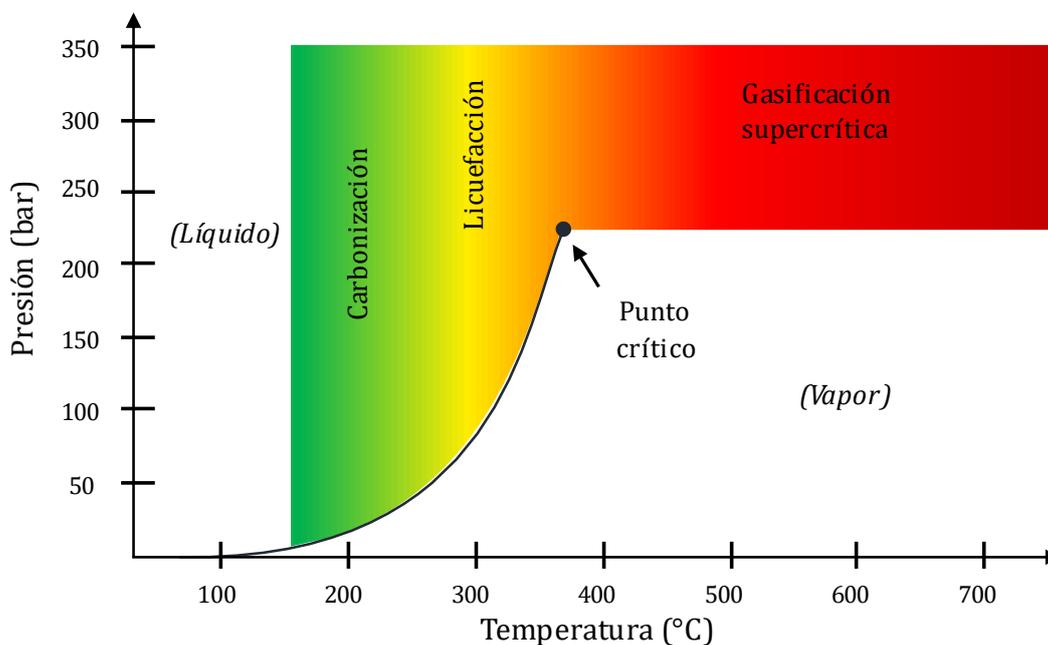
*Fuente: Demirbaş, 2004; Hawash et al., 2017.*

Materia prima y condiciones de pirólisis	C	H	O	PCS (MJ kg <sup>-1</sup> )
Tronco de haya, 750 K	87,9	2,9	10,6	33,2
Cáscara de avellana, 1050 K	95,7	1,3	3,1	31,8
Corteza de pino, 723 K	85,0	2,8	12,1	30,7
Tallo de algodón, 823 K	72,2	1,2	26,6	21,4
Carozo de aceituna, 723 K	74,7	1,3	22,9	23,1
Carozo de dátil, 723 K	76,0	0,8	20,2	23,3

### I.3.2 Procesos hidrotérmicos

Los procesos hidrotérmicos son una clase de reacciones químicas que ocurren en medio acuoso, en el que permanecerán los reactivos (así como los productos) disueltos o en suspensión. Se trabaja a temperaturas por encima de la temperatura de ebullición normal, manteniendo el medio en estado líquido por el aumento en su presión de vapor, trabajando en reactores cerrados que puedan contener el vapor de agua generado en su interior, y soportar estas altas presiones (autoclaves).

La Figura 10 representa el diagrama de fases del agua y las regiones en las que se suele trabajar en los diferentes procesos hidrotérmicos. El punto crítico del agua (ubicado a  $T = 374\text{ °C}$  y  $P = 221\text{ bar}$ ), es decir, el punto en el cual la interfase líquido-vapor del agua desaparece, y ambas fases pasan a ser idénticas, es de especial interés, y permite definir dos regiones bien diferenciadas con eje en él: la región subcrítica, aquella con temperaturas y presiones por debajo de las correspondientes a este, y la supercrítica, con temperaturas y presiones superiores. Las propiedades del agua varían de forma continua dentro de cada una de estas regiones, pero se observa una importante



**Figura 10:** Zonas de los procesos hidrotérmicos.

Se observan regiones aproximadas para los principales procesos hidrotérmicos, y su ubicación dentro del diagrama de fases del agua.

*Adaptado de Luque et. al, 2016.*

discontinuidad en la transición líquido-vapor en condiciones subcríticas. Estos fenómenos se explicarán con mayor detalle en la sección I.3.4.

Según la temperatura de trabajo, se pueden distinguir tres grandes tipos de reacciones hidrotérmicas. A temperaturas en el entorno de los 220 °C, y presiones de vapor de unas 20 atm, el producto principal de la reacción será un sólido (llamado habitualmente *hydrochar*, lo que podría traducirse a español como *hidrocarbón*), pero también se pueden generar cantidades muy menores de gas y líquido. Esta reacción se denomina como **carbonización hidrotérmica** (habitualmente abreviado como **CHT**), aunque inicialmente algunos autores preferían el término **pirólisis húmeda**. A temperaturas superiores, hasta unos 400 °C, y típicamente con el uso de catalizadores, el principal producto pasa a ser un líquido, por lo que la reacción es conocida como **licuefacción hidrotérmica**. Por último, con temperaturas aún mayores, por encima del punto crítico del agua, el producto casi exclusivo es un gas (compuesto principalmente de metano e hidrógeno), por lo que la reacción es denominada **gasificación hidrotérmica**.

### I.3.3 Carbonización hidrotérmica

*„Ich ging damals von der Grundvorstellung aus, dass Cellulose, Kohlehydrate oder auch das Lignin, wenn genügend Zeiträume zur Verfügung stehen, eine Reaktion durchmachen müssen, welche unter Kohlenstoffanreicherung zu dem Mineral Kohle führt.“*

*En aquel momento, partí de la idea básica de que la celulosa, los hidratos de carbono o incluso la lignina, si se dispone de tiempo suficiente, deben sufrir una reacción que conduzca, con enriquecimiento de carbono, al carbón mineral.*

*Friedrich Bergius, 1928*

La técnica de carbonización hidrotérmica fue descrita por primera vez a comienzos del siglo XX por el alemán Friedrich Bergius [Bergius, 1913], quien en 1931 ganaría el premio Nobel por su contribución a la creación y desarrollo de procesos químicos a alta presión, entre los que se encuentran la CHT. En sus primeros experimentos estudió principalmente la carbonización de celulosa pura en medio acuoso, a temperaturas de entre 210 y 340 °C, logrando obtener un material que se describía como químicamente idéntico al carbón natural, especialmente a aquel formado a lo largo de miles de años en ciénagas (es decir, turba) [Bergius, 1928], lo que también confirmaba algunas de las teorías recientemente postuladas sobre la formación de los depósitos de carbón en la naturaleza.

Posteriormente, hacia 1926, realizó otra serie de experimentos, cuyo objetivo fue el de corroborar los resultados obtenidos anteriormente, así como probar otras nuevas materias primas, como lignina y diversos tipos de madera, musgos y hierbas. Estos trabajos, sin embargo, terminaron conduciendo al desarrollo de otra nueva rama de estudios de gran interés en la Alemania del período de entreguerras: la obtención de combustibles líquidos sintéticos a partir de la hidrogenación del carbón. De esta manera, su trabajo con la CHT se vio abandonado, y la técnica tuvo un desarrollo escaso durante el resto del siglo XX.

Desde la primera década del siglo XXI la CHT resurgió con un renovado interés por parte de la comunidad académica e industrial. A comienzos del siglo, era todavía una técnica que suscitaba escasa atención a nivel académico, y prácticamente nulo interés industrial [Mochidzuki et al., 2004; Sato et al., 2004], aunque otros procesos hidrotérmicos eran estudiados con el objetivo de obtener materiales compuestos de diferentes metales con carbón. Fue, de hecho, un investigador de esta temática, Markus Antonietti, entonces

## Capítulo I: Introducción general

director del Instituto Max Planck de Coloides e Interfases, quien generó una verdadera revolución al difundirse en diversos medios de prensa sus resultados en la obtención de carbón a partir de diversos desechos orgánicos [Antonietti, 2006]. El impacto de su *carbón mágico* permitió el desarrollo de numerosos proyectos de investigación en el mundo, lográndose incluso la transición a escala industrial en un período de tiempo sorprendentemente corto: las primeras plantas industriales de CHT comenzaron a operar en 2010, en Alemania y España (ver sección I.3.8) [Biller & Ross, 2016].

Las condiciones de reacción estándar consisten en colocar una suspensión de biomasa o solución de algún compuesto orgánico en un recipiente adecuado para trabajar a altas temperaturas y presiones, y que pueda mantenerse cerrado de forma hermética durante todo el proceso, para luego ser sometido a alta temperatura (habitualmente, de entre 180 y 250 °C) y presión (cercana a las 20 atm, y generada, principalmente, por el vapor de agua [Nizamuddin et al., 2017]). Los tiempos de reacción suelen oscilar entre una y doce horas [Libra et al., 2011], pero también se han reportado tiempos menores, del orden de los minutos [Lynam et al., 2015]), y también existen trabajos exploratorios, como los realizados por el propio Bergius, que estudiaron tiempos de reacción bien prolongados, de hasta diez días. Muchas veces se trabaja con la incorporación de un catalizador, tanto metales, como ácidos solubles en agua [Hu et al., 2008; R. Sharma et al., 2019; Wiedner et al., 2013].

Debido a las características de las materias primas (biomasa sin previo secado), y a las del producto sólido obtenido, es frecuente encontrar en otros trabajos la comparación de este proceso con el que ocurre naturalmente en la transformación de biomasa a carbón, con la diferencia principal de la gran reducción de los tiempos necesarios, lo que convierten a este proceso en uno realizable en tiempos de laboratorio o a escala industrial [Bergius, 1928; Titirici, Thomas, Yu, et al., 2007].

### **I.3.4 Cambios en las propiedades del agua cerca del punto crítico**

Inicialmente, Bergius reconocía que era la mayor densidad del agua, comparada con la del vapor de agua u otros gases, lo que permitía absorber el calor desprendido durante las reacciones de carbonización, condición que consideraba suficiente para explicar el grado de transformación de la biomasa en carbón que observaba en sus ensayos

[Bergius, 1932]. Sin embargo, existe un gran número de cambios a nivel macroscópico y molecular en el agua sobrecalentada (es decir, por debajo del punto crítico) y supercrítica (por encima del punto crítico) que explican, desde el punto de vista químico, el tipo de transformaciones que tienen lugar en los procesos hidrotérmicos. A continuación, se mencionarán los más relevantes.

### **Densidad**

La densidad del agua disminuye al aumentar su temperatura: pasa de valores cercanos a los  $1000 \text{ kg m}^{-3}$  a temperatura ambiente a unos  $800 \text{ kg m}^{-3}$  a  $300 \text{ °C}$ , valor que, como mencionaba Bergius, es aún elevado. Sin embargo, en la región cercana al punto crítico sufre un fuerte descenso, pasando a valores de hasta  $150 \text{ kg m}^{-3}$ , similares a los de un gas denso, pero sin haber un cambio de fase asociado a esta disminución. Estos cambios en la densidad se pueden vincular con otras propiedades, como polaridad, difusividad molecular, viscosidad, entre otras [Peterson et al., 2008].

La densidad del agua sería un factor clave en muchos procesos termoquímicos. Por ejemplo, en la licuefacción hidrotérmica de la lignina, algunos autores tuvieron rendimientos mayores a mayores densidades, lo que podría deberse a la inhibición de la descomposición de los productos líquidos [Funazukuri et al., 1990].

### **Difusividad**

En condiciones ambientales, la estructura del agua está dada por una red molecular relativamente ordenada, por la presencia de enlaces de hidrógeno (los mal denominados *puentes de hidrógeno*) entre sus moléculas. Al aumentar la temperatura, disminuye la densidad de enlaces de hidrógeno, así como la vida media de estos. Esto permite la formación de clústeres de pocas moléculas, y aumenta la movilidad de las moléculas individuales de agua, con lo que aumenta así su difusividad. Esto permite aumentar las tasas de transferencia de calor y masa entre las moléculas reaccionantes y el medio [Kruse & Dinjus, 2007].

### **Constante dieléctrica**

La permitividad relativa (simbolizada como  $\epsilon_r$ , y tradicionalmente denominada *constante dieléctrica*) es una propiedad de un medio que se vincula con su permitividad eléctrica. En química, es un parámetro que permite cuantificar la polaridad de un medio, lo cual tendrá influencia en su comportamiento como solvente, y la disociación de sales en él [Goemans et al., 1997]. Además, es una propiedad que puede influir en la velocidad de las reacciones: en el transcurso de una reacción, el estado de transición puede tener una polaridad mayor o menor que el estado inicial. En el primero de estos casos, la energía de activación de esta reacción se verá reducida por un medio cuya constante dieléctrica relativa sea alta. De esta manera, si se varía esta constante por medio de cambios en la temperatura y la presión del sistema, se puede también controlar la velocidad de las reacciones que tengan lugar [Kruse & Dinjus, 2007].

En el caso del agua, en condiciones normales de laboratorio, esta presenta una permitividad relativa elevada ( $\epsilon_r \cong 80$ ), lo que la convierte en un solvente polar. Es por esto que las sales inorgánicas tienen una muy buena solubilidad en agua, mientras que muchos compuestos orgánicos son insolubles en ella.

Al aumentar la temperatura y la presión, la permitividad relativa del agua disminuye drásticamente, hasta alcanzar valores de entre 10 y 25 al aproximarse al punto crítico [Heger et al., 1980], similares a los de solventes dipolares como el acetonitrilo o la acetona. Esto la convierte en un buen solvente tanto para electrolitos como para solutos no polares. Sin embargo, la permitividad relativa del agua alcanza un valor mínimo en la región más cercana al punto crítico ( $\epsilon_r \cong 6$ ), lo que inhibe casi totalmente la solubilidad de electrolitos en esas condiciones [Weingärtner & Franck, 2005].

### **Constante de disociación**

Aun en condiciones ambientales, el agua pura puede presentar valores de conductividad bajos. Esto se debe a la reacción de disociación de las moléculas de agua, en la que dos moléculas de agua reaccionan entre sí para dar lugar a dos iones: hidronio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) e hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) [G. N. Lewis & Randall, 1914]. El grado de esta disociación se puede cuantificar a través de la constante de disociación ( $K_w$ ), que se determina como el

## Capítulo I: Introducción general

producto entre las concentraciones de ambos iones. A temperatura y presión ambiente, esta constante vale  $10^{-14}$ .

Como la reacción de disociación es endotérmica, el valor de esta constante aumenta varios órdenes con la temperatura, hasta alcanzar valores cercanos a  $10^{-11}$  en el rango entre 200 y 300 °C. Por encima del punto crítico, en cambio, esta constante disminuye drásticamente con la temperatura, pero aumenta con la presión.

Estos cambios llevan a que el agua subcrítica se convierta en un precursor de catalizadores básicos o ácidos, debido a la alta concentración de iones hidronio e hidróxido, lo que impulsa reacciones catalizadas por ácidos o bases, como la hidrólisis de la biomasa [Kruse & Dinjus, 2007].

### **1.3.5 Mecanismo de reacción**

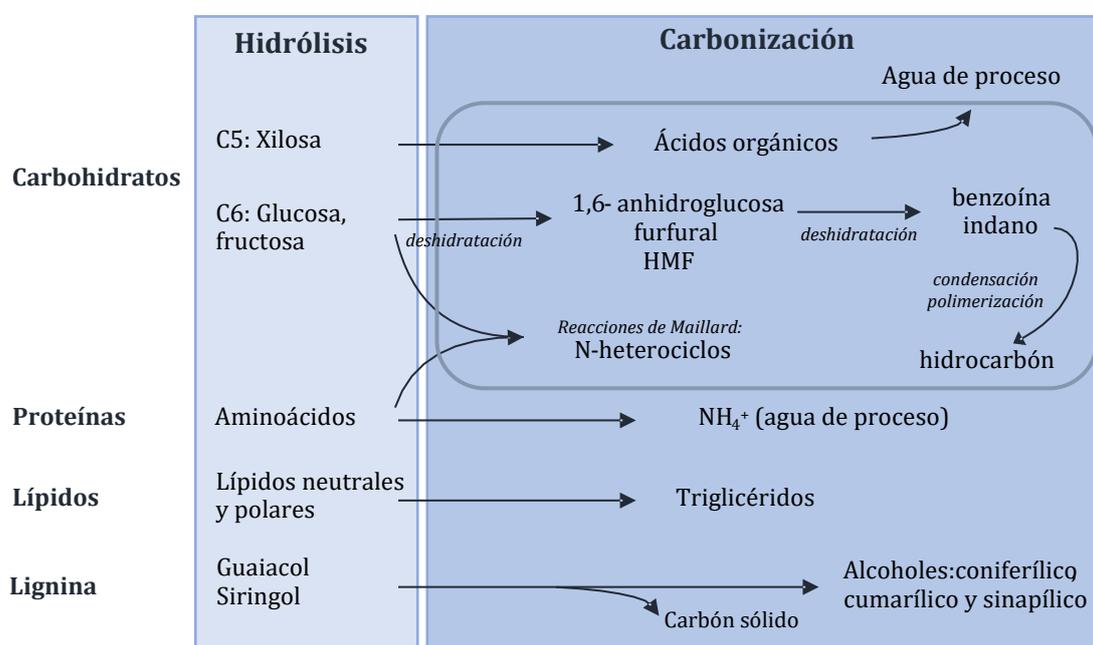
Las reacciones a partir de la biomasa que tienen lugar en estas condiciones son muchas y muy complejas, e incluyen mecanismos de reacción similares a los de la pirólisis seca (de donde surge el nombre con el que era conocida en el pasado: pirólisis húmeda). La secuencia de reacciones, a modo general, se puede resumir de la siguiente manera: hidrólisis, deshidratación, descarboxilación, aromatización y recondensación [Funke & Ziegler, 2010; Peterson et al., 2008].

Debido a su menor energía de activación, el primer paso de la serie de reacciones es la hidrólisis, en la cual se rompen los diferentes componentes de la biomasa por la adición de agua: a temperaturas menores a 200 °C se degrada la hemicelulosa, la celulosa lo hace a temperaturas cercanas a los 220 °C, mientras que la lignina suele descomponerse apreciablemente recién a temperaturas superiores a 250 °C [Pastor-Villegas et al., 2006]. Este primer paso es el que marca la principal diferencia de las reacciones de CHT respecto a la pirólisis seca: en esta última, la hidrólisis ocurre de manera marginal, mientras que es un paso clave en la CHT. En el caso de la CHT de celulosa, un intermediario clave es el hidroximetilfurfural (HMF) [Titirici et al., 2008], el cual se ha transformado en los últimos años en un producto de gran interés por sus múltiples aplicaciones. Es considerada una de las moléculas de mayor potencial en el desarrollo de una química verde y sustentable, ya que permitiría, entre otras cosas, utilizarlo para

## Capítulo I: Introducción general

producir plásticos (poliésteres) o biocombustibles [Menegazzo et al., 2018; Teong et al., 2014; van Putten et al., 2013].

Los productos solubles obtenidos en esta primera etapa sufren luego reacciones de deshidratación, liberando agua, y descarboxilación, liberando CO<sub>2</sub>. Por último, estas moléculas condensan y polimerizan en otras moléculas de mayor tamaño, que en reacciones posteriores adquieren un mayor grado de aromatización. Un esquema de las reacciones involucradas, para las diferentes especies que se suelen encontrar en la biomasa, se puede observar en la Figura 11 [Biller & Ross, 2016].

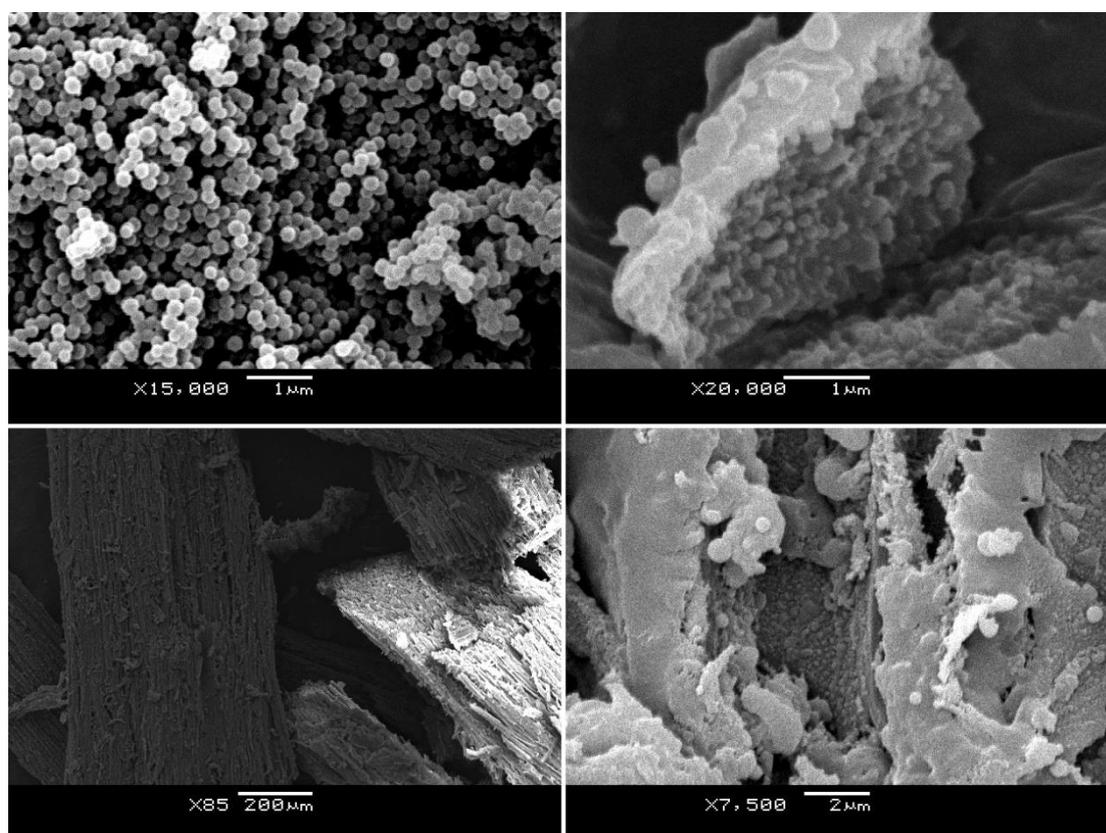


**Figura 11:** Esquema de las reacciones involucradas en la carbonización hidrotérmica.  
*Adaptado de Biller & Ross, 2016.*

La morfología del carbón obtenido dependerá de la composición química de la materia prima. Para el caso de la carbonización de carbohidratos simples puros, como glucosa o sacarosa, el carbón obtenido presenta un aspecto de esferas de tamaño uniforme, generalmente de unos cientos de nanómetros de diámetro [X. Sun & Li, 2004; Q. Wang et al., 2001]. Algo similar ocurre cuando la biomasa no presenta un armazón o andamio de celulosa cristalina: en este caso, la biomasa carbonizada culmina casi completamente desintegrada, con lo que el carbón resultará disperso en la fase líquida, formando también partículas con un tamaño en la escala de los nanómetros, aunque, habitualmente, de un tamaño menor que el obtenido al carbonizar carbohidratos simples [Titirici, Thomas, Yu, et al., 2007]. Esto sugiere que el camino de reacción

## Capítulo I: Introducción general

involucra la formación de intermediarios en fase líquida que luego condensan, y que la presencia de componentes secundarios propios de la biomasa (taninos, polifenoles, sales, etc.) actúan como promotores de la nucleación. En cambio, cuando la biomasa de partida presenta una estructura de celulosa cristalina, el hidrocarbón preserva a escala macroscópica la estructura de la biomasa de la que se originó, debido a la presencia de ese andamiaje de celulosa que no se degrada completamente, y sobre el cual se depositan las nanoesferas producidas por la carbonización de los carbohidratos solubles. Ejemplos de estas estructuras se muestran en la Figura 12.

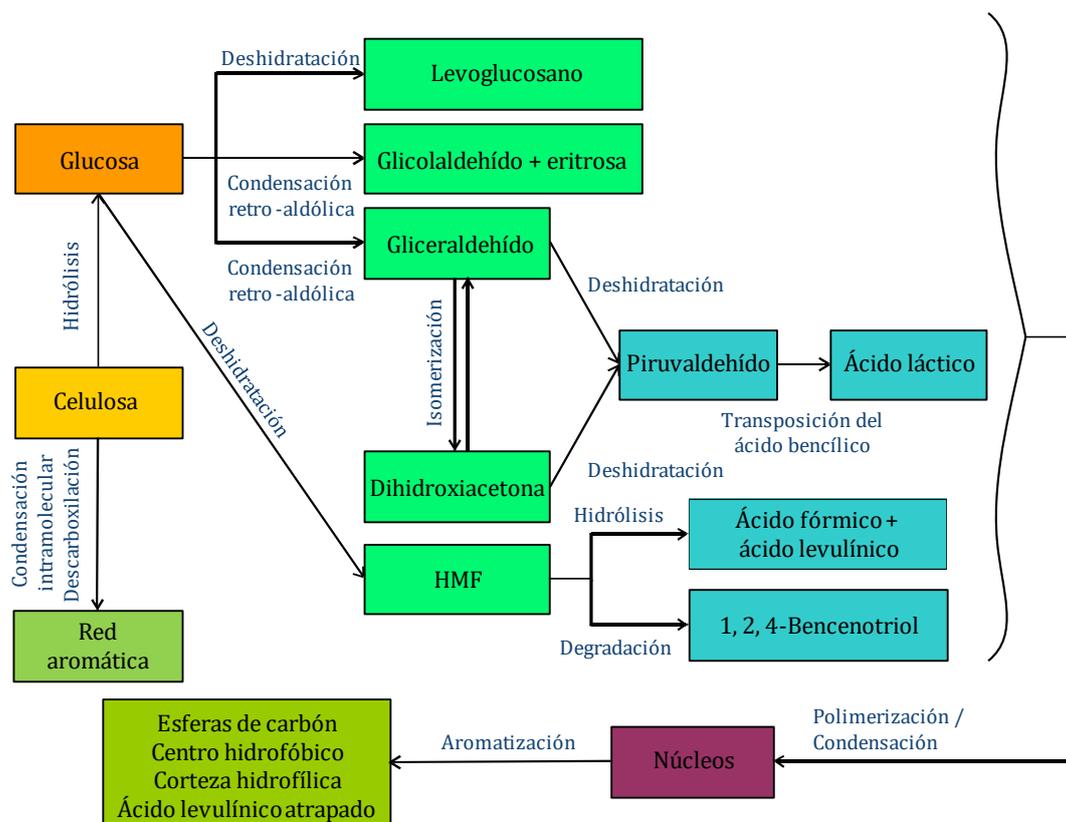


**Figura 12:** Imágenes SEM de productos de carbonización hidrotérmica de diferentes materiales. Arriba izquierda: glucosa. Arriba derecha: junco (*Schoenoplectus californicus*). Abajo: madera de eucalipto (*Eucalyptus grandis*), en dos magnificaciones.

Se puede observar la formación de esferas de pequeño tamaño al carbonizar glucosa, mientras que la carbonización de biomasa lignocelulósica conserva su estructura macroscópica, con la presencia de partículas menores sobre su superficie.

*Trabajo propio.*

Otro esquema de las reacciones involucradas en la CHT de celulosa y glucosa, en el que se representa un mecanismo para la formación de estas esferas de carbón, se muestra en la Figura 13 [R. Li & Shahbazi, 2015].



**Figura 13:** Esquema de formación de microesferas por CHT.  
Adaptado de Li & Shahbazi, 2015.

De todas formas, a forma de simplificación extrema, con el fin de comparar este método de conversión de biomasa con otros métodos más difundidos (principalmente digestión anaeróbica y fermentación), se puede considerar que la reacción global del proceso, para una molécula genérica de carbohidrato, representada en este caso por una molécula de glucosa, es indicada en la Ecuación 1 [Titirici, Thomas, & Antonietti, 2007]:



Simplificaciones similares se han planteado desde el mismo comienzo de la investigación en torno a la técnica de CHT [Bergius, 1928], y suelen variar su grado de complejidad en función del tipo de conclusión que se pretende obtener.

### I.3.6 Productos de la CHT

#### Carbón

El principal producto obtenido en la carbonización hidrotérmica de biomasa es un sólido carbonoso, denominado en la literatura especializada *hydrochar* (que podría traducirse aproximadamente como hidrocarbón), principalmente para diferenciarlo del *biochar*, es decir, el carbón producido por pirólisis de biomasa. Este producto tiene habitualmente, comparado con las materias primas utilizadas, una mayor densidad energética (llegando, a veces, a duplicar el poder calorífico del material de partida), una mayor friabilidad, y una mayor hidrofobicidad [Smith & Ross, 2016].

Sus usos pueden ser similares a los de los carbones obtenidos por pirólisis. Uno de los más simples es la combustión directa del carbón. En este caso, la mejora respecto a la quema del material de partida puede ser muy significativa, y se puede explicar en una serie de factores: reducción del contenido de cenizas, deshidratación de la biomasa, y otras transformaciones a nivel químico.

El hidrocarbón puede tener un menor contenido de cenizas que las materias primas utilizadas en su producción, ya que muchos componentes inorgánicos de la biomasa suelen migrar a la fase acuosa durante el proceso de CHT. De esta forma, el carbón quemará de una forma más eficiente y limpia, ya que muchos de estos minerales pueden generar reacciones secundarias durante la combustión, lo que conduce a emisiones tóxicas, y corrosión u otros daños estructurales en las calderas. Además, el menor contenido de humedad del carbón lo hace menos susceptible al ataque microbiano, con lo que se reducen los costos de almacenamiento. Por último, el cambio en las proporciones de carbono, oxígeno e hidrógeno en el carbón lleva a una mejora en el comportamiento durante la combustión del material, lo que redundará en una mayor eficiencia energética durante la combustión [Fang et al., 2018].

El carbón de CHT también tiene otros usos de interés a nivel ecológico: como adsorbente, o precursor de adsorbentes; y en la mejora de suelos. En el primer caso, si bien el hidrocarbón no tiene propiedades que, a priori, resulten óptimas para ser usado como adsorbente (baja área superficial y baja porosidad), la presencia de algunos grupos funcionales sobre su superficie parece hacerlo adecuado para la adsorción de

## Capítulo I: Introducción general

algunos compuestos orgánicos. De todas formas, este carbón puede ser usado como precursor de carbones activados, mediante activación química o física, con lo cual aumenta su área superficial, mejorando sus propiedades (ver sección I.5.1). Respecto a su uso como mejorador de suelos, se reconocen tres efectos de interés: por un lado, su capacidad de actuar como secuestrador de CO<sub>2</sub>, al fijar el carbono de la biomasa en un material más recalcitrante (es decir, más resistente a la degradación); también se demostró que el hidrocarbón logra aumentar la capacidad de retención de agua de los suelos, así como su capacidad de retención de los nutrientes incorporados a él, lo que resulta en un aumento de la fertilidad de estos suelos [Fang et al., 2018].

### **Agua de proceso**

El líquido resultante de la reacción de CHT, compuesto por el agua agregada inicialmente como medio de reacción, así como el agua producida por la deshidratación de la biomasa, es denominado frecuentemente como *agua de proceso*. Contiene una gran cantidad de sustancias orgánicas e inorgánicas disueltas, cuya naturaleza dependerá del tipo de materia prima utilizada en el proceso, así como de las condiciones de este.

En el caso de la CHT de glucosa, se pueden encontrar grandes cantidades de especies orgánicas como furfural, hidroximetilfurfural (HMF), dihidroxiacetona, y ácidos fórmico y levulínico, muchas de estas generadas como intermediarios de reacción [Baccile et al., 2009; Funke & Ziegler, 2010]. Las dos primeras son, además, productos de relevancia en la síntesis de otros compuestos orgánicos de interés [Rosatella et al., 2011; Tekin et al., 2014].

Al trabajar con biomasa, debido a la mayor complejidad química de la materia prima, la serie de reacciones que tendrán lugar en el medio acuoso será distinta, por lo que se generarán también un mayor rango de moléculas orgánicas que podrán permanecer en la fase acuosa. Asimismo, algunas especies inorgánicas presentes en la biomasa pasarán a disolverse en el agua [Biller & Ross, 2016]. En casos extremos, se llegó a determinar que hasta el 90 % de las especies inorgánicas de la biomasa pasan a la fase acuosa [Reza et al., 2013].

Una buena parte de las publicaciones que estudian la CHT de diferentes materiales, sin embargo, no suele enfocar demasiados esfuerzos en analizar las características del agua

## Capítulo I: Introducción general

de proceso. Entre quienes sí lo hicieron, se puede encontrar una serie de usos para ella: por un lado, algunos autores reportan una mejora en los rendimientos máxicos y energéticos del proceso al recircular el agua del proceso [Kambo et al., 2018; Stemann et al., 2013]. Otros analizaron la posibilidad de utilizarla como sustrato en digestores anaeróbicos, con el fin de mejorar el rendimiento energético y económico de todo el proceso [Titirici et al., 2015].

En cambio, otros autores analizan al agua de proceso como un producto de valor en sí mismo, más allá de utilizarla como fuente de algunos compuestos disueltos en ella. Entre estos destacan algunos que proponen su uso como fertilizante o fuente de nutrientes para distintos cultivos vegetales, aprovechando su alto contenido de sustancias orgánicas que podrían resultar beneficiosas, así como elementos inorgánicos como fósforo, nitrógeno, potasio y otros [Molde et al., 2015; Nurdiawati et al., 2015], lo que la asemejaría a fertilizantes comerciales [Ling & Silberbush, 2002; Van Duivenbooden et al., 1996; Zhao et al., 2010]. Existen incluso empresas que utilizan la CHT a nivel comercial que mencionan usar el agua de proceso que obtienen para realizar la fertirrigación de cultivos de gran escala (ver Tabla 4 más adelante).

No obstante, dada la gran diversidad de materiales que pueden ser tratados con esta técnica de carbonización, que generan productos que también presentan una amplia variabilidad en sus propiedades, no parece viable realizar una extrapolación de estos resultados para otras materias primas u otros tipos de cultivo. Es por esto que resulta conveniente realizar estudios de fitotoxicidad sobre el agua obtenida en un proceso dado, con el fin de determinar su potencial utilización como fuente de agua y nutrientes para especies vegetales. Existen para este fin varias técnicas y normas de común aplicación, incluyendo las aplicadas en este trabajo, por lo que se verán en mayor detalle en la sección II.5.2.

### **Gases**

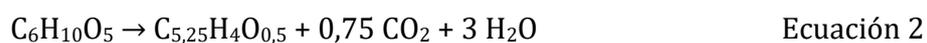
La cantidad de gas producida típicamente durante la CHT de biomasa es muy baja, de entre un 2 y un 5 % de la masa total de productos. Este gas consiste, principalmente, de CO<sub>2</sub>, producto de los procesos de descarboxilación, pero también se pueden encontrar cantidades menores de CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, y trazas de C<sub>m</sub>H<sub>n</sub> [Funke & Ziegler, 2010]. Se puede

encontrar casi tanto CO<sub>2</sub> disuelto en el agua de reacción como lo que se desprende en la fase gaseosa. De todas formas, la información disponible en la literatura sobre la cantidad y composición de los gases formados durante el proceso es escasa, y difiere bastante al comparar distintas fuentes con condiciones de trabajo similares.

Más allá de la poca información disponible, es claro que la cantidad de gas producida durante la CHT es muy inferior a la producida durante la pirólisis lenta, que alcanza valores cercanos al 30 % de masa total [Kan et al., 2016]. Esto hace que la CHT sea una mejor alternativa que la pirólisis al pensar en aplicaciones como el secuestro de carbono, ya que una mayor proporción del carbono presente en la biomasa permanece en el producto sólido luego del proceso, en lugar de ser liberado a la atmósfera.

### **I.3.7 Balance energético en la CHT**

A los efectos de evaluar la reacción de CHT desde el punto de vista energético, existen en la literatura varios métodos. Uno de ellos consiste en utilizar alguna simplificación de la reacción global: por ejemplo, se puede considerar como molécula modelo de la biomasa un monómero de celulosa (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>), con lo que la reacción simplificada pasa a tener la forma que se muestra en la Ecuación 2 [Bergius, 1913]:



A partir de esta reacción se puede determinar un valor de entalpía para la reacción de carbonización de unos -1600 kJ por kilogramo de celulosa. De todas formas, si bien esto nos permite concluir que la reacción global que tiene lugar es exotérmica, no puede ser tomado como un valor de referencia adecuado más que para los más simples cálculos, dada la gran cantidad de simplificaciones que tienen lugar en este modelado: principalmente, el despreciar la existencia de una gran cantidad de subproductos en fase líquida, y el asumir que la biomasa tiene una composición homogénea y fácilmente determinable (e, incluso, que toda la biomasa que se puede utilizar en estos procesos es de origen vegetal y, por lo tanto, con una cantidad importante de celulosa en su composición).

Otra posibilidad reportada en la bibliografía [Ramke et al., 2010] es realizar un balance energético, considerando los poderes caloríficos de la materia prima y el del producto

## Capítulo I: Introducción general

sólido. En este caso, los autores trabajaron con distintos tipos de biomasa, pero estimaron un valor de entalpía de reacción solamente para una de las mezclas probadas, que resultaba ser la más homogénea, compuesta por ensilado de maíz y pulpa de remolacha. Para esta mezcla, el valor del cambio de entalpía del proceso de CHT fue de entre -5700 y -4300 kJ por kilogramo de biomasa. Una vez más, este método tiene sus falencias: principalmente, el despreciar la cantidad de especies orgánicas que permanecen disueltas en el medio de reacción, así como la posibilidad de que se formen cantidades pequeñas de gases combustibles [Yan et al., 2010].

Por último, resta la posibilidad de realizar mediciones de la entalpía de reacción por calorimetría diferencial de barrido (en inglés *differential scanning calorimetry*, o DSC). Si bien algunos trabajos reportan que la reacción podría ser levemente endotérmica [Yan et al., 2010], estos ensayos no resultan demasiado útiles por trabajar por tiempos de reacción cortos, lo que impide un avance completo del proceso de CHT. Un trabajo de 2011, realizado por Funke y Ziegler, logró determinar una entalpía de reacción exotérmica, tanto cuando se trabaja con reactivos puros (glucosa o celulosa), como cuando se trabaja con reactivos complejos, como la madera.

Los valores reportados en este caso fueron de  $-1,06 \pm 0,16$  MJ kg<sup>-1</sup> para glucosa,  $-1,07 \pm 0,11$  MJ kg<sup>-1</sup> para celulosa, y  $-0,76 \pm 0,27$  MJ kg<sup>-1</sup> para madera de álamo. Si bien los autores reconocen que la incertidumbre asociada a estos valores es muy elevada, incluso comparado con la de otros trabajos de calorimetría diferencial, afirman que son resultados más confiables que los obtenidos por otros métodos, razón por la cual se han convertido en una referencia casi inevitable al hablar de CHT [Funke & Ziegler, 2011].

Debido a esto, se puede afirmar que los requerimientos energéticos para la reacción de carbonización hidrotérmica son bajos: en un sistema operando en continuo, y con un buen diseño que aproveche la energía liberada durante la reacción, los costos energéticos pueden ser nulos, o hasta negativos. En cambio, en un sistema operando en modo *batch*, o sin un adecuado diseño de recuperación energética, será inevitable aportar energía, principalmente para el calentamiento inicial del agua, el reactor, y las materias primas.

### **I.3.8 Aplicabilidad de la CHT**

Dadas sus características, esta técnica ha demostrado ser especialmente atractiva para el tratamiento de biomasa muy húmeda de bajo valor. Se pueden encontrar, a nivel académico, estudios en los que se aplica la técnica con materias primas sumamente diversas, tanto de origen vegetal como animal: diferentes tipos de maderas [Hoekman et al., 2011; Nizamuddin et al., 2017] y hierbas [Wnukowski et al., 2015], residuos agrícolas [Mumme et al., 2011; Ramke et al., 2010], residuos agroindustriales [Basso et al., 2015; Fang et al., 2015], residuos municipales domésticos [Berge et al., 2011; Lin et al., 2017; Lu et al., 2012], efluentes municipales domiciliarios [Afolabi et al., 2017; Fakkaew et al., 2018], residuos forestales [Xiao et al., 2012] y residuos industriales orgánicos de alta humedad [Kannan et al., 2017].

Esta gran diversidad en el tipo de materiales utilizados tiene como consecuencia que las propiedades de los productos obtenidos mostrarán también una gran disparidad, tanto en su composición química, como en el poder calorífico de los carbones obtenidos, entre otras. En la Tabla 3 se brinda un breve resumen de los valores que se pueden encontrar en la literatura [Afolabi et al., 2017; Basso et al., 2015; Berge et al., 2011; Hoekman et al., 2018; Mumme et al., 2011; Wnukowski et al., 2015; K. Wu et al., 2017; Xiao et al., 2012].

Sin embargo, el uso de la carbonización hidrotérmica no se limita a ensayos a escala de laboratorio. Como fue mencionado anteriormente, las primeras plantas que aplicaron la CHT a escala industrial comenzaron a operar en 2010, en Alemania y España. Algo más de diez años más tarde, si bien la tecnología es relativamente poco conocida, y si bien la información disponible públicamente es más bien escasa (posiblemente por encontrarse protegida por numerosas patentes), se tiene conocimiento de no menos de una decena de plantas industriales de mediano y gran porte que utilizan el proceso de CHT, ubicadas en Europa y Asia. Se había previsto incluso, para principios de 2023, la inauguración de una planta en la Ciudad de México, aunque este dato no se ha podido confirmar.

En la Tabla 4 se presenta un resumen con información sobre algunas de estas plantas. Como se puede ver en las páginas web de muchas de estas empresas, la mayoría se dedican principalmente a la conversión de diversos residuos, principalmente aquellos sólidos de origen agrícola, así como al tratamiento de aguas servidas.

## Capítulo I: Introducción general

**Tabla 3:** Poder calorífico superior de hidrocarburos.

*Fuentes: Hoekman et al., 2018; Wu et al., 2017, Mumme et al., 2011, Afolabi et al., 2017, Xiao et al., 2012, Castello et al., 2015, Wnukowski et al., 2015, Berge et al., 2011*

Materia prima, tiempo de reacción, temperatura	PCS (MJ kg <sup>-1</sup> )
Madera de haya, 3 h, 210 °C	22,9
Madera de abeto, 1 h, 200 °C	22,0
Madera de abedul, 1 h, 200 °C	21,0
Corteza de eucalipto, 2 h, 220 °C	20,2
Granos de destilería, 2 h, 200 °C	29,7
Cáscara de nuez, 20 h, 190 °C	23,2
Tallos de girasol, 20 h, 230 °C	29,2
Bagazo de caña de azúcar, 0,5 h, 180 °C	18,6
Fibra de coco, 0,5 h, 220 °C	24,7
Hojas de eucalipto, 0,5 h 200 °C	25,3
Rastrojo de maíz, 0,5 h, 216 °C	20,0
Cáscara de arroz, 0,5 h, 217 °C	16,4
Bagazo cervecero, 4 h, 210 °C	28,9
Tallos de maíz, 8 h, 210 °C	22,8
Tallos de tabaco, 2 h, 200 °C	19,1
Estiércol de vaca, 4 h, 200 °C	16,0
Ensilado de maíz, 2 h, 230 °C	30,3
Aguas servidas, 0,5 h, 200 °C	25,2
Residuos de pescados, 1h, 180 °C	24,4
Residuos forestales, 4 h, 250 °C	28,4
Orujo de uva, 3 h, 220 °C	26,1
Pasto elefante, 0,15 h, 220 °C	20,1
Residuos municipales domésticos, 20 h, 250 °C	20,0

Con el paso de los años, algunas de estas empresas se han reconvertido, y en lugar de enfocarse únicamente en el proceso de CHT para la producción de carbón o para el tratamiento de residuos orgánicos con alto contenido de humedad, hoy se dedican a la producción de otros productos químicos de interés en la industria.

## Capítulo I: Introducción general

**Tabla 4:** Plantas industriales que operan con CHT.  
Las capacidades informadas refieren a flujos máxicos de biomasa húmeda.  
*Fuente: Biller & Ross, 2016; e investigación propia.*

Fabricante	Operando desde	Ubicación	Reactor	Condiciones	Capacidad máxima	Sitio web	Comentarios extra
SunCoal	2012	Alemania	Continuo	200 °C; 2 MPa; 6 – 12 h	60 000 t/a	www.suncoal.de	No existe mayor información sobre reactores comerciales en funcionamiento
AVA-CO <sub>2</sub>	2010	Alemania	Batch	230-230 °C; 2,4 MPa; 5 – 10 h	50 000 t/a	www.ava-co2.com	Una de las dos primeras plantas en funcionamiento (junto con Ingelia). Desde circa 2018 renombrada como AVA Biochem, y dedicada principalmente a la producción de 5-HMF
TFC Engineering	2012	Suiza	Continuo	200-230 °C; 2 – 2,5 MPa; 3 – 4 h	10 000 t/a	www.tfc-engineering.li	Aparentemente cesó sus operaciones en 2018
Terra Nova Energy	2010	Alemania, China, Italia, México	Continuo	200 °C; 2 – 3,5 MPa; 4 h	40 000 t/a	www.terranova-energy.com	Plantas de diverso porte: 40 000 t/a en Jining, China; 26 000 t/a en Ciudad de México, México, y plantas modulares de menor porte
Ingelia SL	2010	España, Reino Unido, Bélgica, Italia	Continuo	180-220 °C; 1,7 – 2,4 MPa; 4 – 8 h	7000 t/a	www.ingeliahtc.com	Una de las dos primeras plantas en funcionamiento (junto con AVA-CO <sub>2</sub> ). Utilizan el agua del proceso para “fertirrigar” cultivos de cítricos.
Grenol	2015	Alemania, Suiza	Continuo	250 °C; 3 MPa; 6 h	5000 t/a	www.grenol.org	Plantas modulares
CarboREM	2018	Italia	Continuo	200 °C; 1,5 MPa; 1 h	6000 t/a	www.carborem.com	Plantas modulares



## **I.4. Parámetros característicos de la biomasa y otros combustibles**

A la hora de analizar una biomasa o un sólido carbonoso como posible fuente de energía, existen una serie de parámetros que resultan clave para determinar la viabilidad de su uso en diferentes aplicaciones, y que pueden limitar su uso en algunos casos, o que permitan concluir sobre la necesidad de realizar adaptaciones en algún punto del proceso para lidiar con potenciales problemas. Se describirán a continuación algunos de los parámetros más relevantes (contenido de humedad y cenizas, poder calorífico, y composición elemental), así como los métodos usuales para su determinación.

### **I.4.1 Contenido de humedad**

Se define como contenido de humedad a la cantidad de agua presente en el material, expresada habitualmente como el porcentaje de la masa de agua respecto a la masa total del material, lo que se conoce como base húmeda. Al tratarse de biomasa, este contenido puede variar enormemente, desde valores cercanos al 10 % para materiales más secos, como la paja o maderas estacionadas, hasta valores de 90-95 %, para biomasa de origen acuático (algas o camalotes, por ejemplo).

El agua puede estar presente de distintas formas en la biomasa: se habla de agua enlazada químicamente cuando las moléculas de agua están adsorbidas sobre las moléculas de celulosa o hemicelulosa, formando enlaces de hidrógeno con los grupos hidroxilo presentes en dichas moléculas. En cambio, se habla de agua no enlazada a aquella que se encuentra en forma líquida, ocupando poros o huecos presentes en la biomasa.

El contenido de humedad es un factor crítico al evaluar la viabilidad del uso de una biomasa como combustible. Por un lado, genera problemas logísticos, al aumentar el peso del combustible a ser transportado, sin generar un beneficio energético, y al hacer que el combustible sea más proclive a ser descompuesto por microorganismos, lo que genera un perjuicio económico. Además, disminuye el poder calorífico del material, dado que parte de la energía liberada durante su combustión será utilizada en evaporar el agua presente en él, perdiéndose (ver sección I.4.3) [Sánchez et al., 2018]. Por último, un contenido de humedad demasiado elevado tiene otras desventajas: puede afectar el

## Capítulo I: Introducción general

proceso de combustión en calderas, lo que puede resultar en una combustión incompleta del material o generar otros problemas operativos [Gebgeegziabher et al., 2013], y dificulta la molienda del material, pretratamiento indispensable en algunos tipos de caldera [Caillat & Vakkilainen, 2013].

Los métodos de determinación del contenido de humedad involucran la determinación de la masa del material húmedo, la remoción de la humedad por calentamiento, y la determinación del peso seco, calculándose luego la diferencia entre ambos pesos (ver, por ejemplo, la norma europea ISO 18134-1:2015) [International Organization for Standardization, 2015a].

### **I.4.2 Contenido y propiedades de cenizas**

Las cenizas son el residuo, de naturaleza inorgánica, que queda luego de realizar la combustión de la biomasa. Materiales como la madera suelen presentar porcentajes bajos de cenizas (menores al 2 %), mientras que otros materiales, como residuos agrícolas, paja, o diversos tipos de hierbas, pueden alcanzar valores de alrededor del 20 % [Caillat & Vakkilainen, 2013; Yang & Kumar, 2018]. En el caso de los carbones, suele ubicarse en el entorno del 10 %.

Un contenido de cenizas elevado en el combustible puede ocasionar problemas operativos de diversa índole en las calderas industriales: generando emisión de partículas en los vapores, así como provocando escoriación o corrosión en el interior de las calderas [Oberberger et al., 1997].

Un parámetro utilizado para evaluar el grado de fusión o sinterizado que una muestra de cenizas podría tener en una aplicación industrial (lo que podría generar incrustaciones en estos equipos), es el rango de temperaturas de fusión de la ceniza: ya que esta está compuesta principalmente por una mezcla de óxidos de calcio, sílice, aluminio, magnesio, potasio, manganeso, sodio, fósforo, y otros minerales, su temperatura de fusión no será un valor único, sino que habrá un rango en el que esta sufra el proceso de fusión. Los ensayos que determinan este rango, denominados ensayos de fusibilidad de cenizas, reportan una serie de temperaturas en las que se observan cambios físicos en una muestra de cenizas con una forma determinada, hasta temperaturas de unos 1500 °C. Definiciones más precisas de estas temperaturas se

## Capítulo I: Introducción general

pueden encontrar en las normas correspondientes (por ejemplo, la norma estadounidense ASTM D1857-04 [American Society for Testing and Materials, 2010]), y serán explicadas en más detalle en la sección II.5.3 de este trabajo.

Al igual que para la determinación de la humedad, los métodos analíticos de determinación de cenizas se basan en el calentamiento del combustible hasta temperaturas elevadas, obteniéndose el contenido de cenizas por diferencia respecto a la masa inicial. Según la norma empleada, se puede trabajar a temperaturas de entre 550 y 815 °C: la temperatura más baja es utilizada para determinación del contenido de cenizas en biomasa, mientras que la temperatura superior es utilizada para mismos fines en combustibles sólidos minerales. La diferencia en la temperatura de trabajo (y en los resultados obtenidos) se explica por la descomposición de los carbonatos presentes en la biomasa, los que pasan a formar CO<sub>2</sub> (ver, como ejemplo, las normas ISO 18122:2015, para la determinación en biocombustibles sólidos y la ISO 1171:2010, para la determinación en combustibles minerales sólidos) [International Organization for Standardization, 2010, 2016].

### **I.4.3 Poder calorífico**

El poder calorífico representa la cantidad de energía liberada durante la combustión completa de un combustible, expresada por unidad de masa o volumen [FAO, 2004]. Se puede informar de dos maneras, denominadas poder calorífico superior (PCS) y poder calorífico inferior (PCI). El PCS incluye el calor latente contenido en el vapor de agua generado durante la combustión (a partir del hidrógeno contenido en las moléculas que forman al combustible, así como producto de la evaporación de su humedad), el cual suele perderse junto a los gases generados. El PCI se obtiene por diferencia entre el PCS y el valor de la entalpía de vaporización del agua formada en la reacción. Estos valores pueden diferir en cerca de un 10 %, por lo que resulta importante tener en cuenta a cuál de ellos se hace referencia al analizar datos tabulados: las publicaciones oficiales estadounidenses suelen preferir el PCS, mientras que las europeas hacen uso del PCI [U.S. Department of Energy, 2011].

El PCS se determina en el laboratorio mediante el uso de una bomba calorimétrica, en la que se procede a realizar la combustión completa de un combustible, en presencia de un exceso de oxígeno, y midiendo el cambio de temperatura durante este proceso. La

norma europea que describe en detalle la técnica es la norma ISO 18125:2017 [International Organization for Standardization, 2017].

### **I.4.4 Composición elemental**

El análisis de la biomasa y otros combustibles sólidos se complementa con el análisis elemental. En este, se determinan por combustión las proporciones másicas de sus principales elementos constituyentes: C, H, N y S, determinándose por último el contenido de O por diferencia, luego de restar el contenido de cenizas.

Los contenidos de C, H y O resultan relevantes, porque la capacidad calorífica del material está relacionada estrechamente con las proporciones de estos elementos. Además, permiten conocer el grado de carbonización de una muestra carbonosa, mediante el uso de los denominados *diagramas de van Krevelen* (ver siguiente sección).

El contenido de N y S, en tanto, resulta de relevancia, ya que la cantidad de estos elementos presentes en un combustible está estrechamente relacionada con la cantidad de  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_x$  que serán producidos durante la combustión. Numerosas directivas internacionales regulan las cantidades máximas de estos compuestos que pueden ser liberados al ambiente durante un proceso, dados los efectos nocivos sobre la salud que provoca la presencia de estos compuestos en la atmósfera. La emisión en la atmósfera de óxidos de azufre (genéricamente denominados  $\text{SO}_x$ ) resulta principalmente de fuentes antropogénicas, es decir, la combustión de sustancias con azufre en su estructura química. Se ha probado ya sus efectos nocivos en la salud humana (agravamiento de enfermedades cardiovasculares y pulmonares crónicas), en especies vegetales (lo que lleva a daño foliar y a rendimientos menores en cultivos), así como daños en construcciones. Algo similar ocurre con los óxidos de nitrógeno (denominados  $\text{NO}_x$ ), en donde los efectos más perjudiciales también son provocados por acciones humanas, y abarcan desde efectos respiratorios, irritación de las mucosas, náusea, o incluso, en caso de concentraciones altas, espasmos, acumulación de fluidos en el tracto respiratorio, y la muerte [Jyethi, 2016].

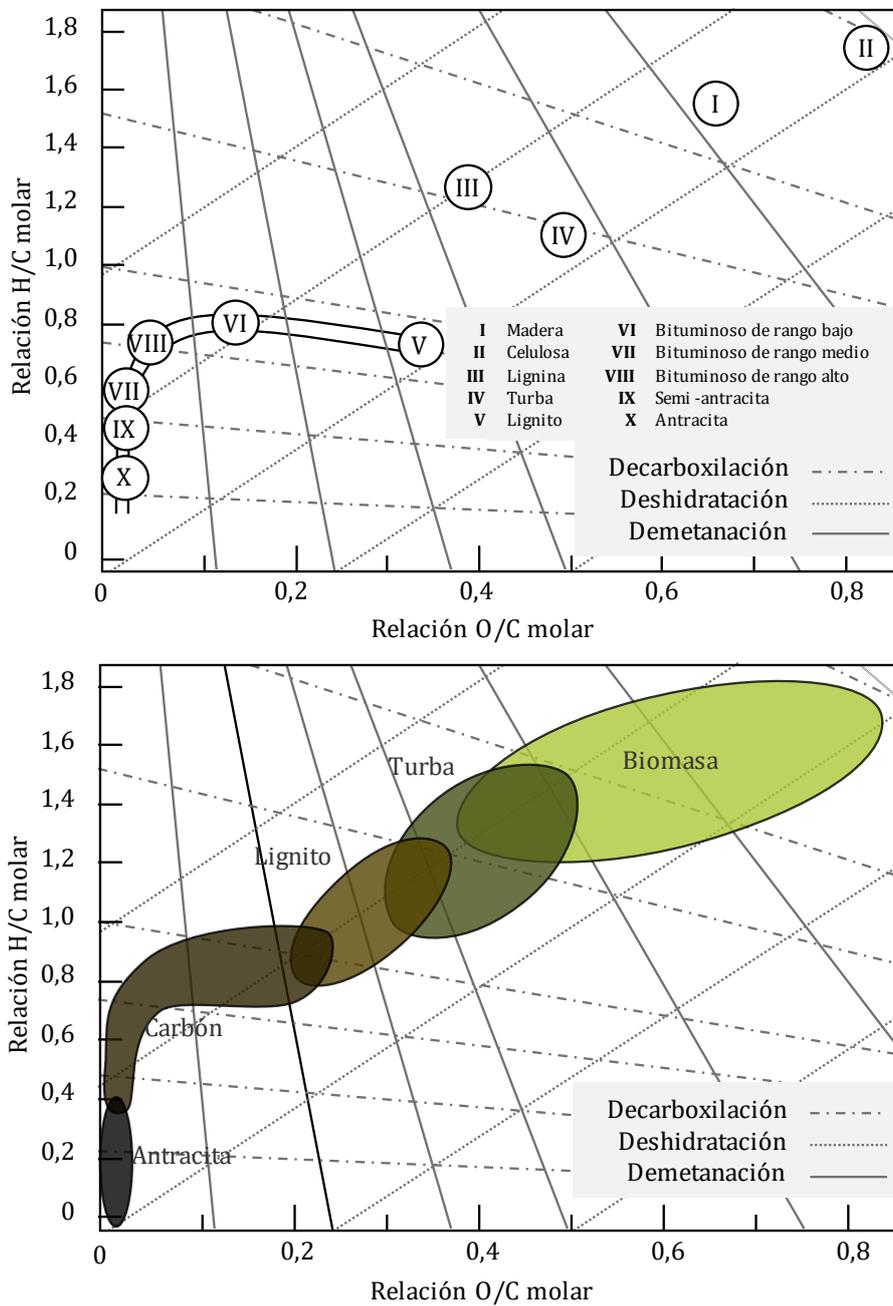
Los métodos empleados para realizar el análisis elemental de biomasa o combustibles sólidos suelen estar basados en normas internacionales, como la norma europea ISO 16948:2015 [International Organization for Standardization, 2015b].

### **Diagramas de van Krevelen**

Estos diagramas reciben su nombre en honor al ingeniero químico holandés Dirk Willem van Krevelen, quien los desarrolló por primera vez hacia 1950 para caracterizar la fuente y la madurez de la materia orgánica sedimentaria (ver Figura 14) [Burnham, 2018]. Con el correr de los años se han desarrollado una serie de diagramas basados en el original, con aplicaciones en diferentes ramas, principalmente la industria petroquímica, pero han llegado a ser utilizados hasta en el estudio de bebidas alcohólicas [Kew et al., 2017].

En ellos se grafica la relación molar H/C en función de la relación molar O/C para los diferentes materiales, obtenidos de un análisis elemental. Es posible observar como la transformación de diversos tipos de biomasa en carbones de diferentes grados de madurez sigue una trayectoria bastante clara: inicialmente, el proceso predominante es la eliminación de moléculas de agua y CO<sub>2</sub>, lo que permite obtener turba, lignito o carbón bituminoso, según el tiempo transcurrido. La etapa final de la maduración, que permite luego de millones de años obtener antracita, involucra la eliminación de hidrocarburos [Burnham, 2018; Wagner, 2021].

Los diagramas de van Krevelen suelen utilizarse para analizar los diferentes procesos termoquímicos de transformación de la biomasa. Para ello, se ubican los puntos correspondientes a la biomasa de partida y a los productos finales (incluyendo etapas intermedias, si se contara con dicha información). Se suele observar que la trayectoria que describe la transformación en procesos a nivel de laboratorio de la biomasa es algo más directa que en el proceso natural, debido a la diferencia entre las reacciones involucradas en ambos tipos de procesos.



**Figura 14:** Diagramas de van Krevelen.

Arriba: adaptación de los primeros diagramas publicados hacia 1950, según Burnham, 2018.  
 Abajo: versión más frecuentemente encontrada en la actualidad, en trabajos de la temática.

## **I.5. Aplicaciones**

Las posibles aplicaciones para el carbón producido por carbonización hidrotérmica son similares a las aplicaciones potenciales de los carbones vegetales producidos por pirólisis. De igual manera, su calidad en cada uno de estos usos dependerá fuertemente de las condiciones de producción, así como de la materia prima empleada. Se pueden dividir, a grandes rasgos, en aplicaciones energéticas, producción de nanomateriales y aplicaciones medioambientales.

Dentro del primer grupo, la más sencilla es la combustión directa del carbón. Esto tiene algunas ventajas respecto a la combustión de la biomasa: aumenta la densidad energética del material, lo que ayuda a disminuir los costos de transporte y almacenamiento; convierte a un material con alta susceptibilidad al ataque microbiano en un material más estable, lo que también contribuye a la disminución de los costos de almacenamiento; y genera un sólido que tiene un mejor comportamiento al ser quemado, lo que aumenta la eficiencia de las calderas en las que puede ser empleado, y disminuye la emisión de especies nocivas a la atmósfera.

Otra potencial área de aplicación dentro de este primer grupo (pero fuera del alcance de este trabajo) es en el almacenamiento de energía, especialmente al ser usado en la elaboración de ánodos de celdas de combustible, en donde logra, en algunos casos, rendimientos superiores a los alcanzados al usar carbones naturales, debido a la naturaleza química más heterogénea de los hidrocarbones [Libra et al., 2011].

El segundo grupo de aplicaciones (la producción de nanomateriales) fue, de hecho, el que propició el renacimiento del estudio de la técnica de CHT a comienzos del siglo XXI. Rápidamente se reconocieron sus ventajas respecto a otros métodos de preparación de nanomateriales: principalmente, la posibilidad de usar materia prima de bajo costo, unas condiciones de reacción comparativamente suaves, y la posibilidad de adaptar la técnica para la producción de un gran número de materiales de carbón con distintas morfologías, o incluso con el agregado de otras sustancias a su estructura (habitualmente, metales nobles), con poca dificultad y bajo costo [Hu et al., 2008; Makowski et al., 2008].

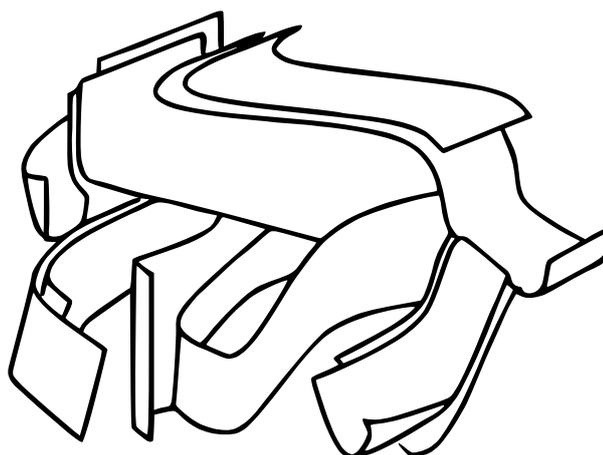
Por último, dentro de las aplicaciones con fines medioambientales, también se encuentra una vasta gama de posibilidades. Una de las opciones manejadas es la de utilizar el carbón para secuestrar dióxido de carbono atmosférico: esto es, el  $\text{CO}_2$  fijado por las plantas en sus diferentes moléculas, se incluye en un material carbonoso con mayor vida útil, lo que puede evitar su liberación a la atmósfera, especialmente si este carbón es enterrado en los denominados *sumideros de carbono*. Se ha probado, incluso, que este carbón enterrado presenta otras ventajas, al aumentar la retención de nutrientes y otros químicos en el suelo, para poder ser utilizado luego por plantas, lo que mejora la fertilidad de los suelos y mejora la calidad de las aguas subterráneas [Yu et al., 2017].

Otra posibilidad es utilizarlo para la adsorción de distintos contaminantes, como iones de metales pesados, pesticidas o residuos de fármacos. En este sentido, la presencia de algunos grupos funcionales en la superficie de los hidrocarbones puede resultar de ayuda para lograr un desempeño adecuado, pero por lo general este desempeño se puede maximizar, al igual que como ocurre con los carbones vegetales, sometiendo a estos materiales a un proceso de activación [Q. Wang et al., 2001].

### 1.5.1 Carbón activado

#### Definición y estructura

Se denomina carbón activado a un grupo de materiales porosos de carbono, producidos a partir de materiales carbonosos o que poseen un porcentaje importante de carbono en su estructura. Prácticamente todos los materiales de carbono presentan porosidad, ya que se trata de materiales policristalinos, pero lo que diferencia



**Figura 15:** Representación esquemática del carbón activado.

*Adaptado de Patel, 2018; a su vez basado en Oberlin & Villey, 1980.*

al carbón activado de otros carbones es el número muy superior de poros en su estructura [Inagaki & Tascón, 2006]. Si bien se conoce su uso desde hace más de 3000 años (existen menciones al uso de carbones vegetales para purificar aguas que datan de

## Capítulo I: Introducción general

alrededor de 1550 A.C.), su producción en masa lleva poco más de dos siglos, utilizado, entre otras cosas, en la producción de azúcar refinada (como agente decolorante), en diversos filtros de uso urbano e industrial (en sistemas de alcantarillado e industrias químicas), y luego para la producción de filtros para máscaras antigás durante la primera Guerra Mundial [González-García, 2018; Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006]. En la actualidad, la utilización de este material es clave para el adecuado funcionamiento de muchas industrias, no solo como parte del proceso de producción en sí (como en el caso de la refinación de azúcar), sino para cumplir con una serie de requisitos ambientales, como purificación de efluentes líquidos y gaseosos, recuperación de químicos valiosos, o para almacenamiento de energía. Para poder cubrir la alta producción de carbón activado en la actualidad, estimada en más de 300 000 toneladas anuales, se utiliza un gran número de precursores lignocelulósicos, principalmente madera y cáscara de coco, pero también otros residuos agrícolas (cáscaras de maní, pistacho y castañas, mazorcas de maíz, corcho, etc.) [Mourão et al., 2011].

Sin importar su origen, el carbón activado presenta una estructura basada en la del grafito, aunque con grandes deformaciones que son las que conducen a la formación de poros de diferentes tamaños. Algunos modelos usados para describir esta estructura a nivel molecular lo comparan con láminas y tiras de carbono aromático que se entrelazan entre sí de forma desordenada, como si fueran hojas de papel arrugado mezcladas con virutas de madera [Oberlin et al., 1980; Patel, 2018], lo que lleva a representaciones gráficas como la observada en la Figura 15. Esta estructura tiene su origen en el proceso de formación del carbón activado: en primer lugar, durante la pirólisis del precursor, se eliminan heteroátomos de la biomasa (oxígeno, nitrógeno e hidrógeno) formando productos volátiles, mientras que el carbono permanece formando pilas de láminas aromáticas enlazadas entre sí de forma aleatoria. Entre estas láminas pueden quedar alquitranes y átomos de carbono desorganizados, que bloquean el espacio entre ellas. Luego, durante la activación del carbón, estas partículas ubicadas en el espacio interlaminar comienzan a reaccionar, con lo cual se comienza a desarrollar la porosidad característica del carbón activado.

La cantidad y tamaño de los poros presentes son los que permiten o impiden su uso en determinadas aplicaciones. Por este motivo, la IUPAC recomienda una clasificación de estos según su tamaño: aquellos menores a 2 nm de diámetro son llamados microporos,

## Capítulo I: Introducción general

los que tienen un diámetro de entre 2 y 50 nm son denominados mesoporos, y los mayores a 50 nm de diámetro se llaman macroporos [IUPAC, 2014]. La estructura y el tamaño de los poros en un carbón activado cualquiera es función del material de partida, las condiciones de activación, y el grado de activación alcanzado durante su producción. Por ejemplo, los carbones activados obtenidos a partir de carbón mineral suelen presentar microporosidad más homogénea que aquellos obtenidos de carbón vegetal. De todas formas, se observa que estos poros tienen, generalmente, forma de hendidura, sea cual sea el material de partida [Stoeckli, 1990].

A su vez, la presencia de grupos funcionales (como carbonilo, carboxilo, fenol, lactona y quinona) en la superficie del carbón es la responsable de sus propiedades como adsorbente químico. El tipo de especies presentes, su cantidad, y su distribución dependerán tanto del precursor utilizado como de las características del proceso de activación utilizado [Heidarinejad et al., 2020].

### **Activación física y activación química**

Existen dos métodos de preparación de carbón activado, llamados activación física (o térmica) y activación química (también denominada oxidación húmeda). La activación física involucra dos grandes etapas: una pirólisis o carbonización del precursor, seguida de una gasificación controlada del carbón resultante, mediante el pasaje de vapor, dióxido de carbono, aire, o mezclas de estos gases, a temperaturas en el entorno de los 800 a 1000 °C [Rodríguez-Reinoso & Molina-Sabio, 1992]. En esta etapa se elimina el material desorganizado, con lo que se generan los primeros poros, que a su vez exponen al resto del material al agente activante, lo que permite la formación de más porosidad. La reacción química que tiene lugar en este proceso, de forma simplificada, puede escribirse como [Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006]:



En la activación química, la degradación del precursor es realizada por un tratamiento con una solución concentrada de agentes deshidratantes, como el ácido fosfórico o cloruro de zinc, llevando luego el precursor impregnado a un tratamiento térmico a temperaturas más bajas que en la activación física (entre 400 y 900 °C, típicamente). Posteriormente, tras repetidos lavados de la mezcla obtenida, se obtiene el carbón

## Capítulo I: Introducción general

activado. Luego de este lavado, además, se pueden recuperar estas sustancias activadoras, lo que a menudo implica procesos complejos y costosos [Q. F. Wu & Zhang, 2012]. A diferencia de lo que ocurre en la activación física, aquí los procesos de carbonización y activación del precursor son simultáneos.

El proceso de activación química suele tener un costo inferior (debido a que requiere menores temperaturas y tiempos de reacción), rendimientos superiores [Rambabu et al., 2015], y logrando además carbones con mayor porosidad que los obtenidos en la activación física [Heidarinejad et al., 2020]. Sin embargo, presenta como desventaja el hecho de requerir una etapa final de lavado, que, además de demandar tiempo, genera efluentes muy contaminantes, que requerirían un tratamiento secundario para su disposición final [B. Wang et al., 2016].

### **Caracterización de carbones activados**

Existe una serie de ensayos que pueden brindar información relevante respecto a la utilidad de los carbones activados. Como se ha mencionado, la presencia de grupos funcionales sobre la superficie de estos materiales puede condicionar su uso como adsorbente. En este sentido, técnicas como la espectroscopía infrarroja (FTIR), espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa (DRIFTS, por sus siglas en inglés: *diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy*), o la descomposición térmica programada (DTP), pueden resultar útiles con estos fines.

Una de las técnicas más relevantes es la denominada caracterización textural del adsorbente. En estos, se determina la cantidad adsorbida de un determinado gas sobre la superficie del material previamente desgaseado, en función de la presión, obteniéndose curvas denominadas isotermas de adsorción-desorción. Con estos datos y la aplicación de modelos se pueden obtener indicadores que permiten evaluar la porosidad del material analizado. Uno de los modelos más utilizados es el modelo BET (así denominado en honor a sus desarrolladores, Brunauer, Emmett y Teller [Brunauer et al., 1938]), el cual permite obtener el área superficial específica del material (simbolizada como  $SSA$ , por sus siglas en inglés,  $S_{BET}$ , o  $a_s$  (BET)) [Naderi, 2015; Thommes et al., 2015]. A pesar de los cuestionamientos a este modelo, sigue siendo un

## Capítulo I: Introducción general

parámetro utilizado en la bibliografía para comparar materiales adsorbentes entre sí [Rouquerol et al., 2007].

Los ensayos para la obtención del área superficial específica de los adsorbentes se suelen realizar empleando nitrógeno a 77 K, su temperatura de ebullición normal.

Es también habitual estudiar a estos materiales mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés, *scanning electron microscopy*), o de transmisión (TEM, del inglés: *transmission electron microscopy*), con los que se puede apreciar visualmente su porosidad.

Por último, es necesario evaluar el desempeño del adsorbente en alguna aplicación objetivo. Para esto, dos ensayos son relevantes: uno de ellos, la determinación de la cinética de adsorción, permite determinar la velocidad con la que una cierta sustancia es retenida en el material, ajustando datos experimentales a diversos modelos [Qiu et al., 2009; J. Wang & Guo, 2020], mientras que el segundo, la determinación de la isoterma de adsorción, permite determinar la cantidad de ese material que puede ser adsorbido en condiciones controladas (de forma análoga a como se obtienen las isotermas de nitrógeno, utilizadas para la determinación del área superficial) [Mozaffari Majd et al., 2022].

A partir de los datos de estos ensayos, se pueden obtener conclusiones para usos específicos. Un ejemplo de esto es el análisis de su viabilidad como tamiz molecular; es decir, la capacidad del carbón activado para separar mezclas gaseosas, a partir de la diferencia de selectividad de la adsorción de ciertos gases en la superficie del carbón.

## **I.6. Objetivos del trabajo**

### **I.6.1 Objetivo general**

Este trabajo tiene, como objetivo general, realizar un estudio del proceso de carbonización hidrotérmica aplicado a plantas de *Eichhornia crassipes*, tanto a escala de laboratorio como a escala piloto. En este sentido, se pretende evaluar tanto la materia prima como los diferentes productos principales obtenidos: la fase sólida (de aquí en más denominado hidrocarbón) y la fase acuosa.

Asimismo, se analizarán algunas posibles aplicaciones para estos productos. En el caso del sólido, estudiando su viabilidad como un combustible sólido renovable, y como precursor para la obtención de carbón activado. En el caso del líquido, se analizarán sus propiedades químicas, y se analizará la viabilidad de utilizarlo como nutriente para el crecimiento de plantas.

### **I.6.2 Objetivos específicos**

Se buscará dar respuestas a las siguientes preguntas:

¿Qué características tienen, desde el punto de vista químico, los productos sólidos y líquidos de la carbonización hidrotérmica de plantas de jacinto de agua (*Eichhornia crassipes*)?

¿Cómo influyen algunos de los principales parámetros del proceso (tiempo de reacción, temperatura, pH y tipo de ácido utilizado) en las propiedades de estos productos?

¿Es posible realizar una correlación entre resultados a escala de laboratorio con resultados obtenidos en pruebas a escala piloto?

En el caso del hidrocarbón: ¿tendría propiedades que lo hicieran adecuado para su uso como un combustible sólido? ¿Cómo se comparan sus propiedades con las de otros combustibles?

## Capítulo I: Introducción general

También para el caso del hidrocarbón: ¿es posible convertirlo mediante procesos químicos en un producto de mayor valor agregado (como es el caso del carbón activado), con propiedades de interés para aplicaciones prácticas?

Para el producto líquido: ¿qué especies químicas pueden encontrarse en él? ¿Es factible su utilización como nutriente para el crecimiento de especies vegetales de valor económico?

En caso de pretender realizar la conversión de jacinto de agua en hidrocarbón de forma industrial: ¿qué cantidad podría ser procesada? ¿Es esto suficiente para operar una planta industrial?

En caso de realizar la carbonización hidrotérmica en nuestro país, ¿qué biomasa podría ser utilizada? ¿Qué cantidad de hidrocarbón sería posible obtener? ¿Qué cantidad de materia prima podría ser procesada? ¿Es esto suficiente para operar una planta industrial?



—  
Capítulo II.  
—

**MATERIALES Y  
MÉTODOS**



## II.1. Materia prima

### II.1.1 Recolección y acondicionamiento

La materia prima para todos los ensayos (las plantas de jacinto de agua) fue obtenida en las costas del lago Inle de Myanmar. Este es un lago de agua dulce, ubicado en las montañas del Estado Shan, unos 30 kilómetros al suroeste de Taunggyi, la capital de esta región ubicada al este del país (ver Figura 16). Tiene una superficie de alrededor de 12 000 hectáreas, lo que lo convierte en el segundo lago más grande del país, y se encuentra a casi 900 metros sobre el nivel del mar. Como ya fue mencionado en la sección I.2.1, alrededor del 25 % de la superficie del lago se encuentra cubierta de plantas de jacinto de agua, lo que provoca diversos efectos nocivos en la salud de este cuerpo de agua y en muchas de las actividades económicas que tienen lugar sobre él. Se estima que estas plantas podrían producir unas 18 000 toneladas de materia seca por año [Mund et al., 2014; Su & Jassby, 2000].



**Figura 16:** Ubicación, dentro de Myanmar, de los lugares donde se realizaron tareas. En azul, lago Inle, de donde se recolectó la materia prima. En rojo, Taunggyi y Yezin, donde se realizó su secado.

*Crédito: Adaptado de Uwe Dederig (Wikimedia Commons)*

## Capítulo II: Materiales y métodos

Dados los requerimientos de este trabajo, se recogieron varios cientos de kilogramos de camalotes en dos oportunidades: la primera en febrero de 2016, y la segunda en marzo de 2017. Esto fue realizado en el marco de un proyecto de investigación conjunto entre la Universidad para el Desarrollo Sostenible de Eberswalde, Alemania, y el Instituto de Investigación Forestal de Myanmar, que se encuentra en la localidad de Yezin.

Esta biomasa tenía, como era de esperar, un contenido de humedad sumamente alto, estimado unas horas después de su recolección en un 95 % en base húmeda. Esto habría encarecido innecesariamente los costos de transporte, habría contribuido a una rápida descomposición del material, y habría sido contraproducente para el buen desarrollo de la carbonización, por no permitir una concentración de sustancias orgánicas suficiente en el medio de reacción, según ensayos realizados con anterioridad. Debido a esto, fue sometida a un proceso de secado al sol en dos etapas, por un total de cinco días, aprovechando las altas temperaturas y baja humedad atmosférica de la estación seca en Myanmar (ver Figura 17), para reducir casi totalmente su contenido de humedad, hasta valores menores al 5 %. La primera etapa, desarrollada durante las primeras 48 horas, tuvo lugar en la ciudad de Taunggyi, a 1400 metros sobre el nivel del mar, y con temperaturas de entre 10 y 20 °C. Las últimas 72 horas de secado tuvieron lugar en las instalaciones del Instituto de Investigación Forestal de Myanmar, en la ciudad de Yezin (a unos 30 km de la capital del país, Naipyidó), donde las temperaturas en esa época del año rondan entre los 20 y 35 °C.



**Figura 17:** Proceso de secado de los camalotes.  
Izquierda: apenas extraídos del lago. Derecha: luego de un secado al sol de cinco días.  
Trabajo propio.

## Capítulo II: Materiales y métodos

Luego de constatar que el contenido de humedad había alcanzado el valor objetivo, la biomasa fue embalada en cajas de cartón y enviada a Alemania, donde fue cortada en piezas de tamaño uniforme (alrededor de 1 cm de largo) mediante una picadora de madera, y almacenada en bolsas cerradas herméticamente para realizar los diferentes ensayos.

Previo a los ensayos a escala de laboratorio, debido a las relativamente bajas cantidades de biomasa utilizadas en cada ensayo, y para asegurar una mayor homogeneidad de la materia prima en estos, se redujo más el tamaño de cada pieza de biomasa cortándolas con unas tijeras domésticas. En el ensayo a escala piloto, dadas las mayores dimensiones de los equipos utilizados, y la cantidad mayor de biomasa utilizada en él, se mantuvieron las piezas con las dimensiones obtenidas en la picadora de madera.

Un diagrama de flujo que muestra las etapas realizadas luego del secado de los camalotes se muestra en la Figura 18. En las siguientes secciones de este capítulo se darán detalles de los procesos involucrados.

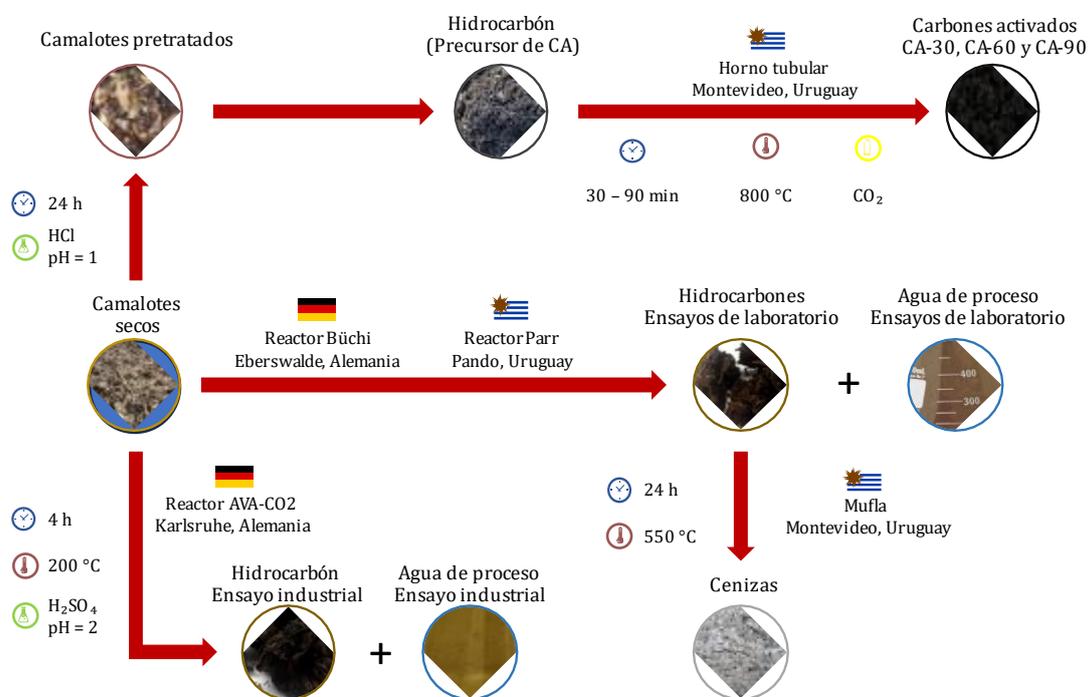


Figura 18: Diagrama de flujo de los procesos realizados luego del secado de los camalotes.

## II.2. Tratamiento hidrotérmico

El tratamiento hidrotérmico de la biomasa seca se realizó en dos condiciones diferentes: se realizó un ensayo a escala piloto, en condiciones de trabajo estándar en la industria, que se usó como referencia para tener un punto de comparación con los ensayos a pequeña escala; y también se realizó una serie de ensayos a escala de laboratorio, con diferentes condiciones de trabajo, de donde se obtuvieron muestras de carbón y de agua de proceso para la realización de los diferentes ensayos de aplicación. A continuación, se dan detalles más completos sobre los ensayos realizados, y cómo difieren entre sí.

### II.2.1 Ensayo a escala piloto

De forma de tener un mejor panorama de la escalabilidad de la técnica de carbonización hidrotérmica aplicada a los camalotes, se realizó un ensayo a escala piloto en condiciones estándar a nivel industrial para el tipo de reactor utilizado en el ensayo (esto es, temperatura, tiempo de reacción y pH). Originalmente, se planificó el ensayo para alcanzar un valor de pH igual a 1, que es el usual en ensayos industriales de este tipo, dado que prácticamente garantizan un nivel de carbonización óptimo en un tiempo de reacción aceptable. Al momento de realizar el ensayo, en cambio, fueron agregados 100 mL de ácido sulfúrico concentrado al medio de reacción, al cual se le agregaron cerca de 100 L de agua, con lo que el pH durante la reacción fue de 2. Estas condiciones (la planificada, y la efectivamente realizada) fueron luego las utilizadas en los ensayos en laboratorio con ácido sulfúrico, como se detallará más adelante.

Este ensayo se llevó a cabo en las instalaciones de la empresa AVA-CO<sub>2</sub>, ubicada en la ciudad de Karlsruhe, Alemania. Esta empresa contaba, al momento de realizar el ensayo, con dos reactores para el trabajo en procesos hidrotérmicos, ambos para una operación en modo *batch* (operación en discontinuo o por lotes): uno de escala piloto, de 200 L de capacidad, y con capacidad de procesar hasta unos 30 kg de biomasa seca por *batch*, y otro de escala mayor, con capacidad de procesar hasta 6000 kg de biomasa por *batch* (ver Figura 19). Para el ensayo se utilizó el reactor a escala piloto.



**Figura 19:** Reactores de la planta de AVA-CO<sub>2</sub>, Alemania.  
Izquierda: reactor a escala piloto. Derecha: reactor a escala industrial.  
*Crédito: Tobias Cremer (izq.), trabajo propio (der.).*

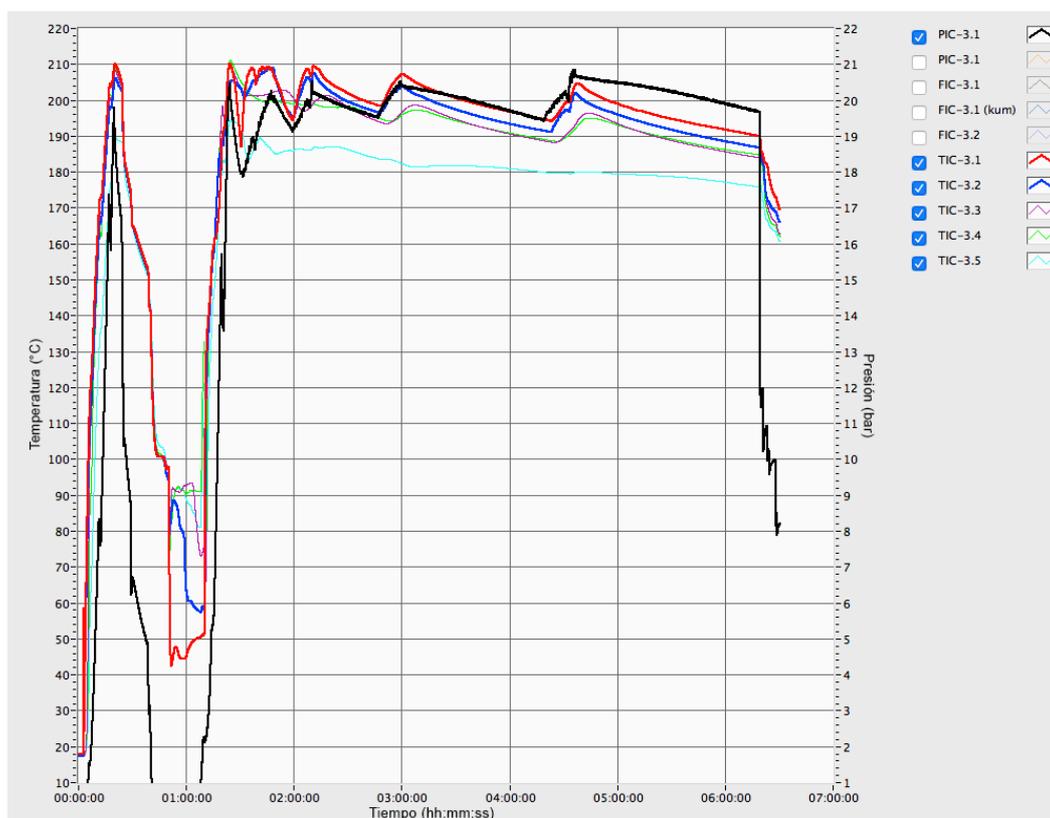
En este caso, se trabajó con 25,5 kg de camalotes deshidratados, con una humedad de alrededor de 10 % al momento de realizar los ensayos. Las plantas fueron trituradas, como fue descrito en la sección anterior. Previo a la visita a la planta industrial se habían realizado en el laboratorio ensayos de humectación de las plantas, para descartar la necesidad de dejar macerando a las plantas en un medio acuoso previo a la realización del ensayo (operación realizada con frecuencia en ensayos industriales, con el fin de aumentar el contenido de humedad en el interior de las partículas de materia prima). Esto se logró remojando la biomasa, previamente pesada, en agua por unos minutos, verificando luego que el contenido de humedad aumentara hasta valores adecuados para el tratamiento hidrotérmico (no menos del 75 %), mediante la determinación del peso de las plantas rehidratadas, por secado en estufa por 24 horas, tras las cuales se determinó nuevamente su masa. Se observó que las plantas alcanzaban un contenido de humedad del 85 % en menos de cinco minutos, con lo que el ensayo pudo ser considerado como exitoso. En caso contrario, habría sido necesario remojar la biomasa por un tiempo superior antes de ser alimentadas al reactor.

Para la realización del ensayo, se comenzó con un precalentamiento del reactor, hasta una temperatura de 210 °C, mediante la utilización de vapor. Luego, se agregaron los camalotes, además de 177 L de agua (alrededor de 100 kg agregados inicialmente junto a las plantas, y el resto agregado en forma de vapor para calentar el reactor), y ácido sulfúrico suficiente para alcanzar un pH igual a 2. El reactor fue luego cerrado y calentado con el agregado de vapor, manteniéndose a una temperatura en el entorno de 200 °C por cuatro horas. Se registró, durante todo el ensayo, la presión interna del

## Capítulo II: Materiales y métodos

reactor, así como la temperatura en cinco puntos distintos del reactor. El gráfico obtenido con estas lecturas se muestra en la Figura 20.

Si bien el reactor contaba con una bomba para recircular su contenido, de modo de mejorar la homogeneidad de la temperatura y contenido del reactor, esta no se pudo utilizar durante el ensayo, ya que resultaba bloqueada por las fibras de la biomasa utilizada.



**Figura 20:** Gráfico de temperatura y tiempo para la corrida a escala piloto.  
PIC-3.1: lectura de presión. TIC-3.x: lectura de temperatura.

*Crédito: AVA-CO2.*

Pasado el tiempo programado para la corrida, su contenido fue transferido a un recipiente de enfriamiento, con el objetivo de disminuir rápidamente su temperatura, para que no ocurrieran más reacciones hidrotérmicas (hasta una temperatura de 60 °C). Se pudo constatar que, al finalizar la experiencia, permanecieron restos de biomasa carbonizada adherida a las paredes del reactor (Figura 21). Este fenómeno también se observó en el recipiente de enfriamiento. En el siguiente capítulo, se discutirá sobre este fenómeno, y su posible incidencia en los resultados obtenidos.



**Figura 21:** Restos de carbón adheridos a las paredes de los reactores industriales. Izquierda: reactor principal. Derecha: Recipiente de enfriamiento.  
*Crédito: AVA-CO2.*

Posteriormente, el sólido fue filtrado. Esto es realizado habitualmente en un filtro prensa de membrana, pero, debido a las fibras propias del material, que se mantuvieron prácticamente intactas luego de la carbonización, este filtrado debió reemplazarse por uno realizado a nivel de laboratorio, empleando un embudo Büchner con bomba de vacío. Luego de haber sido filtrado y secado, el sólido fue pesado y almacenado en recipientes herméticos, para después ser analizado (ver sección II.5.1).

## II.2.2 Ensayos a escala de laboratorio

Se trabajó con un diseño factorial, reconocido como un método eficiente para evaluar el efecto de varias variables en un proceso dado [Montgomery, 2000], en el que se variaron cuatro de los parámetros del proceso, algunos de los cuales son reconocidos en la literatura como los de mayor relevancia [Hoekman et al., 2011]:

- temperatura, trabajando a 200 y a 220 °C. Se descartó, al comienzo del estudio, trabajar a 180 °C ya que, si bien es factible que a esta temperatura tenga lugar la carbonización para algunos tipos de biomasa, en ensayos preliminares se observó que las plantas no sufrían transformaciones significativas a estas temperaturas. No se trabajó a temperaturas superiores por superar la temperatura máxima que los reactores eran capaces de soportar de manera segura;
- tiempo: 4, 12 y 16 horas. Estos dos últimos tiempos fueron elegidos para determinar la influencia de tiempos de reacción muy prolongados, a pesar de no

## Capítulo II: Materiales y métodos

tener, de antemano, interés económico. Se descartó trabajar con tiempos cortos (del entorno de una hora) por la dificultad de determinar con precisión el tiempo real de reacción, dada la lentitud de los procesos de calentamiento y enfriamiento del reactor y sus contenidos (ver Figura 23 más adelante);

- tipo de ácido: se trabajó con ácido sulfúrico, por ser un ácido de uso habitual en la industria, y con ácido cítrico, por ser un ácido orgánico débil;
- pH del medio: para ácido sulfúrico, 1 y 2; el primero, por ser el valor estándar en la industria al realizar este tipo de reacciones, y el otro, por ser el efectivamente utilizado en el ensayo industrial. Para ácido cítrico, por tratarse de un ácido débil, se trabajó con valores de 2 y 1,5.

El único parámetro que se dejó fijo en los diferentes ensayos fue la relación biomasa / agua, que se mantuvo en 13 %, igual a la relación utilizada en el ensayo a escala piloto, y también similar a la usada habitualmente en ensayos reportados en la literatura [Hoekman et al., 2011; Kambo et al., 2018; Lynam et al., 2015]. En total, entonces, fueron probadas un total de 24 condiciones. Cada uno de los ensayos se replicó un mínimo de cuatro veces para asegurar la representatividad de los resultados.

Una primera serie de ensayos se realizó en el laboratorio de la Universidad para el Desarrollo Sostenible de Eberswalde, Alemania, utilizando un reactor Büchi kiloclave Typ 3E, de 500 mL de capacidad, construido en acero, y provisto de control electrónico de temperatura y presión (en este último caso, también a través de un manómetro), agitador magnético, chaqueta de calentamiento y enfriamiento, y regulador electrónico, totalmente programable, de temperatura, presión y velocidad de agitación, así como una interfaz que permitía registrar los parámetros de una experiencia en tiempo real en una computadora, a través de una conexión USB (ver Figura 22).

En estos primeros ensayos, se colocaron 45 g de camalotes parcialmente secos (con un contenido de humedad de 10 %) en el interior del reactor, junto con 300 mL de la solución acuosa del ácido correspondiente (cítrico o sulfúrico). El reactor era cerrado y rápidamente calentado hasta la temperatura objetivo del ensayo (a una velocidad aproximada de 10 °C min<sup>-1</sup>), permaneciendo en esa temperatura hasta culminar el

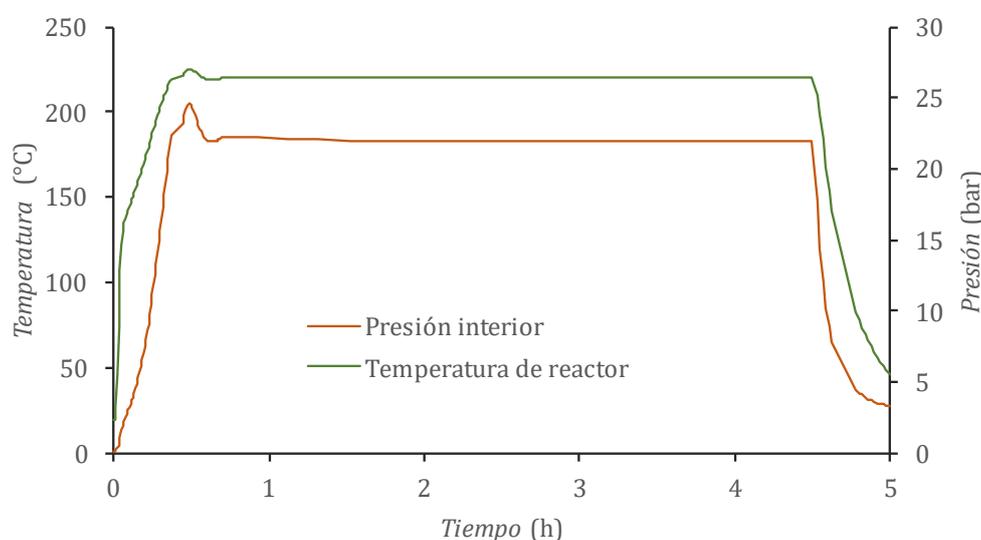
## Capítulo II: Materiales y métodos

tiempo de reacción estudiado. Al culminar este tiempo, el reactor era rápidamente enfriado mediante el pasaje de agua fría por el sistema de control de temperatura del reactor. Tanto la temperatura como la presión fueron registradas en todo momento del ensayo en una computadora, conectada a través de la interfaz incluida en el equipo (ver ejemplo en Figura 23).



**Figura 22:** Reactores utilizados para los ensayos a escala de laboratorio.  
Izquierda: reactor Büchi kiloclave Typ 3E. Derecha: reactor de alta presión Parr 4575B.  
*Trabajo propio.*

Una vez llevados reactor y productos a temperatura ambiente, se procedió a retirar los productos obtenidos: la fase sólida fue recuperada con una cuchara de plástico, la que también ayudaba a raspar las paredes del reactor para recuperar en su casi totalidad este sólido, el cual era luego filtrado, secado, y posteriormente pesado, y la fase líquida fue transferida a recipientes de vidrio para su almacenamiento en freezer a  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ . El reactor era limpiado con varios lavados de agua desionizada entre corrida y corrida, así como un lavado adicional con acetona al cambiar las condiciones ensayadas.



**Figura 23:** Gráfico de temperatura y presión a lo largo del tiempo para una corrida de laboratorio.  
*Trabajo propio, a partir de la información recabada durante un ensayo.*

La segunda serie de ensayos se realizó en el laboratorio del Área Energías Renovables, del Instituto Polo Tecnológico de Pando, Facultad de Química. En este caso, se utilizó un reactor de alta presión Parr, modelo 4575B (ver Figura 22), de 500 mL de capacidad, también construido en acero, y provisto de control electrónico de temperatura y presión, manómetro, agitador magnético, chaqueta de calentamiento, serpentín interno para circulación de agua de enfriamiento, y módulo de medición de temperatura (en este caso, también control), presión y velocidad de agitación. Este reactor no cuenta con una interfaz para permitir el registro de los datos de la corrida en una computadora, por lo que solo se registró la temperatura y la presión cada intervalos de tiempo regulares, para verificar la no existencia de problemas operativos durante la corrida, y tampoco permitía la programación de los parámetros de una corrida, por lo que el control del tiempo de reacción se realizó de forma manual: encendiendo el sistema de calentamiento al comienzo de la experiencia; y disminuyendo la temperatura de trabajo (lo que activa el flujo de agua por el bucle de refrigeración interno), y bajando la chaqueta de calentamiento exterior, al finalizar el tiempo de reacción, de forma de lograr un control de la temperatura similar al de las primeras experiencias.

Esta segunda serie de ensayos se realizó para obtener productos en cantidad suficiente para el resto de los ensayos de aplicación y caracterización (caracterización de cenizas,

## Capítulo II: Materiales y métodos

activación de carbón, ensayos de adsorción, etc.). Se trabajó únicamente con una condición de trabajo, habiéndose elegido la condición más habitual en la industria: cuatro horas de reacción, a 200 °C, utilizando ácido sulfúrico con un pH igual a 1.

El procedimiento de trabajo fue similar al descrito para la primera serie, modificando solamente la cantidad de biomasa agregada en cada ensayo, que se dejó en 23 g por experiencia, disminuyendo proporcionalmente la cantidad de solución acuosa agregada, debido a limitaciones provocadas por la estructura interna del reactor. Los productos eran acondicionados para su almacenamiento de forma similar a lo realizado en la otra serie de experiencias: los sólidos eran filtrados, secados y pesados, mientras que el líquido era almacenado en frascos de vidrio a -18 °C.

En ambas series de ensayos, se determinó el porcentaje de rendimiento másico de la carbonización con la siguiente fórmula:

$$\text{Rendimiento (\%)} = \frac{m_{\text{hidrocarbón}}}{m_{\text{materia prima}}} \times 100 \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde  $m_{\text{hidrocarbón}}$  y  $m_{\text{materia prima}}$  refieren, respectivamente, a la masa de hidrocarbón obtenida en una corrida dada, y a la masa de materia prima utilizada en dicha corrida, ambas expresadas en base seca.

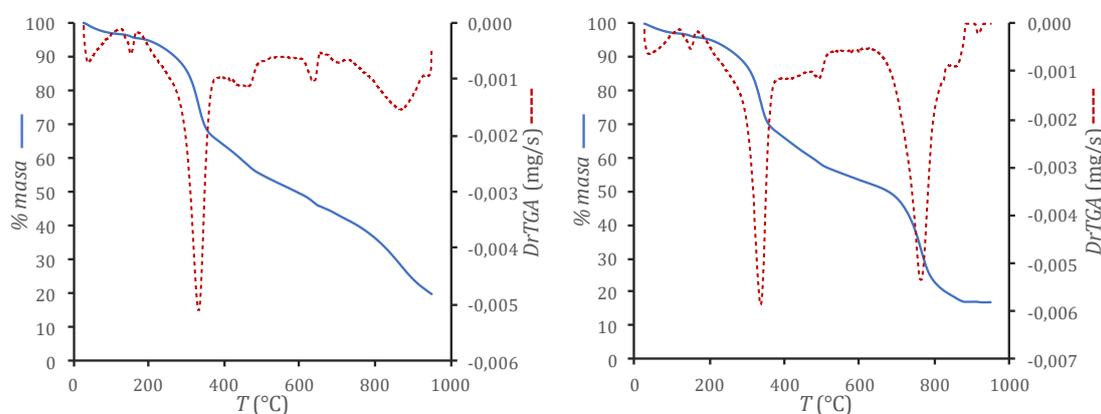
## II.3. Activación del hidrocarbón

Uno de las potenciales aplicaciones para el hidrocarbón que se estudiaron fue su uso como precursor de carbón activado. El método de activación elegido en este caso fue físico, mediante el pasaje de una corriente de dióxido de carbono a alta temperatura.

### II.3.1 Determinación de la temperatura de activación

Previo a realizar los ensayos de activación, se realizaron dos ensayos de termogravimetría, con el fin de determinar una posible temperatura de activación. Estos ensayos fueron realizados en un equipo Shimadzu TGA 50, empleando cápsulas de platino, donde se colocaron unos 10 mg de muestra, que fueron calentados hasta una temperatura de 900 °C, a una velocidad de 10 °C min<sup>-1</sup>. Se trabajó bajo atmósfera inerte (N<sub>2</sub>), y bajo atmósfera de CO<sub>2</sub>, con un flujo de gases, en ambos casos, de 50 mL min<sup>-1</sup>.

Más adelante, se analizan las curvas de masa vs. temperatura y la derivada de masa vs. temperatura para las corridas realizadas en presencia de cada uno de los gases. Se puede reconocer una posible temperatura de comienzo de la activación al observarse un descenso en la curva de la derivada de la masa en la curva para CO<sub>2</sub> que no se observa en la curva para N<sub>2</sub> (Figura 24). Esto indica el comienzo del ataque del gas activante sobre el material carbonoso, con la consiguiente pérdida de masa y formación de porosidad. En este caso, se observa que la activación comenzaría en el entorno de los 750 °C, por lo que se decidió realizar la activación del hidrocarbón a los 800 °C.



**Figura 24:** Termogramas para la determinación de una posible temperatura de activación. Termogramas en atmósfera de N<sub>2</sub> (izquierda) y en atmósfera de CO<sub>2</sub> (derecha).

## Capítulo II: Materiales y métodos

Por último, de la curva de masa en función de la temperatura correspondiente al ensayo realizado bajo atmósfera de CO<sub>2</sub> se pudo estimar el rendimiento del proceso de activación, calculado según:

$$\text{Rendimiento (\%)} = \frac{m_{CA}}{m_{\text{hidrocarbón}}} \times 100 \quad \text{Ecuación 5}$$

donde:

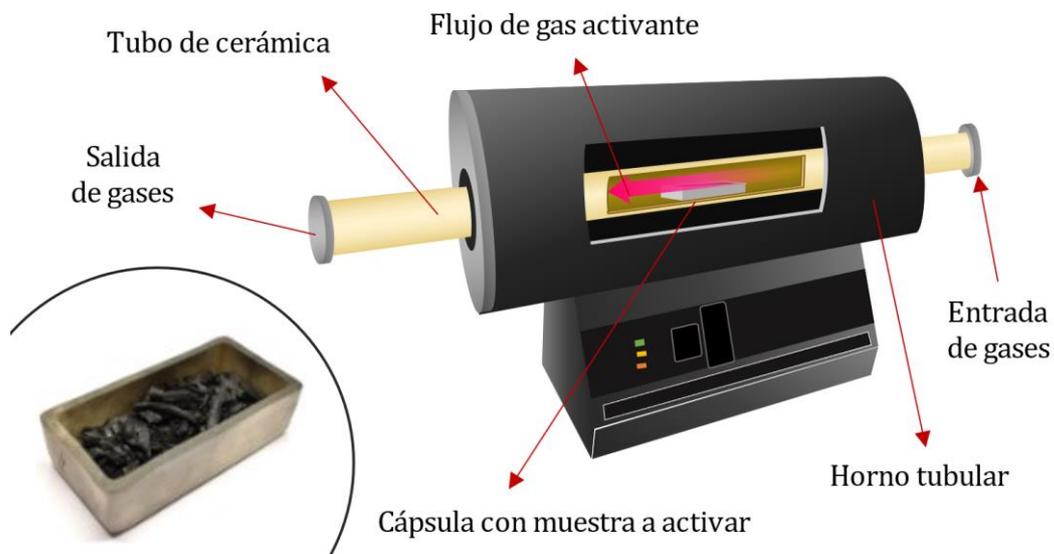
$m_{\text{hidrocarbón}}$ : masa inicial de hidrocarbón, en base seca (g).

$m_{CA}$ : masa de carbón activado, en base seca (g), estimada en el termograma en atmósfera de CO<sub>2</sub>, a partir de la masa remanente al final del ensayo.

De esta forma, fue posible estimar de antemano que el proceso de activación tendría un rendimiento cercano al 17,5 %, lo que permitió calcular previamente la masa necesaria de hidrocarbón que sería necesario activar para obtener una cantidad de carbón activado suficiente para realizar los diferentes ensayos de caracterización.

### II.3.2 Ensayos de activación de los hidrocarbones

La activación fue realizada en un horno tubular marca Carbolite, en cápsulas de cerámica de 7 × 3,5 × 2 cm de profundidad, que posibilitan la activación de cerca de 5 gramos de hidrocarbón por ensayo. El procedimiento seguido fue similar al utilizado por el grupo de trabajo al realizar las activaciones de otros materiales carbonosos, y se describe a continuación: se pesaron unos 8 g de hidrocarbón en la cápsula de cerámica, que luego fue colocada en el interior del horno tubular a temperatura ambiente (ver esquema en Figura 25). Se abrió el pasaje de nitrógeno hacia dentro del horno, a un flujo de 100 mL min<sup>-1</sup>. Se subió la temperatura interior, modificando de forma manual la temperatura objetivo del horno (con el fin de lograr un control más fino de la rampa de calentamiento que el proporcionado por el controlador automático del horno), a una velocidad de 10 °C por minuto, hasta alcanzar una temperatura de 770 °C. En este punto, se modificó la velocidad de calentamiento a un valor de 2 °C min<sup>-1</sup>, hasta alcanzar la temperatura de activación (800 °C), momento en el que se modificó el flujo y tipo de gas, que pasó a ser CO<sub>2</sub>, con un flujo de 200 mL min<sup>-1</sup>.



**Figura 25:** Esquema del horno tubular empleado para la activación del hidrocárbón.  
En detalle, fotografía de la cápsula cerámica con carbón activado en su interior.  
*Trabajo propio.*

Estas condiciones de temperatura y flujo de gas se mantuvieron por 30, 60, o 90 minutos, durante los cuales ocurrió la activación del carbón. De esta manera, se pudo determinar el efecto del tiempo de activación sobre las propiedades del carbón activado. Terminados cada uno de estos tiempos de activación, se volvió nuevamente a una atmósfera de nitrógeno para la fase de enfriamiento hasta temperatura ambiente. El carbón activado obtenido en cada experiencia, al terminar de enfriar, se pesó, y se almacenó en un recipiente hermético previo a su caracterización.

Se obtuvieron de esta forma tres muestras distintas de carbón activado, preparados a tres tiempos de activación distintos. Luego de la determinación del área superficial de cada uno de ellos, se eligieron los que presentaron mejores propiedades para la realización de los ensayos posteriores de aplicación (ver sección II.5.4).

## II.4. Caracterización de la materia prima

En primer lugar, se determinó el contenido de humedad de las plantas tal cual fueron recogidas del lago. Luego de su secado, se volvió a determinar el contenido de humedad, en ambos casos, según la norma ISO 18134-1:2015. Este dato era posteriormente utilizado para determinar la relación másica entre la biomasa y la solución ácida en cada ensayo de carbonización.

El contenido de cenizas de la biomasa fue determinado por una técnica basada en la norma ISO 18122:2015, calentando una muestra hasta 550 °C en mufla, en un recipiente adecuado (crisol). A partir del dato de la masa inicial colocada en el crisol, y la masa que queda luego de dejar la muestra en mufla hasta peso constante, se puede determinar el porcentaje de cenizas de la muestra con la siguiente fórmula:

$$\text{Cenizas (\%)} = \frac{m_{\text{cenizas}}}{m_{\text{biomasa}}} \times 100 \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde  $m_{\text{cenizas}}$  es la masa restante en el crisol tras 24 horas de calentamiento en mufla, y  $m_{\text{biomasa}}$  es la masa colocada inicialmente, todas en base seca.

Se le realizó una determinación de la composición elemental a una muestra representativa de la biomasa en el departamento Estrella Campos de la Facultad de Química, utilizando un equipo Thermo Scientific Flash 2000. Con este ensayo, se obtiene su contenido másico de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre, determinando luego el contenido de oxígeno por diferencia, restando también el contenido de cenizas, según la siguiente ecuación:

$$\%O = 100 - \%C - \%H - \%N - \%S - \%Cenizas \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde todos los porcentajes están expresados en masa, y en base seca. Con estos datos, se pudo calcular las relaciones molares H/C y O/C, lo que permitió ubicar a la materia prima en un diagrama de van Krevelen.

## Capítulo II: Materiales y métodos

Asimismo, y dado que es un elemento que se puede encontrar en cantidades apreciables en las plantas usadas, se determinó también el contenido de cloro, según la norma DIN EN 15289.

Se determinó también el poder calorífico superior de la biomasa, utilizando un calorímetro adiabático Parr 1341 y un procedimiento similar al descrito en la norma ISO 18125:2017.

Se obtuvieron además microscopías de barrido de electrones (microscopio electrónico de barrido JEOL, modelo JS M-5900L) de diferentes partes de la materia prima, para poder estudiar los cambios a escala microscópica durante los diferentes tratamientos analizados. Asimismo, se realizó un estudio por espectroscopía Raman (en un equipo WITec Alpha 300-RA, con un láser de 532 nm), con el fin de complementar este análisis.

## **II.5. Caracterización de productos y subproductos**

### **II.5.1 Hidrocarbón**

Tanto el carbón obtenido en el ensayo industrial, como los diferentes carbones obtenidos en los ensayos de laboratorio, tuvieron caracterizaciones similares, y similares también a las realizadas sobre las materias primas. La principal diferencia fue que no se realizó una determinación del contenido de humedad de estos productos: dado que el material se obtiene húmedo luego de la reacción, y que es posteriormente secado por diferentes procesos para su almacenamiento (filtrado con filtro Büchner y secado en estufa a 105 °C), se lo considera un parámetro de poca significancia. De hecho, luego de un adecuado secado en estufa, su contenido de humedad debería ser nulo.

Por lo tanto, la caracterización de este material consistió en: determinación del contenido de cenizas (siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente, y calculándolo según la Ecuación 6), composición elemental, y poder calorífico superior. La determinación del contenido de cloro fue solamente realizada para los productos obtenidos en el ensayo realizado en el reactor industrial, siguiendo la ya mencionada norma DIN EN 15289.

Adicionalmente, para algunos carbones obtenidos en los ensayos de laboratorio se realizaron las siguientes caracterizaciones: obtención de micrografías SEM, y realización de espectroscopías Raman. Asimismo, se realizaron ensayos de termogravimetría previo a la preparación de carbón activado a partir de este producto, realizados como fue descrito en la sección II.3.

### **II.5.2 Agua de proceso**

#### **Caracterización química**

Al agua de proceso obtenida en el ensayo a escala piloto se le realizaron los siguientes análisis: contenido de sustancia seca, contenido de carbono orgánico e inorgánico disuelto, cloruros, sulfatos, nitratos, amonio, aluminio, calcio, hierro, potasio, magnesio, sodio, fósforo y fosfatos (según normas DIN ISO 11465, DIN EN 1484, DIN EN ISO 10304-1, DIN EN ISO 11732 y DIN EN ISO 11885).

## Capítulo II: Materiales y métodos

En cuanto al agua de proceso obtenida en los ensayos a escala de laboratorio, debido a la alta complejidad de las muestras, la cantidad de muestra necesaria para la realización de los análisis, y la dificultad que tendría la realización fiable de un estudio cuantitativo de cada uno de los parámetros (entre otros motivos, por la necesidad de poder descartar la existencia de un efecto matriz, provocado por interferencias entre las diferentes especies presentes en el agua), se limitó el estudio químico del agua de proceso a un reducido número de determinaciones, y principalmente para el agua de proceso obtenida para una única condición de trabajo. Se estudió únicamente el agua de proceso obtenida al utilizar ácido sulfúrico como agente acidificante, con pH igual a 1, con una reacción de cuatro horas de duración a 200 °C. Para este líquido se realizaron los siguientes estudios: determinación de pH, contenido de carbono total disuelto y contenido de nitrógeno y fósforo.

Asimismo, se analizó por medio de espectroscopía IR (espectrómetro Shimadzu IR Prestige-21) a las aguas obtenidas al trabajar con ácido sulfúrico y con ácido cítrico, para determinar posibles diferencias en su composición química. Para este estudio, se procedió a embeber una cantidad de cada una de las soluciones en bromuro de potasio de alta pureza, y secándolo por 12 horas en una estufa a vacío a 65 °C, para luego realizar el comprimido que fue analizado en el espectrómetro FTIR.

### **Evaluación de la toxicidad del agua de proceso**

Por último, como condición previa al análisis de su potencial uso como fertilizante, y debido a la altísima complejidad química de este efluente líquido (lo que dificultaría enormemente la identificación de potenciales toxinas) se realizó un ensayo de toxicidad aguda, utilizando para esto el agua de proceso generada al realizar la carbonización con ácido sulfúrico. De esta manera, se pueden evaluar posibles efectos nocivos del agua sobre plantas vasculares, es decir, aquel grupo de organismos del reino vegetal con una mayor complejidad estructural, al que pertenecen la mayor cantidad de especies vegetales terrestres. Estos ensayos se realizan durante el período de germinación y los primeros días de crecimiento de las plantas. Dado que los procesos que tienen lugar en esta fase del desarrollo suelen diferir poco entre las diferentes especies vegetales vasculares, se considera que sus resultados son extrapolables a la gran mayoría de las plantas [Castillo Morales, 2004].

## Capítulo II: Materiales y métodos

Este tipo de ensayos es de frecuente utilización en la literatura, aplicada tanto para analizar aguas naturales como efluentes industriales [Bagur-González et al., 2011; Chan-Keb et al., 2018; Young et al., 2012]. Las técnicas empleadas en estos casos suelen ser adaptaciones de normas de aplicación a nivel internacional [Castillo Morales, 2004; Environmental Protection Agency, 2012], e incluso a nivel nacional [Intendencia de Montevideo, 2012].

La técnica empleada en este trabajo consistió en lo siguiente: en primer lugar, se seleccionaron dos especies vegetales a ser ensayadas: *Lactuca sativa* (lechuga variedad White Boston), por ser la especie más frecuentemente utilizada en la literatura consultada, y *Sorghum bicolor* (sorgo forrajero), por ser una especie de interés económico en nuestro país (es uno de los cultivos más utilizados para mantener el peso del ganado en los meses de verano, en los que baja la producción de forraje estándar), y por ser uno de los cultivos testigos de los estudios realizados por el Instituto Nacional de Investigación Agropecuaria (INIA) [Instituto Nacional de Investigación Agropecuaria & Instituto Nacional de Semillas, 2022]. Las semillas de lechuga fueron adquiridas en comercios de plaza, mientras que las semillas de sorgo provinieron de una donación de investigadores de la estación experimental La Estanzuela del INIA.

Se prepararon siete diluciones de la solución de agua de proceso: 100 %, 50 %, 25 %, 10 %, 5 %, 2,5 % y 1 %. En cada réplica del ensayo se distribuyeron veinte semillas de la especie a estudiar en una placa de Petri de 90 mm de diámetro, sobre la cual previamente se había colocado un disco de papel de filtro (Figura 26). Se agregaron luego 5 mL de la dilución sobre la placa, se colocó la tapa de esta placa, y se selló todo con Parafilm, para minimizar las pérdidas de líquido por evaporación. Se llevó luego la placa a una incubadora BIOBASE BJPX-A450, mantenida a  $25 \pm 1$  °C de temperatura, y con oscuridad total, por un período de 120 horas. Se realizaron tres réplicas de este ensayo para cada dilución. Se realizaron también tres réplicas de un control, reemplazando la solución estudiada por agua destilada, empleando igual cantidad de semillas en cada placa que en los demás ensayos.



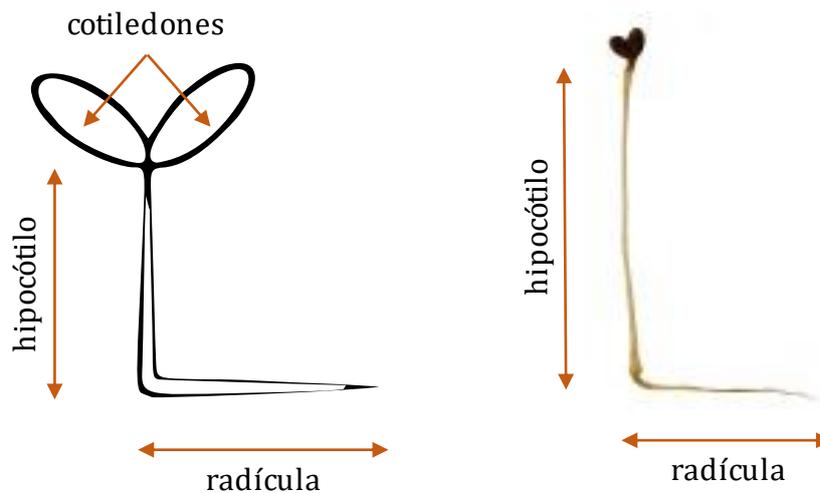
**Figura 26:** Placa de Petri con semillas de *Sorghum bicolor* antes y luego de un ensayo de toxicidad aguda.

Izquierda: placa al comienzo del ensayo. Derecha: placa luego de transcurridos cinco días.

Transcurrido el tiempo de germinación, y luego de verificar que las semillas de las placas de control hubieran germinado, se realizaron dos determinaciones:

- I. Efecto en la germinación: se registró el número de semillas que germinaron normalmente en cada placa. Esto implica la aparición visible de la radícula (la raíz embrionaria).
  
- II. Efecto en la elongación de la radícula e hipocótilo: se midió la longitud de la radícula y del hipocótilo (el embrión del tallo) de cada una de las plántulas, extendiendo cada plántula sobre una regla, y midiendo la longitud del hipocótilo hasta el punto en el que surgen los dos cotiledones de la plántula (ver Figura 27). Previo a esta medida, las plántulas fueron congeladas y luego descongeladas, con el objetivo de que adquirieran una consistencia blanda, lo que resulta de ayuda para determinar su longitud real.

Con estos resultados, se procedió a calcular los índices de toxicidad que se detallan a continuación:



**Figura 27:** Representación esquemática y fotografía de una plántula, con sus partes principales. Izquierda: representación de una plántula. Derecha: fotografía de una plántula de *Lactuca sativa*. Fuentes: Castillo Morales, 2004 (izq.), trabajo propio (der.).

- GS, calculado según la Ecuación 8, que representa el porcentaje residual normalizado de semillas germinadas luego del experimento:

$$GS = \frac{G_{\text{muestra}(i)} - G_{\text{control}}}{G_{\text{control}}} \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde  $G_{\text{muestra}(i)}$  es el número promedio de semillas germinadas para una determinada concentración, y  $G_{\text{control}}$  el número promedio de semillas germinadas en el control.

- ER, calculado según la Ecuación 9, que representa la elongación residual normalizada de las radículas de las semillas germinadas luego del experimento:

$$ER = \frac{R_{\text{muestra}(i)} - R_{\text{control}}}{R_{\text{control}}} \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde  $R_{\text{muestra}(i)}$  es la longitud promedio de las radículas para una determinada concentración, y  $R_{\text{control}}$  la longitud promedio de las radículas en el control.

- EH, calculado según la Ecuación 10, que representa la elongación residual normalizada de los hipocótilos de las semillas germinadas luego del experimento:

$$EH = \frac{H_{\text{muestra}(i)} - H_{\text{control}}}{H_{\text{control}}} \quad \text{Ecuación 10}$$

- Donde  $H_{\text{muestra}(i)}$  es la longitud promedio de los hipocótilos para una determinada concentración, y  $H_{\text{control}}$  la longitud promedio de los hipocótilos en el control.

Cada uno de estos índices puede tomar valores entre -1 (máxima fitotoxicidad) y 0, pero también podrían obtenerse valores mayores a 0, lo que implicaría un mejor desempeño con la dilución estudiada que en el control, quizás indicativo de una estimulación del crecimiento de la plántula, fenómeno conocido como hormesis.

Según los valores obtenidos para estos índices, se pueden definir varios niveles de toxicidad: **baja**, para valores de entre 0 y -0,25, **media**, entre -0,25 y -0,5, **alta**, entre -0,5 y -0,75, y **muy alta**, entre -0,75 y -1.

### II.5.3 Cenizas

#### Caracterización química

Para tener un conocimiento a nivel químico de las cenizas de la materia prima y del hidrocarbón, se realizó un análisis por fluorescencia de rayos X (FRX).

El análisis de FRX se llevó a cabo utilizando un Espectrómetro de fluorescencia de rayos X, marca Shimadzu, modelo EDX-7200. Para la determinación de los contenidos de sodio y potasio se realizó una curva de calibración a partir de patrones preparados con cantidades conocidas de cloruro de potasio y cloruro de sodio, de calidad analítica.

#### Determinación del punto de fusión

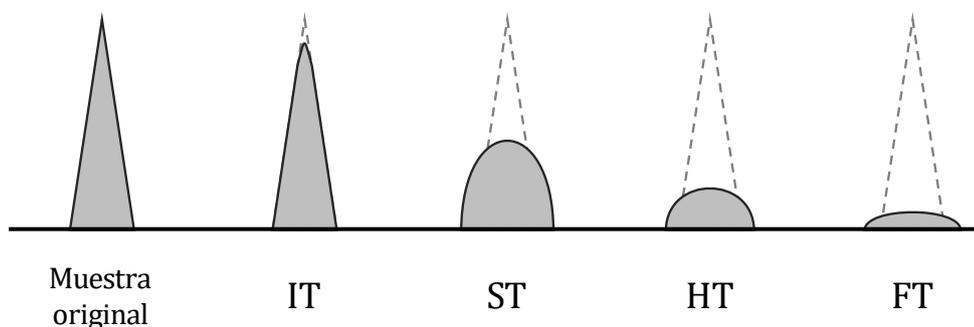
Tanto las materias primas como el hidrocarbón obtenido contienen un alto contenido de cenizas, cercano a la quinta parte de su peso seco. Debido a los efectos negativos que estas cenizas pueden causar durante la combustión de estos materiales a escala industrial, se realizó una determinación del punto de fusión de las cenizas, utilizando un analizador de cenizas LECO AF700, bajo una atmósfera oxidante (aire sintético) y siguiendo un procedimiento basado en la norma ASTM D 1857 - 04.

## Capítulo II: Materiales y métodos

Esto implicó el siguiente procedimiento: cada una de las muestras de cenizas fue tamizada con un tamaño de partícula menor a 75  $\mu\text{m}$ , se mezcló con agua destilada, y se colocó en moldes para obtener conos de base triangular de 19 mm de altura. Estos conos, una vez secos, fueron montados sobre un soporte de cerámica adecuado, el que luego fue colocado dentro del analizador, donde fueron calentados hasta una temperatura de 1500 °C. A través de las imágenes registradas por el analizador, se determinaron cuatro temperaturas clave, denominadas:

- temperatura de deformación inicial (IT, por sus siglas en inglés, de *initial deformation temperature*): aquella en la que se observa un comienzo en la deformación del cono;
- temperatura de reblandecimiento (ST, por sus siglas en inglés, de *softening temperature*): aquella en la que el cono se funde a un montículo redondeado, con una altura de igual tamaño que su base;
- temperatura de hemisferio (HT, por sus siglas en inglés, de *hemispherical temperature*): aquella en la que el cono adquiere una forma redondeada, hemiesférica, con una altura igual a la mitad del ancho de su base;
- temperatura de fluidez (FT, por sus siglas en inglés, de *fluid temperature*): aquella en la que las cenizas se esparcen en una capa casi plana.

Una representación gráfica de estas temperaturas puede observarse en la Figura 28.



**Figura 28:** Descripción gráfica de las temperaturas características determinadas en un ensayo de fusibilidad de cenizas.

Fuente: Adaptado de ASTM D 1857 - 04.

Asimismo, en la Tabla 5, se muestran los parámetros dimensionales utilizados para la determinación de cada uno de estos puntos, a partir de las imágenes obtenidas en el equipo utilizado.

**Tabla 5:** Parámetros utilizados para la determinación de los puntos de fusión de las cenizas.

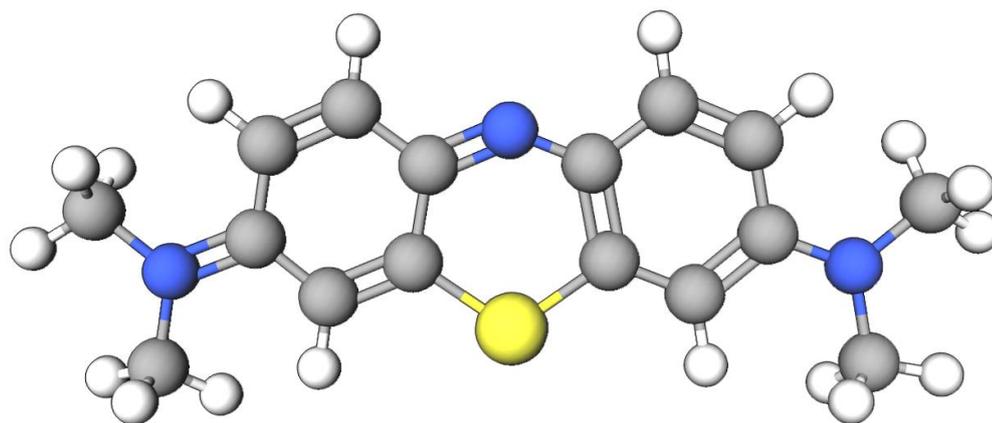
<b>Punto</b>	<b>Forma de determinación</b>
IT	$\text{altura} = \text{altura inicial} \times 0,9$
ST	$\text{altura} \leq \text{ancho}$
HT	$\text{altura} \leq \text{ancho} \times 0,5$
FT	$\text{altura} \leq \text{altura}_{\text{HT}} \times 0,3$

### **Adsorción de azul de metileno**

Para estudiar un posible uso de la gran cantidad de cenizas que se produciría durante la combustión del hidrocarbón, se procedió a analizar un posible uso para ellas, como adsorbente de colorantes. En este caso, se eligió el azul de metileno.

El azul de metileno, cuya molécula se muestra en la **Figura 29**, y a menudo abreviado como MB, por su nombre en inglés (*methylene blue*), es uno de los colorantes básicos más difundidos, que constituye además una proporción importante de los vertidos de colorantes en el mundo [El Qada et al., 2006; Rafatullah et al., 2010]. Tiene efectos nocivos en la salud humana, por lo que es usual encontrar estudios acerca de su remoción de efluentes líquidos. Además, presenta una estructura química similar a la de otras moléculas orgánicas, razón por la cual se ha convertido en un modelo para el estudio de la adsorción de otras moléculas orgánicas de gran tamaño en fase acuosa, incluyendo otras sustancias con potenciales efectos nocivos, como pesticidas y fármacos [Barton, 1987; Hoslett et al., 2020].

La técnica utilizada consistió de dos grandes etapas: la determinación de la cinética de adsorción (es decir, la velocidad con la que se alcanza el equilibrio de adsorción para una cierta concentración de azul de metileno), y la determinación de una isoterma de adsorción (esto es, la curva que relaciona la cantidad adsorbida de colorante por unidad de masa del adsorbente, a una cierta temperatura, en función de la concentración de equilibrio del colorante).



**Figura 29:** Representación en 3D de la molécula de azul de metileno.  
En gris, átomos de carbono; en azul, átomos de nitrógeno; en blanco, átomos de hidrógeno; en amarillo, átomo de azufre.  
*Crédito:* PubChem3D.

El paso previo a la realización de estos dos estudios fue la preparación de una solución madre de azul de metileno en agua, con una concentración de  $200 \text{ mg L}^{-1}$ , y la obtención de una curva de calibración a partir de esta. Para esto último, se prepararon diferentes diluciones, en el rango de  $0,5$  a  $5 \text{ mg L}^{-1}$ , y se midió la absorbancia de ellas a una longitud de onda de  $664 \text{ nm}$ , la correspondiente al máximo de absorción del MB.

Para la determinación de la cinética de adsorción, se prepararon trece muestras de la siguiente manera: en frascos de vidrio con tapa se colocaron  $200 \text{ mg}$  de cenizas previamente molidas y tamizadas y  $25 \text{ mL}$  de agua destilada. Luego se agregaron en cada frasco  $25 \text{ mL}$  de la solución madre de azul de metileno, se taparon los frascos, y se dejaron con agitación a una temperatura de  $22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  por intervalos de tiempo de entre  $5$  minutos a  $70$  horas. Transcurrido ese tiempo, se tomó una alícuota de cada frasco, se filtró, se diluyó de forma tal que su concentración quedara dentro del rango de la curva de calibración obtenida previamente, y se midió su absorbancia, con el fin de determinar la concentración de azul de metileno remanente, y poder determinar en qué momento se alcanzó el equilibrio de adsorción.

Los datos obtenidos en el ensayo anterior son luego analizados para determinar una ley cinética; es decir, una ecuación que permita predecir la cantidad de adsorbato que puede adsorberse en un tiempo dado. Para ello, dos modelos son habituales [Revellame et al., 2020]: en primer lugar, el denominado modelo de pseudo primer orden,

## Capítulo II: Materiales y métodos

desarrollado por Lagergren [Lagergren, 1898], que se suele linealizar según la Ecuación 11:

$$\ln[q_e - q_t] = -k_1 t + \ln(q_e) \quad \text{Ecuación 11}$$

Donde  $q_e$  y  $q_t$  representan la cantidad de adsorbato adsorbida en el equilibrio y a un tiempo  $t$ , respectivamente, mientras que  $k_1$  representa la constante cinética.

Pero, para casos en los que este modelo no resulta adecuado para describir el comportamiento entre adsorbente y adsorbato, se puede probar el modelo de pseudo segundo orden, cuya linealización fue desarrollada por Ho y McKay [Ho & McKay, 1999], y que sigue la siguiente expresión;

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{q_e}\right)t + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad \text{Ecuación 12}$$

Donde ahora la constante cinética está representada por  $k_2$ , siendo el resto de los parámetros iguales a los definidos para la Ecuación 11.

Para la determinación de la isoterma de adsorción se siguió un procedimiento similar: se prepararon seis frascos con 25 mg de cenizas y 50 mL de una solución de azul de metileno, de concentración variable, de entre 16 y 100 mg L<sup>-1</sup>. Nuevamente fueron tapados y dejados con agitación y temperatura de 22 ± 1 °C por el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, según fue determinado en el ensayo anterior. Transcurrido ese tiempo, se tomó una alícuota de cada frasco, y se determinó la concentración de azul de metileno remanente, tomando las mismas precauciones que fueron descritas en el párrafo anterior.

De igual manera, existen dos modelos ampliamente usados para la determinación de parámetros clave en el estudio de la adsorción: el modelo de Langmuir y el modelo de Freundlich [Bello et al., 2021]. Para el primero, se analiza el ajuste de los datos experimentales a la siguiente ecuación:

## Capítulo II: Materiales y métodos

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{Ecuación 13}$$

Donde  $q_e$  y  $C_e$  representan la cantidad de adsorbato adsorbida en el equilibrio y su concentración, respectivamente,  $K_L$  es la constante de Langmuir, y  $q_m$  la capacidad de la monocapa (es decir, la cantidad de adsorbato adsorbida al completarse una capa de moléculas sobre la superficie del adsorbente).

El segundo modelo utiliza la siguiente expresión:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Ecuación 14}$$

Donde ahora  $K_f$  hace referencia a la constante de Freundlich.

## II.5.4 Carbón activado

### Propiedades generales

Para este producto se realizaron las siguientes determinaciones: análisis elemental, obtención de imágenes por microscopía electrónica de barrido, determinación del contenido de cenizas, y espectroscopía Raman. Para el ensayo de determinación de cenizas, y debido a que no se contaba con cantidades tan grandes de producto como en los casos mencionados anteriormente, no se trabajó con la técnica habitual (basada en la norma ISO 18122:2015), sino que se realizó por termogravimetría, calentando hasta 550 °C en atmósfera de aire una pequeña cantidad de muestra previamente triturada finamente y homogeneizada, y midiendo la masa remanente. Finalmente, utilizando la Ecuación 6, se pudo calcular el contenido de cenizas de este material.

### Análisis textural

Luego de obtener los tres carbones activados por el método descrito en la sección II.3, se procedió a la caracterización de estos mediante análisis textural.

Para esto, trabajando en un analizador de adsorción Micromeritics ASAP 2020 Plus, se obtuvieron las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K: esto es, se determinó la cantidad de gas adsorbida a una cierta temperatura, respecto a la presión relativa del gas (o, lo que es lo mismo, el cociente entre la presión de trabajo y su presión de vapor a esa temperatura).

Existen numerosos métodos para el análisis de las isotermas de adsorción, con el fin de determinar indicadores de la porosidad de estos carbones activados: área superficial específica, volumen de los microporos y distribución de tamaños de poro. Los métodos tradicionales estuvieron en uso por varias décadas debido a que el tratamiento matemático de los datos obtenidos resultaba más sencillo, pero suelen dar resultados menos precisos, especialmente al trabajar con materiales microporosos. En las últimas décadas, sin embargo, se desarrollaron métodos basados en mecánica estadística: los que hacen uso de la simulación molecular, y los que aplican la teoría del funcional de la densidad (o DFT, por sus siglas en inglés: *Density Functional Theory*) [Thommes et al., 2015].

## Capítulo II: Materiales y métodos

El método NLDFT es especialmente valorado por permitir una buena descripción de los fenómenos de adsorción en materiales con mesoporos cilíndricos o con forma de rendija [Sing et al., 2013]. Ya que el carbón activado presenta justamente porosidad en forma de rendija, fue este método el utilizado para la determinación del volumen de poros en los carbones activados estudiados en este trabajo, así como la distribución de sus tamaños internos. Para el tratamiento de los datos de los ensayos de adsorción de nitrógeno, se trabajó con el software brindado por el fabricante del analizador de adsorción, utilizando un modelo para adsorción de nitrógeno a 77 K en poros tipo ranura de carbón.

Con las muestras de carbón activado con tiempos de activación de 30 y de 90 minutos se procedió a realizar ensayos de adsorción de diferentes sustancias. Al igual que como se realizó al estudiar la adsorción de azul de metileno en las cenizas, esto implicó realizar dos grandes estudios: la determinación de la cinética de adsorción, y la determinación de una isoterma de adsorción.

Las sustancias elegidas para estudiar fueron azul de metileno en fase líquida (cuya relevancia fue ya explicada en la sección anterior) y, en fase gaseosa, dióxido de carbono y metano.

El dióxido de carbono es reconocido de forma prácticamente unánime como uno de los principales gases causantes del llamado efecto invernadero, lo que ha llevado a los gobiernos de todo el mundo a suscribir acuerdos con metas de reducción de sus emisiones para las próximas décadas. Sin embargo, dado que las emisiones de este gas están vinculadas principalmente a las actividades industriales y a la demanda energética, y que la tendencia esperable es que ambas sigan en aumento, especialmente en países emergentes, la forma más razonable para lograr estos objetivos sería a través de tecnologías de capturas y almacenamiento de carbono. Dentro de ellas, una de las que resulta más promisorias es la adsorción, especialmente por su bajo costo [Abd et al., 2020; Acevedo et al., 2020; Raganati et al., 2021].

De igual forma, el metano es también señalado como otro de los responsables del efecto invernadero [Baral et al., 2018], con algunos autores alertando que tendría un impacto negativo mayor que el dióxido de carbono [Howarth, 2014], por lo que resulta de interés

el desarrollo de tecnologías que permitan su remoción de la atmósfera. Paralelamente, varios estudios se enfocan en su adsorción en materiales microporosos, pero con el fin de lograr su almacenamiento con fines energéticos [Y. Sun et al., 2009].

También dentro de las aplicaciones con fines energéticos, y dado que varios de los métodos de obtención de gas metano para estos fines involucra la producción de mezclas gaseosas de metano y dióxido de carbono (como en el caso de su obtención a partir de gas natural, o de biogás), resulta de interés también la evaluación del desempeño de distintos materiales como tamiz molecular, analizando la selectividad que presenten para la adsorción de uno u otro gas, a menudo en condiciones de equilibrio [Kapoor & Yang, 1989; Rocha et al., 2017; Xing-Xiang et al., 2009].

### **Adsorción de azul de metileno en carbón activado**

Como primer paso, se preparó una solución madre de azul de metileno en agua, con una concentración de 200 mg L<sup>-1</sup>. A partir de esta, se prepararon diferentes diluciones, en el rango de 0,5 a 5 mg L<sup>-1</sup>, para realizar una curva de calibración de absorbancia en función de la concentración, trabajando a una longitud de onda de 664 nm. Esta solución madre y la curva de calibración obtenida fueron utilizadas luego tanto en los ensayos de determinación de la cinética de adsorción, como en la obtención de la isoterma correspondiente.

Posteriormente, se prepararon trece muestras de la siguiente manera: en frascos de vidrio con tapa se colocaron 25 mg de carbón activado y 25 mL de agua destilada. Luego de un período de agitación de 10 minutos, cuyo objetivo era el de permitir el pasaje del agua hacia el interior de los poros del carbón, se agregaron en cada frasco 25 mL de la solución madre de azul de metileno, se taparon los frascos, y se dejaron con agitación a una temperatura de 22 ± 1 °C por intervalos de tiempo de entre 5 minutos a 70 horas. Transcurrido ese tiempo, se tomó una alícuota de cada frasco, se diluyó de forma tal que su concentración quedara dentro del rango de la curva de calibración obtenida previamente, y se midió su absorbancia, con el fin de determinar la concentración de azul de metileno remanente, y poder determinar en qué momento se alcanzó el equilibrio de adsorción.

## Capítulo II: Materiales y métodos

Para la determinación de la isoterma de adsorción se siguió un procedimiento similar: se prepararon ocho frascos con 25 mg de carbón activado y 50 mL de una solución de azul de metileno, de concentración variable, de entre 16 y 100 mg L<sup>-1</sup>. Nuevamente fueron tapados y dejados con agitación y temperatura de 22 ± 1 °C por el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, según fue determinado en el ensayo anterior. Transcurrido ese tiempo, se tomó una alícuota de cada frasco, y se determinó la concentración de azul de metileno remanente, tomando las mismas precauciones que fueron descritas en el párrafo anterior.

### **Adsorción de dióxido de carbono y metano en carbón activado**

El procedimiento para estos ensayos, si bien es similar a grandes rasgos al utilizado cuando se estudió la adsorción de azul de metileno, difiere en algunos puntos clave, debido a las diferentes propiedades del adsorbato estudiado y su interacción con el adsorbente.

En primer lugar, en lugar de estudiar la cinética de adsorción para una única concentración, para luego utilizar los resultados de este estudio en la determinación de la isoterma de adsorción, se determinó una serie de cinéticas de adsorción trabajando a diferentes presiones iniciales de gas (dióxido de carbono o metano), ya que el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio es muy inferior. Con las presiones alcanzadas en el equilibrio en esta serie de ensayos se puede luego obtener una isoterma de adsorción a la temperatura de trabajo.

La otra gran diferencia está vinculada al procedimiento experimental utilizado. Este consistió de las siguientes etapas: en primer lugar, una cantidad de carbón activado pesada exactamente fue colocada en un recipiente rígido que permitiera trabajar a presiones elevadas con temperatura controlada. A continuación, el carbón activado fue desgaseado (es decir, se eliminaron los gases adsorbidos previamente en él). Para esto, el recipiente conteniendo el carbón activado fue calentado hasta 105 °C, mientras estaba conectado a un sistema que permitiera realizar vacío (hasta una presión inferior a 0,001 bar), y se mantuvo en esas condiciones por una hora. Posteriormente, se enfrió el recipiente conteniendo el carbón hasta 0 °C, y se inyectó dióxido de carbono (o metano) hasta una presión determinada. Se midió la presión del interior del recipiente a lo largo

## Capítulo II: Materiales y métodos

del tiempo hasta que esta alcanzó un valor constante, indicando que se alcanzó el equilibrio de adsorción. Por último, por diferencia entre la presión inicial y la medida en cada punto, y conociendo el volumen interior del equipo de medida, se pudo determinar la cantidad de gas adsorbida, con lo que se determinaron las isothermas y la cinética para cada una de las presiones iniciales.

Con los datos obtenidos en estos ensayos también se procedió a determinar el modelo cinético y de adsorción que mejor se ajustara a ellos. Para esto se procedió utilizando los mismos modelos ya descritos en la sección II.5.3.

Para determinar la eficiencia del carbón activado como tamiz molecular, se procedió a definir la selectividad ( $S$ ), de forma análoga a lo realizado por algunas referencias bibliográficas [Nabais et al., 2006], determinada por la siguiente ecuación, en donde  $V_{CO_2}$  y  $V_{CH_4}$  corresponden a los volúmenes adsorbidos en el equilibrio de dióxido de carbono y metano, respectivamente:

$$S = \frac{V_{CO_2}}{V_{CH_4}} \quad \text{Ecuación 15}$$

## II.6. Reducción del contenido de cenizas

Como se verá en la sección III.1.2, el contenido de cenizas del hidrocarbón obtenido a partir de las plantas de jacinto de agua por el proceso hidrotérmico resultó demasiado elevado. Esto podría tener consecuencias negativas: como fue mencionado anteriormente en la sección I.4.2, las cenizas podrían fundir y generar incrustaciones con potencial de dañar equipos industriales de combustión, lo que dificultaría el uso de esta biomasa como combustible. Adicionalmente, un alto contenido de cenizas podría afectar negativamente las propiedades de los materiales que se puedan obtener a partir del carbón, como podría ser un carbón activado. En cambio, en algunas otras aplicaciones, como el del uso del hidrocarbón como enriquecedor de suelos, este contenido de cenizas podría no resultar perjudicial, o incluso ser beneficioso por su aporte de minerales [Pulka et al., 2020].

Por este motivo, se consideró conveniente ensayar algunos posibles tratamientos para disminuir el contenido de cenizas, ya sea de las materias primas, como de los productos obtenidos. Se ensayaron inicialmente dos posibilidades. La primera de ellas, realizada sobre el hidrocarbón, consistió en dejar una cierta cantidad de carbón sumergido en una solución de hidróxido de sodio  $1 \text{ mol L}^{-1}$  por 24 horas, con agitación continua. La segunda opción probada, realizada ahora sobre las plantas previo a su carbonización, consistió en dejar camalotes secos triturados sumergidos en una solución de ácido sulfúrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$  también por 24 horas, con agitación continua. Posteriormente, se lavaron las plantas así tratadas con agua destilada hasta pH neutro, se secaron en estufa a  $105 \text{ }^\circ\text{C}$ , y se procedió a realizar el proceso hidrotérmico, colocando una cierta cantidad de estas plantas tratadas en el reactor, siguiendo el procedimiento habitual, con una nueva solución de ácido sulfúrico, de pH igual a 1.

El primer ensayo, si bien logró disminuir el contenido de cenizas del carbón (que ahora pasó a ser de alrededor de un 5 %) tuvo otra consecuencia: la estructura del carbón fue desintegrada casi completamente, con lo que se obtuvo una suspensión de partículas de carbón de muy pequeño tamaño, que dificultan enormemente su separación de la solución líquida, y su recuperación para la realización de la activación física de este hidrocarbón.

## Capítulo II: Materiales y métodos

El segundo ensayo no tuvo consecuencias apreciables: el análisis del contenido de cenizas de los camalotes luego de este pretratamiento, así como el del hidrocarbón obtenido luego de su carbonización, reveló que el contenido de cenizas no se había reducido de forma significativa, por lo que tampoco permitía cumplir el objetivo deseado.

Es debido a esto que se decidió probar una tercera alternativa, realizando un pretratamiento ácido sobre las plantas secas, pero utilizando una solución de ácido clorhídrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , manteniendo el resto de las condiciones iguales, y prosiguiendo como en el segundo ensayo anteriormente mencionado. Este ensayo fue el que dio los mejores resultados, ya que el contenido de cenizas disminuyó hasta un 5,9 %, pero manteniendo la integridad de las plantas, lo que luego simplifica su manipulación para realizar el proceso hidrotérmico, así como la posterior activación del carbón ahora obtenido.

Fue el hidrocarbón producido con estas plantas tratadas el que fue luego utilizado para la producción del carbón activado que se utilizó en los ensayos.



Capítulo III.

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN



## III.1. Resultados

### III.1.1 Propiedades de la materia prima

Como fue explicado en la sección 0, las plantas, luego de ser recolectadas del lago Inle, fueron secadas al aire libre, hasta alcanzar un contenido de humedad bajo que permitiera transportarlas y almacenarlas por períodos de tiempo prolongados, con mínimas consecuencias negativas. De todas formas, ya que el secado no fue completo, se determinó la humedad de estas plantas secas, para poder realizar con precisión los cálculos de cuánta biomasa y cuánta agua agregar en cada ensayo.

Este dato, así como algunos de los más relevantes de las plantas secas, se muestran a continuación, en la Tabla 6.

**Tabla 6:** Propiedades de la materia prima.

Parámetro	Unidad	Valor
Poder calorífico superior	MJ kg <sup>-1</sup> b.s.	13,1
Humedad	% másico b.h.	9,6
Cenizas (550 °C)	% másico b.s.	21,8
Cenizas (815 °C)	% másico b.s.	16,6
Carbono	% másico b.s.	39,99
Hidrógeno	% másico b.s.	5,37
Nitrógeno	% másico b.s.	0,89
Azufre	% másico b.s.	0,37
Oxígeno	% másico b.s.	31,58*
Cloro	% másico b.s.	1,60

\*El contenido de oxígeno se determinó a partir de la Ecuación 7.

Con los datos del análisis elemental mostrados más arriba, y las masas atómicas de los átomos involucrados, se pueden calcular las relaciones molares H/C y O/C para la materia prima. De esta manera, se obtiene un valor de H/C igual a 1,61, y otro de O/C de 0,59.

Los resultados de las demás caracterizaciones realizadas a la materia prima se presentarán posteriormente, en las secciones relevantes, de forma de poder comparar las diferentes propiedades del material de partida y los productos obtenidos.

### III.1.2 Propiedades del hidrocarbón

#### Ensayos de laboratorio: rendimiento y análisis elemental

El rendimiento de los diferentes ensayos de carbonización a escala de laboratorio fue del orden del 35 % en cada corrida, con valores que típicamente se ubicaron entre 32 y 39 %, y picos de 29 % y 44 %. Esto quiere decir que alrededor de un tercio de la masa seca introducida al reactor fue obtenida como hidrocarbón al finalizar las corridas. Los valores se encontraron uniformemente distribuidos en este rango al analizar las diferentes condiciones, pero con una dispersión estándar elevada (de un 4 % para los ensayos con ácido sulfúrico, y de casi 9 % para los ensayos con ácido cítrico), por lo que no se podría afirmar que, en las condiciones de trabajo, estas hayan tenido un efecto relevante en el rendimiento del proceso.

Del análisis elemental para las diferentes muestras obtenidas se puede sacar, como conclusión general, que el proceso de carbonización hidrotérmica transcurrió según el camino esperado: esto es, los productos presentaron un mayor contenido de carbono, y menores contenidos de oxígeno e hidrógeno luego de haber sufrido el tratamiento hidrotérmico, tal cual lo predicen los diferentes modelos de reacción. La Tabla 7 presenta los valores de las relaciones molares H/C y O/C, promediadas de las obtenidas para cada uno de los ensayos en cada condición testeada.

Se puede comprobar que al aumentar la severidad del proceso (esto es, mayor temperatura, tiempo de reacción o acidez del medio acuoso), se observó un mayor grado de carbonización, nuevamente en concordancia con lo que otros trabajos reportaron previamente [Funke & Ziegler, 2009; Hoekman et al., 2018]. Esto se puede observar claramente en la Tabla 7, donde se visualiza el mayor decrecimiento de las relaciones molares H/C y O/C a medida que se aumenta el valor de alguna de las variables del proceso anteriormente mencionadas. Asimismo, en un diagrama de van Krevelen se puede observar que el tipo de reacción predominante durante el proceso fue de deshidratación, dado que los vectores que se pueden obtener entre el punto correspondiente a la materia prima y los puntos correspondientes a los productos resultan prácticamente paralelos a las líneas que representan estas reacciones.

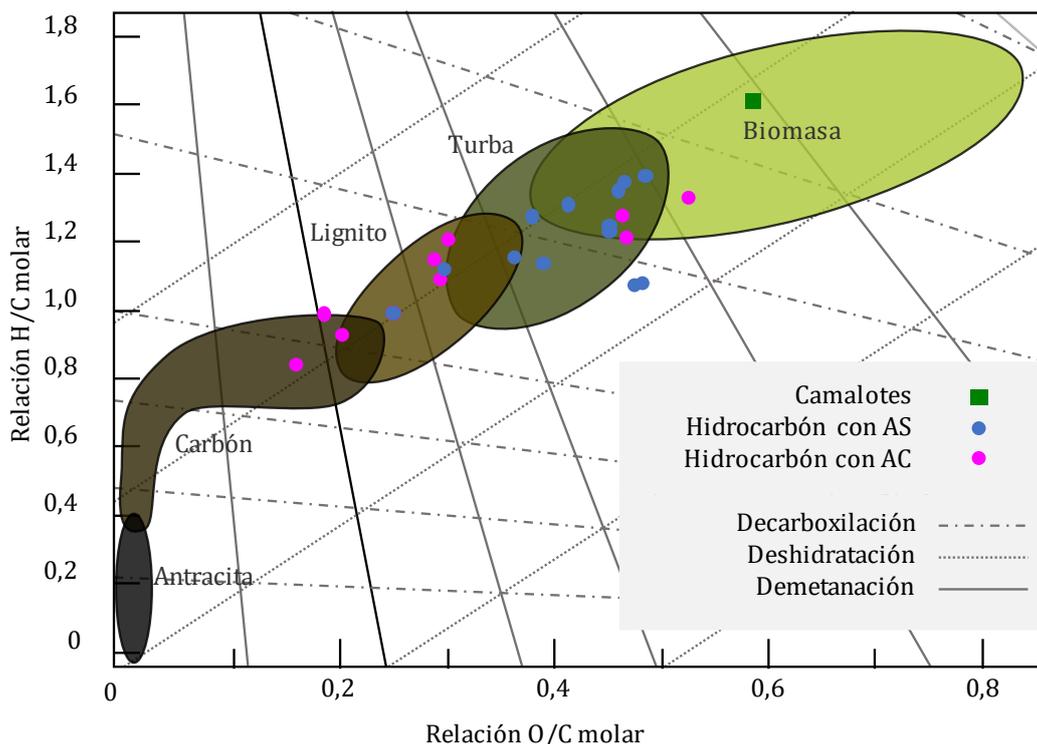
### Capítulo III: Resultados y discusión

**Tabla 7:** Relaciones H/C y O/C para la materia prima y los hidrocarbones en cada condición estudiada.

Jacinto de agua												
H/C						1,61						
O/C						0,59						
Hidrocarbón: ácido cítrico												
	pH = 1,5						pH = 2					
	T = 200 °C			T = 220 °C			T = 200 °C			T = 220 °C		
	4 h	12 h	16 h	4 h	12 h	16 h	4 h	12 h	16 h	4 h	12 h	16 h
H/C	1,21	0,99	0,92	0,99	0,99	0,84	1,33	1,27	1,15	1,21	1,09	0,99
O/C	0,31	0,26	0,21	0,25	0,19	0,17	0,53	0,47	0,29	0,47	0,30	0,26
Hidrocarbón: ácido sulfúrico												
	pH = 1						pH = 2					
	T = 200 °C			T = 220 °C			T = 200 °C			T = 220 °C		
	4 h	12 h	16 h	4 h	12 h	16 h	4 h	12 h	16 h	4 h	12 h	16 h
H/C	1,07	1,31	1,19	1,14	1,27	1,16	1,39	1,37	1,24	1,08	1,35	1,23
O/C	0,48	0,42	0,37	0,40	0,38	0,37	0,49	0,47	0,46	0,48	0,47	0,46

En la Figura 30 se muestra este diagrama con la ubicación del punto correspondiente a la materia prima, así como para cada una de las condiciones probadas, discriminados por ácido utilizado.

La principal conclusión que se puede obtener al comparar los resultados obtenidos para las diferentes condiciones ensayadas a nivel de laboratorio es que el uso de ácido cítrico permitió alcanzar mayores grados de carbonización en la casi totalidad de las condiciones probadas, evidenciado por los menores valores en las relaciones H/C y O/C para cada conjunto de condiciones. Se descartó la posibilidad de que el ácido cítrico sea capaz de generar carbón en las condiciones de los ensayos hidrotérmicos realizando una corrida únicamente con una solución de ácido cítrico, y verificando que, transcurridas cuatro horas, no había presencia de sólido. Por lo tanto, el mayor grado de carbonización observado en las corridas realizadas con ácido cítrico podría deberse a una mayor participación de este ácido en la serie de reacciones asociadas a este proceso, posiblemente por la interacción entre los citratos que se obtienen en medio acuoso con otras especies orgánicas formadas durante las distintas reacciones. Esto



**Figura 30:** Diagrama de van Krevelen con los puntos correspondientes a materias primas y productos.  
AS: ácido sulfúrico, AC: ácido cítrico.

podría ser un efecto similar al observado por algunos autores al trabajar con el agregado de ácidos orgánicos al medio de reacción: por ejemplo, al agregar ácido acético se observó que se obtenían productos con mayores contenidos de lignina, y menores contenidos de celulosa, lo que está ligado a mayores proporciones de carbono (ver, por ejemplo, algunos modelos moleculares propuestos para estas especies [Glazer & Nikaido, 2007]). Esto conllevaría una mejora sustantiva del PCS de los productos, en comparación al tratamiento hidrotérmico en ausencia de este ácido, como se puede observar en los diferentes modelos que correlacionan el contenido de carbono de moléculas orgánicas con su poder calorífico (como los mencionados en trabajos como Hosokai et al., 2016). Es razonable, entonces, suponer que un efecto similar haya tenido lugar en los ensayos realizados para este trabajo, lo cual se discutirá más adelante en este trabajo (en la sección III.1.3).

Las desventajas del uso de ácido cítrico a mayor escala provienen de dos factores: su mayor costo, respecto al del ácido sulfúrico, así como la imposibilidad de lograr un nivel de acidez similar, dada su naturaleza de ácido débil.

### Capítulo III: Resultados y discusión

Si se analiza el rendimiento de carbono del proceso (es decir, qué proporción del carbono contenido en las materias primas es luego recuperado en el sólido carbonoso), determinado a partir del rendimiento global y la proporción de carbono en materia prima y productos, se observa un comportamiento similar al observado para el rendimiento másico global: valores que típicamente se ubican en el entorno de un 37 %, pero con valores extremos más apartados, de entre un 33 y un 59 %. Aquí también la desviación estándar en estos valores fue superior para los ensayos realizados con ácido cítrico: 12 %, versus menos de 4 % para los rendimientos de carbono de los ensayos con ácido sulfúrico. De todas formas, la conclusión que se puede extraer de estos números es que alrededor de la tercera parte del carbono contenido en la materia prima pudo recuperarse en el producto sólido, mientras que el resto permanecerá en la fase líquida, despreciando la masa de la fase gaseosa generada durante la reacción.

Estos valores de rendimiento (tanto el global como el rendimiento de carbono) se encuentran en el límite inferior de los valores reportados en literatura. Generalmente, los rendimientos informados rondan el 60 %, con valores de entre 37 y 90 % [Basso et al., 2015; Reza et al., 2013; R. Sharma et al., 2019], dependiendo principalmente de la biomasa utilizada y la temperatura del proceso. En el caso del rendimiento de carbono, se encuentran reportes con valores muy dispares entre sí, de entre 40 y 84 % [Khan et al., 2019; Stemann et al., 2013].

#### **Ensayo a escala piloto: rendimiento y análisis elemental**

En este ensayo a escala piloto se realizó la carbonización a una temperatura de 200 °C, por cuatro horas y con un pH de 2, obtenido por la adición de ácido sulfúrico, por lo que solo se compararán los resultados de este ensayo con los obtenidos con los ensayos de laboratorio en iguales condiciones de trabajo.

La Tabla 8 presenta algunas de las propiedades determinadas para el producto de este ensayo a escala piloto. A partir de los resultados del análisis elemental, se pueden calcular las relaciones molares H/C y O/C. También se observa en este caso una disminución de estos parámetros (que bajaron a 1,16 y 0,43, respectivamente), asociada principalmente al aumento del contenido porcentual de carbono (que tuvo un aumento de 18,8 %, respecto al de la materia prima), pero también, especialmente para el caso

### Capítulo III: Resultados y discusión

del contenido de oxígeno, a una disminución de casi 20 % en este valor. Estos valores nuevamente son comparables a los observados en los ensayos de laboratorio en iguales condiciones, como se puede observar en el diagrama de van Krevelen que se muestra en la Figura 31 comparando ambos ensayos. De todas formas, aquí tampoco se observó un grado de carbonización tan alto como el obtenido por otros autores que trabajaron con otros tipos de biomasa. Un análisis realizado por la empresa AVA-CO2 de este ensayo menciona la posibilidad de que las fibras características de la materia prima (que impidieron el uso de bombas para recircular la biomasa en el interior del reactor), con su alto contenido de lignina, sean las causantes de este desempeño. Ya que la lignina es el material más recalcitrante de la biomasa (es decir, con mayor dificultad para su degradación), una alta proporción de este componente en la materia prima conduce a un avance de la reacción menos satisfactorio.

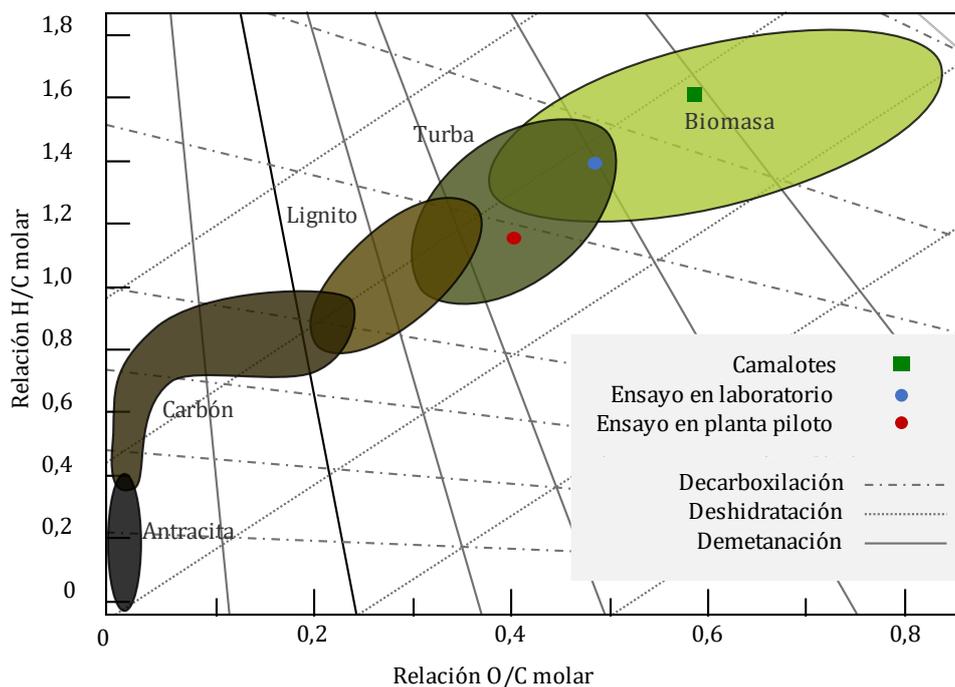
**Tabla 8:** Propiedades del hidrocarbón obtenido en el ensayo industrial, y comparación con las propiedades del hidrocarbón obtenido en el ensayo en laboratorio en iguales condiciones

Propiedad	Unidad	Valor (ensayo industrial)	Valor (ensayo laboratorio)
Contenido de cenizas (550 °C)	% másico b.s.	19,2	22,0
Poder calorífico superior	MJ kg <sup>-1</sup> b.s.	18,64	16,50
Rendimiento	% másico b.s.	64	35
Carbono	% másico b.s.	47,40	42,44
Hidrógeno	% másico b.s.	4,59	3,80
Nitrógeno	% másico b.s.	1,48	2,86
Azufre	% másico b.s.	0,31	1,52
Oxígeno	% másico b.s.	27,01*	27,40*
Cloro	% másico b.s.	0,91	N.D.

\*El contenido de oxígeno se determinó a partir de la Ecuación 7

N.D.: No determinado.

Donde se observa mayor diferencia con los ensayos a escala laboratorio en iguales condiciones es en el rendimiento: para este ensayo, de los 23,0 kg de biomasa seca alimentados al reactor, se recuperaron al final 14,7 kg de hidrocarbón seco, lo que se corresponde con un rendimiento de 64 %, valor que prácticamente duplica al obtenido en el laboratorio. Se pueden plantear varias posibles explicaciones para esta diferencia. En primer lugar, se podría sospechar que el incremento en el rendimiento se pudiera



**Figura 31:** Diagrama de van Krevelen comparando el ensayo a escala piloto con el ensayo a escala de laboratorio en iguales condiciones.

deber a una mayor proporción de cenizas en el producto obtenido en el ensayo a escala piloto; sin embargo, se observa que el contenido de cenizas de los productos obtenidos en los ensayos de laboratorio y a escala piloto son prácticamente iguales, por lo que esta posible explicación debe ser descartada.

En segundo lugar, se observa que mientras que el reactor de laboratorio presenta agitación durante toda la corrida, el reactor industrial no presentó ningún tipo de agitación. Esta agitación podría hacer posible que una mayor proporción de los productos de la descomposición de la biomasa se solubilizan en el medio en lugar de polimerizar como hidrocarbón. A su vez, como se mencionó en la sección II.2.1, al finalizar el proceso una cantidad de carbón quedó adherida a las paredes del reactor, de igual manera que como ocurría en las paredes del reactor de laboratorio. Sin embargo, el menor tamaño del reactor de laboratorio hace que su relación superficie/volumen sea mayor que en el reactor industrial, por lo que es factible que una mayor proporción del hidrocarbón quede adherida a las paredes y accesorios del reactor de laboratorio, aumentando las pérdidas de sólido en todos los ensayos y, por lo tanto, bajando el rendimiento de estos.

### Capítulo III: Resultados y discusión

Por último, la forma de calentamiento en el ensayo industrial, con el agregado continuo de vapor de agua al sistema (y, por lo tanto, de agua producto de su condensación), lleva a que la relación de masas de biomasa / agua vaya disminuyendo a lo largo del ensayo, comenzando en valores altos y llegando sobre el final del tiempo de residencia al valor objetivo (en este caso, 13 %). Algunos trabajos han estudiado el efecto de esta relación másica en las propiedades de los productos obtenidos por CHT, y llegan a la conclusión de que una mayor proporción de agua en la mezcla de reacción conduce a rendimientos menores, debido a que esto posibilita que una mayor cantidad de carbono proveniente de la biomasa se mantenga en la fase líquida al final de la reacción, en lugar de condensar como producto sólido [Funke & Ziegler, 2009].

### **III.1.3 Estudio de propiedades del hidrocarbón para su uso como combustible**

#### **Ensayos de laboratorio: poder calorífico**

Con las determinaciones del poder calorífico superior en base seca de la materia prima y de los carbones obtenidos en cada ensayo, se pueden obtener los gráficos que se observan en la Figura 32, discriminados según el ácido utilizado en los ensayos correspondientes.

Se puede apreciar que unas condiciones de reacción más severas permiten obtener un producto con un poder calorífico mayor, en concordancia con el mayor grado de carbonización logrado, con valores de entre 16 y 20 MJ kg<sup>-1</sup>, es decir, todos ellos mayores que el determinado para la materia prima (13,1 MJ kg<sup>-1</sup>). El incremento porcentual en el valor del poder calorífico superior entre materia prima y productos quedó situado entre un 23 y 58 %, lo cual es similar a otros valores reportados en la literatura [Afolabi et al., 2017; Xiao et al., 2012].

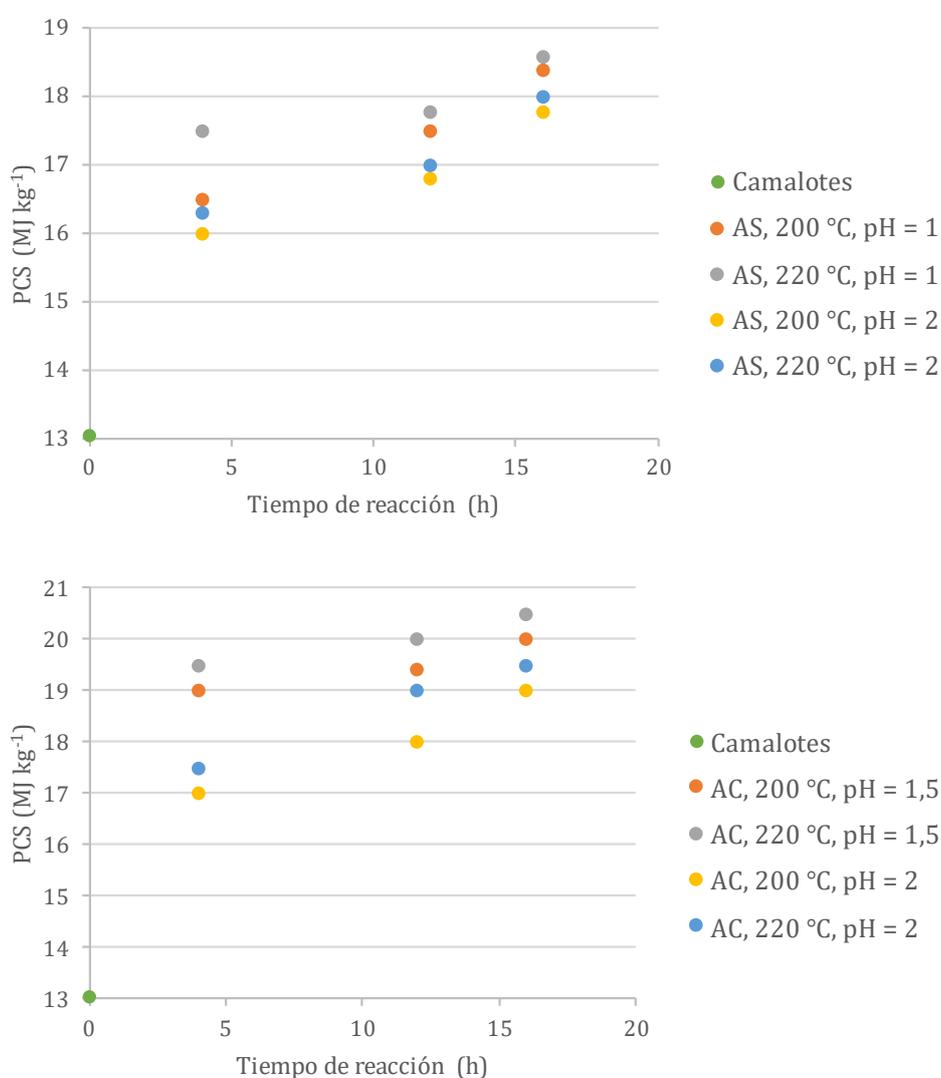
Si se compara el poder calorífico superior de los productos con el de otros combustibles de origen vegetal se puede ver que el de estos productos es más bien modesto: los hidrocarbones obtenidos en este trabajo con mayor valor de PCS se ubican en la zona inferior del rango de valores reportados en literatura, habitualmente entre 20 y 30 MJ kg<sup>-1</sup> (ver Tabla 3 en la sección I.3.8), y comparable únicamente con el de hidrocarbones como los obtenidos a partir de estiércol de vaca (16,0 MJ kg<sup>-1</sup>) y cáscara de arroz (16,4 MJ kg<sup>-1</sup>). Justamente, estas materias primas comparten con el jacinto de agua un alto contenido de cenizas (del orden del 20 %), lo que disminuye significativamente el poder calorífico tanto de materias primas como de los productos obtenidos.

Si se calcula el poder calorífico superior de los hidrocarbones de este trabajo considerando únicamente la fracción orgánica de estos (es decir, descontando su contenido de cenizas), se observa que estos alcanzan valores de entre 20,6 y 25,4 MJ kg<sup>-1</sup>, más acorde con los valores reportados por otros autores para hidrocarbones, mencionados en el párrafo anterior.

### Capítulo III: Resultados y discusión

Por otro lado, se observa también que los valores correspondientes a los ensayos realizados con ácido cítrico resultaron superiores a los obtenidos en condiciones equivalentes, pero utilizando ácido sulfúrico. Una vez más, este efecto probablemente vaya de la mano con el del mayor grado de carbonización que se logró al trabajar con este ácido, lo cual redundaría en un mayor cambio en su composición química. Esto va en concordancia con fórmulas empíricas determinadas para carbones, en las que se relaciona la composición elemental con el poder calorífico superior de estos.

Dado que estas fórmulas son utilizadas en numerosos trabajos para predecir el valor del poder calorífico superior de un carbón a partir de su composición elemental, aquí se



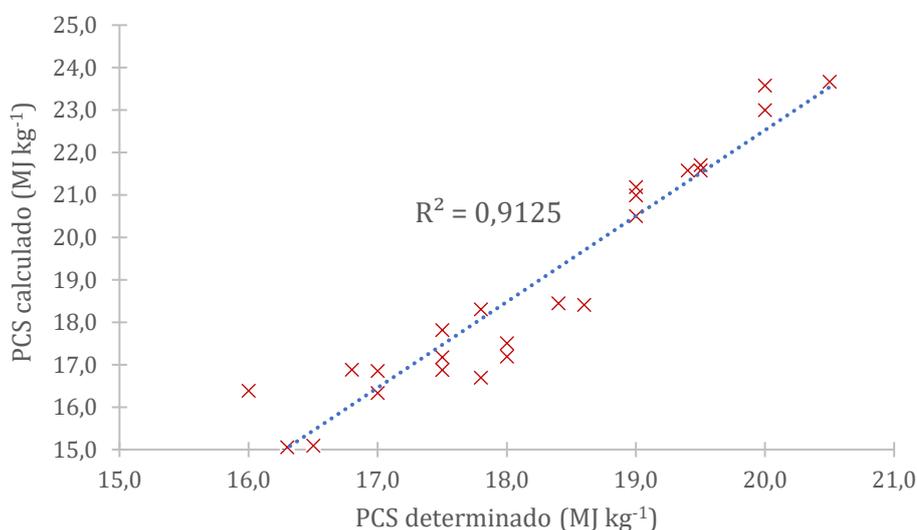
**Figura 32:** Poder calorífico superior de materias primas y productos. Arriba: ensayos realizados con ácido sulfúrico. Abajo: ensayos realizados con ácido cítrico.

### Capítulo III: Resultados y discusión

estudiará el ajuste de una de estas a los resultados experimentales: se analizará la ecuación de Dulong (una de las más frecuentemente usadas en la literatura); concretamente la versión adaptada para carbón sólido [Vhathvarothai et al., 2014], de donde se obtiene el PCS en kilojoules por kilogramo a partir de las fracciones másicas de los diferentes constituyentes del carbón:

$$\text{PCS} = 33950 C + 144200 (H - O/8) + 9400 S \quad \text{Ecuación 16}$$

En la Figura 33 y en la Tabla 9 se presenta la comparación entre los resultados obtenidos por esta fórmula y los determinados por calorimetría para las muestras presentadas en este trabajo. Ambos valores presentan diferencias de hasta alrededor de un 15 %, lo cual es algo más alto de lo esperado: la fórmula, en sus numerosas variantes, suele presentar apartamientos de alrededor de un 5 % [Hosokai et al., 2016; Kalivodová et al., 2022]. De todas maneras, se observa aquí una correlación entre los valores calculados y los determinados experimentalmente bastante adecuada ( $R^2 = 0,9125$ ).



**Figura 33:** Poder calorífico superior determinados experimentalmente y según la ecuación de Dulong para los hidrocarburos obtenidos en este trabajo.

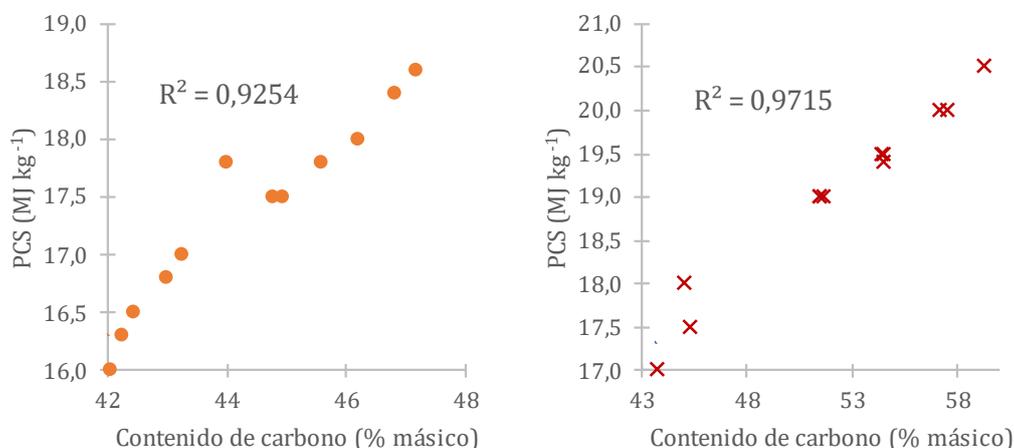
### Capítulo III: Resultados y discusión

**Tabla 9:** Poder calorífico superior determinados experimentalmente y según la ecuación de Dulong.

Ácido	pH	$t$ (h)	$T$ (°C)	PCS determinado (kJ kg <sup>-1</sup> )	PCS Dulong (kJ kg <sup>-1</sup> )	Diferencia %
Cítrico	1,5	4	200	19000	21185	10,3
Cítrico	1,5	4	220	19500	21707	10,2
Cítrico	1,5	12	200	19400	21582	10,1
Cítrico	1,5	12	220	20000	23578	15,2
Cítrico	1,5	16	200	20000	22996	13,0
Cítrico	1,5	16	220	20500	23668	13,4
Cítrico	2	4	200	17000	16338	-4,1
Cítrico	2	4	220	17500	16880	-3,7
Cítrico	2	12	200	18000	17190	-4,7
Cítrico	2	12	220	19000	20499	7,3
Cítrico	2	16	200	19000	20992	9,5
Cítrico	2	16	220	19500	21575	9,6
Sulfúrico	1	4	200	16500	15093	-9,3
Sulfúrico	1	4	220	17500	17177	-1,9
Sulfúrico	1	12	200	17500	17819	1,8
Sulfúrico	1	12	220	17800	18302	2,7
Sulfúrico	1	16	200	18400	18451	0,3
Sulfúrico	1	16	220	18600	18410	-1,0
Sulfúrico	2	4	200	16000	16389	2,4
Sulfúrico	2	4	220	16300	15055	-8,3
Sulfúrico	2	12	200	16800	16885	0,5
Sulfúrico	2	12	220	17000	16852	-0,9
Sulfúrico	2	16	200	17800	16699	-6,6
Sulfúrico	2	16	220	18000	17508	-2,8

Se observa también una relación casi directa entre los poderes caloríficos y el contenido de carbono de los productos sólidos, como se muestra en la Figura 34. Nuevamente, esta correlación es frecuentemente mencionada en la literatura especializada, pues permite tener una primera aproximación al valor del poder calorífico superior de distintos sólidos carbonosos a partir del conocimiento de su contenido de carbono. Aquí, el coeficiente de correlación entre ambas magnitudes fue superior: para las corridas realizadas utilizando ácido sulfúrico como medio, ambas magnitudes presentan un coeficiente de correlación igual a 0,9254; mientras que para las corridas que utilizaron

ácido cítrico, este presenta un valor de 0,9715. Este grado de correlación es el habitual en otros trabajos de la literatura consultada [Demirbaş & Demirbaş, 2004].



**Figura 34:** Poder calorífico superior en función de la proporción de carbono en los productos. Izquierda: hidrocarburos obtenidos al trabajar con ácido sulfúrico. Derecha: hidrocarburos obtenidos al trabajar con ácido cítrico.

### Ensayo a escala piloto: poder calorífico superior

Desde el punto de vista del poder calorífico superior, se observa aquí un incremento del 43 % en el poder calorífico superior para el producto de este ensayo, con respecto al de la biomasa de partida (18,6 MJ kg<sup>-1</sup> para el carbón, versus 13,1 MJ kg<sup>-1</sup> para los camalotes) Esto a su vez es algo superior que lo observado en el ensayo realizado a escala de laboratorio en iguales condiciones, ya que en esos ensayos el producto tenía un PCS igual a 16,0 MJ kg<sup>-1</sup> (es decir, un 86 % del valor obtenido en el ensayo a escala piloto). Dado que las diferencias entre los valores son significativas (la incertidumbre asociada a la determinación del PCS es de 0,1 MJ kg<sup>-1</sup>), es necesario buscar una explicación para esta diferencia, al igual que como ya se hizo para explicar las diferencias en el rendimiento de los ensayos.

Varios factores pueden ser los causantes de esto: en primer lugar, el ensayo industrial tuvo una duración algo superior a las cuatro horas (de la gráfica del proceso se desprende que la temperatura, una vez agregada la biomasa, se mantuvo en el rango de trabajo por alrededor de cinco horas). Ya fue demostrado en la sección anterior de este trabajo que mayores tiempos de reacción conducen a productos con mayor poder calorífico superior. Por otra parte, es posible también que haya un efecto de la

### Capítulo III: Resultados y discusión

temperatura del ensayo: el ensayo a escala piloto controla la temperatura en el interior del reactor, en varios puntos, el que a su vez es calentado por la inyección de vapor a lo largo de la corrida. Esto garantiza que la temperatura de trabajo es prácticamente uniforme en todo su volumen, aun en ausencia de agitación interna (que, como fue explicado previamente en la sección II.2.1, no pudo ser utilizada por las características de la biomasa). En cambio, en el ensayo de laboratorio el calentamiento es solo en las paredes del reactor y, si bien este cuenta con un sistema de agitación con paletas, es posible que la temperatura no sea homogénea en su interior, por las dificultades para agitar la mezcla de trabajo.

En la Figura 35 se compara gráficamente el poder calorífico superior de la biomasa de partida con el del hidrocarbón obtenido en este ensayo y el del hidrocarbón obtenido en el laboratorio en iguales condiciones de reacción, así como con un valor promedio de referencia para lignito [Demirbas et al., 2008].

Para lograr una comparación más útil, se agregan, para cada una de las cuatro sustancias, los poderes caloríficos superiores descontando las cenizas. Esto se determinó a partir de la siguiente ecuación:

$$PCS_{sc} = PCS_{cc} \times \frac{100}{100 - \%Cenizas} \quad \text{Ecuación 17}$$

Donde  $PCS_{sc}$  refiere al poder calorífico superior del combustible sin cenizas,  $PCS_{cc}$ , al del combustible con cenizas, ambos en  $MJ\ kg^{-1}$ , y  $\%Cenizas$  al porcentaje másico de las cenizas en el combustible.

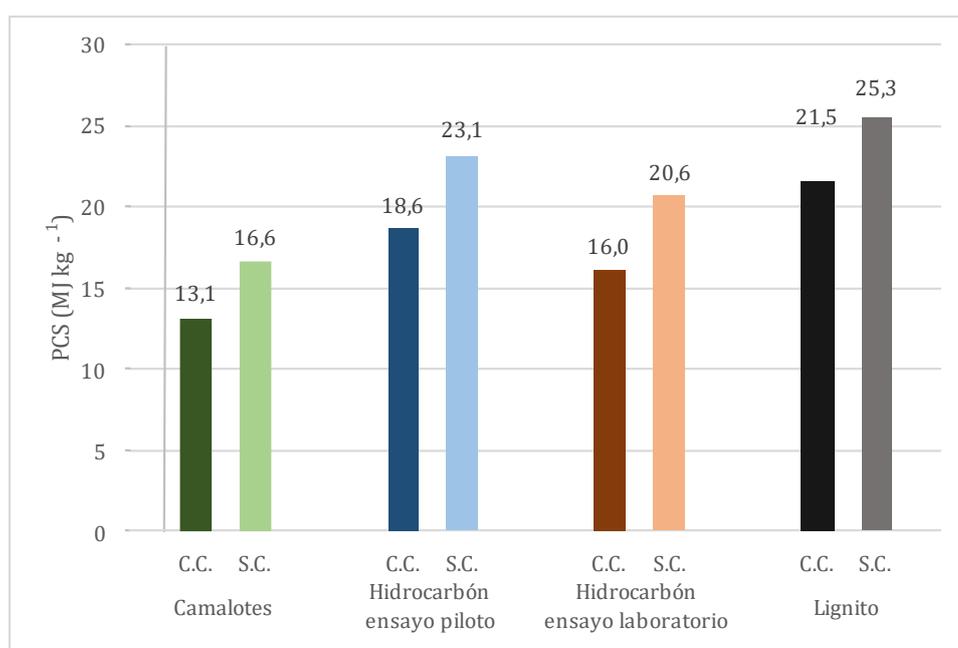
### Capítulo III: Resultados y discusión

Como se puede ver, si bien el poder calorífico superior del lignito es alrededor de un 15 % más alto que el del hidrocarbón obtenido en el ensayo a escala piloto; al descontar las cenizas, el PCS para el lignito es solamente un 9 % mayor, debido a la altísima proporción de cenizas en la biomasa de partida, que luego se refleja en el producto obtenido. De todas formas, se comprueba que el hidrocarbón obtenido en ese ensayo tiene un poder calorífico similar al de varios tipos de lignito.

En la bibliografía también se puede encontrar la aproximación de que cada punto porcentual de cenizas lleva a una baja en el poder calorífico de alrededor  $0,2 \text{ MJ kg}^{-1}$  [Tekin et al., 2014], con lo que se puede obtener la siguiente ecuación de cálculo del PCS para un combustible sin cenizas:

$$\text{PCS}_{sc} = \text{PCS}_{cc} + 0,2 \times \% \text{Cenizas} \quad \text{Ecuación 18}$$

Donde  $\text{PCS}_{sc}$  refiere al poder calorífico superior del combustible sin cenizas,  $\text{PCS}_{cc}$ , al del combustible con cenizas, ambos en  $\text{MJ kg}^{-1}$ , y  $\% \text{Cenizas}$  al porcentaje másico de las cenizas en el combustible.



**Figura 35:** PCS para camalotes, productos de ensayos piloto y de laboratorio, y lignito. C.C.: considerando el contenido de cenizas. S.C.: descontando dicho contenido.

### Capítulo III: Resultados y discusión

En el caso de los materiales analizados aquí, esta afirmación se cumple de forma razonablemente buena únicamente para el hidrocarbón obtenido en el reactor de laboratorio ( $20,4 \text{ MJ kg}^{-1}$  según la Ecuación 18, versus  $20,6 \text{ MJ kg}^{-1}$  según Ecuación 17). Para los demás materiales, esta aproximación da valores sensiblemente menores que los determinados experimentalmente. De esto se concluye que la Ecuación 18, si bien puede parecer muy práctica, puede conducir a resultados erróneos para realizar estos cálculos con algunos materiales.

#### **Cenizas**

Los hidrocarbones producidos en el laboratorio contaron con un contenido de cenizas de entre 17,4 y 22,4 %. Comparados con el contenido de cenizas de la materia prima, que era de 21,8 %, se observa que la mayoría de los productos obtenidos tiene un contenido de cenizas algo menor que el de este, aunque algunos de los carbones obtenidos (en particular, muchos de los producidos utilizando ácido sulfúrico como medio de reacción) tienen un contenido de cenizas levemente superior. Salvo por esta particularidad, no se puede afirmar que el contenido de cenizas de los productos haya variado significativamente al modificar el resto de las condiciones del proceso, ya que la diferencia entre la mayoría de estos suele ser de menos del 1 %, sin tendencias claras en ningún sentido.

El contenido de cenizas determinado a  $550 \text{ }^{\circ}\text{C}$  del carbón obtenido en el ensayo a escala piloto fue de 19,2 %. Este también es un valor algo menor que el del material de partida (21,8 %).

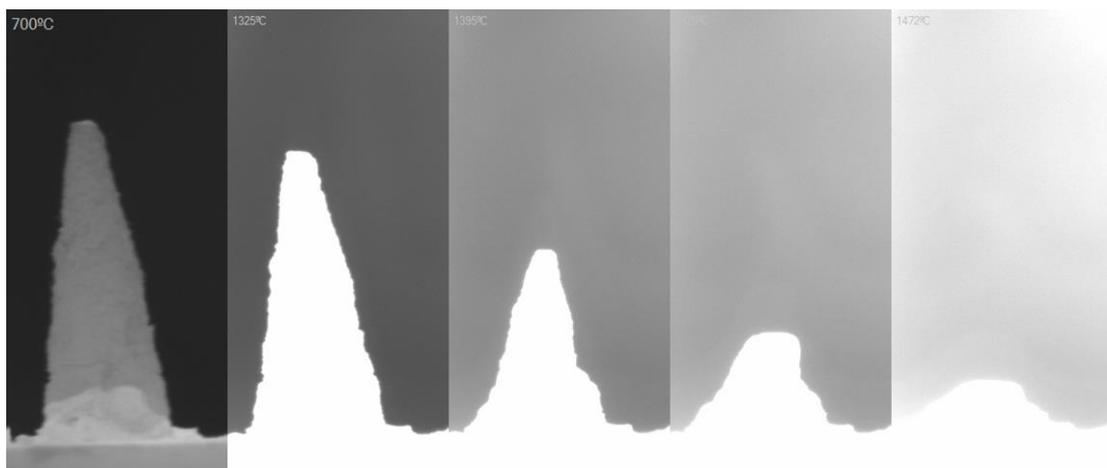
En la literatura, se encuentran referencias tanto para aumento del contenido de cenizas durante el proceso de CHT, como para disminución de este valor [Reza et al., 2013; Wiedner et al., 2013]. Un primer análisis mencionado en estos trabajos lleva a pensar que el contenido de cenizas debería disminuir luego del tratamiento hidrotérmico, ya que algunas de las especies inorgánicas presentes en la biomasa se disuelven en el medio acuoso al producirse la desintegración de la matriz orgánica. Sin embargo, hay otro hecho que puede llevar al aumento del contenido de cenizas: la masa sólida total disminuye durante el proceso, principalmente por la deshidratación de muchas moléculas orgánicas que componen a la biomasa. Esto puede entonces provocar que la

### Capítulo III: Resultados y discusión

proporción de cenizas en el total del sólido tiende a ser mayor que la de la biomasa de la que se produce.

Las diferencias encontradas entre el ensayo a escala piloto con el ensayo en laboratorio en cuanto a su contenido de cenizas seguramente tengan su origen en factores similares a los que provocaron las diferencias en los rendimientos y los poderes caloríficos: concretamente, las diferencias en el diseño constructivo de los equipos utilizados.

Para las cenizas del hidrocarbón obtenido de la prueba a escala piloto, más allá de la determinación de su contenido, no se realizaron otros ensayos. Sin embargo, para los ensayos hechos a escala de laboratorio en iguales condiciones, se realizaron otros estudios relevantes: la determinación de su temperatura de fusión, y una determinación de su composición química.



**Figura 36:** Determinación del punto de fusión de cenizas de hidrocarbón. Se observa la serie de imágenes correspondientes a este ensayo, comenzando en 700 °C (correspondiente a la muestra original), y culminando en 1472 °C (punto de fusión).

En la Figura 36 se muestran algunas imágenes obtenidas durante los ensayos de determinación de la fusibilidad de las cenizas del hidrocarbón con una de las muestras. Al alcanzar la temperatura máxima de trabajo del equipo, de 1500 °C, punto en el cual la luminosidad generada por la radiación impide la obtención de imágenes que puedan ser analizadas, varios de los conos aún no habían alcanzado el grado de deformación esperable para poder determinar algunas de las temperaturas clave de estos ensayos.

### Capítulo III: Resultados y discusión

Por este motivo, solo se pueden informar con un grado de precisión adecuado las primeras dos temperaturas para estas muestras de cenizas, las cuales se encuentran (promediadas) en la Tabla 10. Las últimas dos temperaturas resultaron, para la mayoría de las muestras estudiadas, superiores a 1500 °C. Estas dos temperaturas son las que resultan más relevantes a efectos prácticos, pues son las que indican el comienzo de la fusión propiamente dicha. En este caso, se puede concluir que esto resultaría beneficioso al momento de la combustión del hidrocarbón en calderas, ya que la temperatura de fusión sería muy superior a la usual dentro de estos equipos.

**Tabla 10:** Temperaturas de fusión para cenizas de hidrocarbón obtenidos en el laboratorio, empleando iguales condiciones que en el ensayo piloto.

Temperatura (°C)			
IT	ST	HT	FT
1312	1419	> 1500	> 1500

La temperatura de fusión de una muestra de cenizas es función de la composición de estas: una mayor proporción de constituyentes de bajo punto de fusión llevarán a una temperatura de fusión baja, mientras que proporciones mayores de sustancias de alto punto de fusión aumentarán la temperatura de fusión de la mezcla. La presencia de componentes ácidos, como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ , tienden a aumentar la temperatura de fusión de las cenizas, mientras que componentes básicos, como  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  y  $\text{Na}_2\text{O}$ , tienden a bajarla [Xie et al., 2021]. En particular, contenidos muy elevados de metales alcalinos, como sodio y potasio, disminuyen considerablemente la temperatura de fusión de las cenizas al reaccionar con el silicio para dar lugar a silicatos [Čepauskiene et al., 2018].

**Tabla 11:** Composición elemental de las cenizas de hidrocarbón.

Elemento	Composición (% másico)
Na	1,7
Mg	4,9
Al	2,4
Si	3,2
Cl	4,4
K	5,0
Ca	11,7
Fe	3,1
P	3,4
Mn	0,7
S	0,8

Para las cenizas de hidrocarbón analizadas en este trabajo, se presentan en la Tabla 11 algunos de sus constituyentes principales, determinados por espectroscopia de fluorescencia de rayos X (XRF).

Se observa que el bajo contenido de silicio y alto en calcio y potasio del hidrocarbón (y sus cenizas) lo emparentan con la biomasa de origen lignocelulósico [Saidur et al., 2011]. Sin embargo, la presencia de algunos elementos menos usuales, como el cloro, lo ubican en una categoría aparte, lo cual está en concordancia con lo observado por algunos autores en cuanto al muy diverso contenido mineral presente en las plantas de *Eichhornia crassipes* [Pintor-Ibarra et al., 2018]. En lo que respecta a los elementos que contribuyen a su alto punto de fusión, se observa especialmente que su contenido de potasio es similar (en torno al 5 %) al presente en cenizas de maderas con punto de fusión alto (es decir, cercano a los 1500 °C), razón que explicaría el comportamiento observado con las cenizas aquí estudiadas [Olanders & Steenari, 1995].

### III.1.4 Propiedades del agua de proceso

#### Composición química, ensayo a escala piloto

Luego de completada la reacción y de haber enfriado la mezcla reaccionante, se procedió a la separación del sólido y el líquido. Esto se realizó, en primer lugar, y como ya fue mencionado, utilizando un embudo Büchner. El sólido ahí obtenido, con una humedad del 83 %, fue luego secado en estufa. Únicamente el agua obtenida en el proceso de filtrado es lo que se denominará, en adelante, como *agua de proceso*. Es por este motivo que algunos balances de masa resultarán aproximados, ya que no se tomó en cuenta el agua que quedó retenida en el embudo junto con el producto sólido.

En la Tabla 12 se muestran los diferentes parámetros determinados para el agua de proceso obtenida en este primer ensayo, a escala piloto.

**Tabla 12:** Propiedades del agua de proceso del ensayo industrial  
 DOC: Carbono orgánico disuelto, TOC: Carbono orgánico total, TIC: Carbono inorgánico total

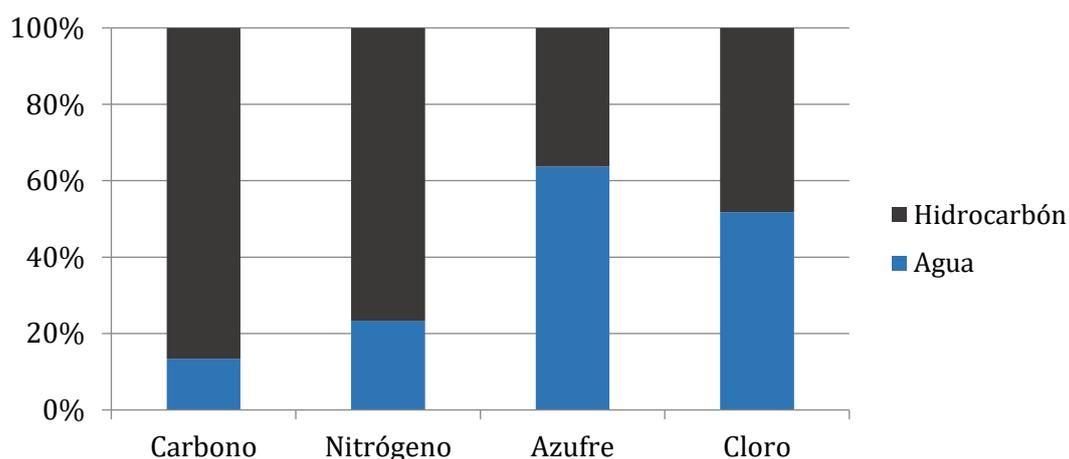
Parámetro	Unidad	Valor
Masa total	kg	115,8
DOC	mg/L	9178
TOC	mg/L	9282
TIC	mg/L	72
Cloruros	mg/L	2460
Sulfatos	mg/L	1602
Nitratos	mg/L	5,02
Amonio	mg/L	266
Nitrógeno	mg/L	569
Aluminio	mg/L	1,87
Calcio	mg/L	2002
Hierro	mg/L	129
Potasio	mg/L	4199
Magnesio	mg/L	1256
Sodio	mg/L	577
Fósforo	mg/L	85,6

En primer lugar, se puede observar el alto contenido de carbono disuelto en dicha agua, en su gran mayoría de naturaleza orgánica. Según la bibliografía consultada, este es, principalmente, proveniente de diversos intermediarios de reacción formados durante

### Capítulo III: Resultados y discusión

la degradación de la biomasa, y su posterior recombinación en moléculas orgánicas que no llegan a condensar como producto sólido. Esto incluye especies como ácidos orgánicos (acético, fórmico, propiónico, láctico, glicólico, levulínico, y otros), aldehídos, y otros intermediarios de reacción (fenoles, HMF, furfural, y diversos azúcares) [Becker et al., 2014; Kambo et al., 2018; Sevilla & Fuertes, 2009; R. Sharma et al., 2019; Stemann et al., 2013].

Asimismo, si se toma en cuenta la masa de agua de proceso obtenido, se puede concluir que unos 1100 g de carbono (el 12 % del total) migraron de la biomasa a la fase acuosa. Similar análisis se puede realizar con el resto de los elementos, para determinar de qué manera se reparten entre la fase sólida y la líquida. Un esquema para cuatro elementos, carbono, nitrógeno, azufre y cloro, se observa en la Figura 37.



**Figura 37:** Reparto de elementos entre la fase líquida y sólida del ensayo industrial

Mientras elementos como el carbono y el nitrógeno tendieron a permanecer principalmente en el producto sólido, elementos como el azufre y el cloro se repartieron casi equitativamente entre ambas fases.

La presencia de algunas especies en el agua de proceso, en particular potasio, fósforo y nitrógeno, componentes esenciales de fertilizantes de uso comercial [Ling & Silberbush, 2002; Van Duivenbooden et al., 1996; Zhao et al., 2010], es lo que lleva a plantear la utilización de esta agua para riego y nutrición de plantas.

### Composición química, ensayos a escala de laboratorio

En la Tabla 13 se informan los parámetros determinados para el agua de proceso obtenida en los ensayos de laboratorio, al trabajar en condiciones similares a las del ensayo a escala piloto (esto es, a una temperatura de 200 °C, con ácido sulfúrico, con un pH inicial igual a 1, y con un tiempo de reacción de cuatro horas).

**Tabla 13:** Propiedades del agua de proceso de los ensayos a escala de laboratorio utilizando ácido sulfúrico como medio de reacción

Parámetro	Unidad	Valor
TOC	mg/L	8907
pH	-	4,5
Nitrógeno	mg/L	285
Fósforo	mg/L	135

Nuevamente, se observa que el contenido de carbono disuelto en el líquido es elevado (cerca de los 9 gramos por litro de solución, similar a lo obtenido en el ensayo a mayor escala). También es de esperar que este carbono provenga de moléculas orgánicas formadas durante el proceso de carbonización, como intermediarios de reacción. La naturaleza de estas especies se pudo confirmar mediante análisis de FTIR y espectroscopía Raman, como se verá más adelante dentro de este capítulo.

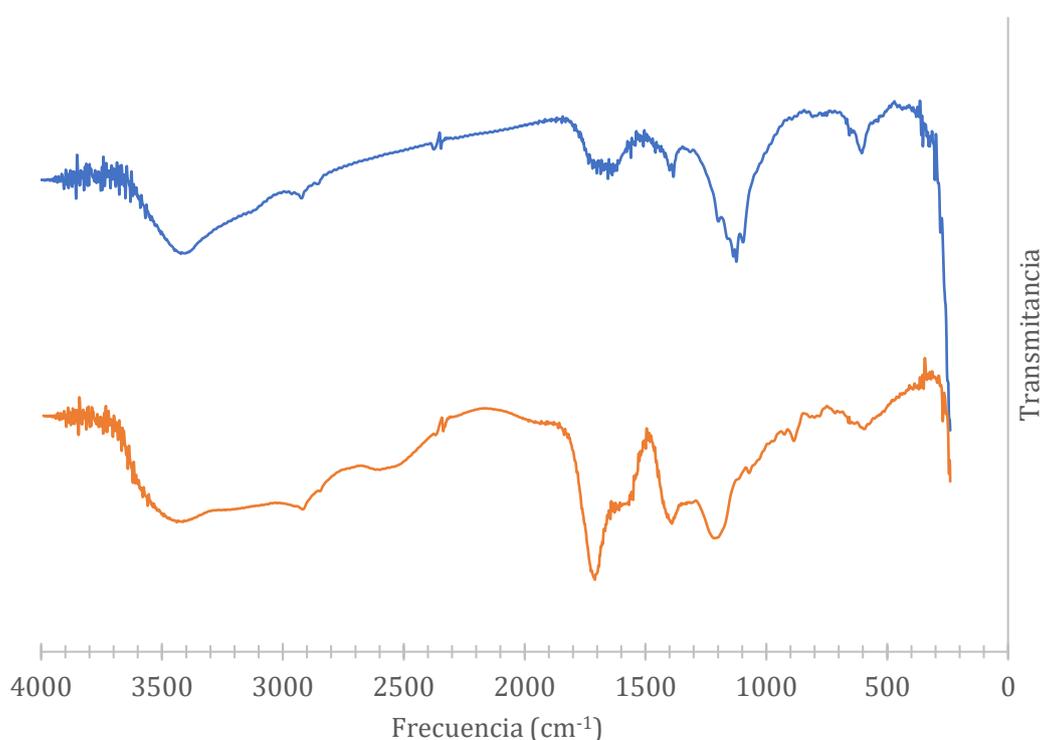
También se observan aquí valores relativamente altos de elementos como nitrógeno y fósforo, del mismo orden de magnitud de lo observado en el ensayo a escala piloto (aunque con diferencias significativas), lo que otra vez permite suponer que este líquido podría resultar beneficioso para el crecimiento vegetal. Por este motivo es que luego se realizaron ensayos de germinación de semillas de diversas especies vegetales con esta agua de proceso, para determinar si estos nutrientes, sumados a las demás especies presentes en ella, resultan beneficiosas para el crecimiento vegetal o si, por el contrario, pueden afectar su desarrollo.

Por último, se observa en este caso que el pH del agua de proceso es bastante mayor que el de la solución ácida con la que se empezó a trabajar: 4,5 al final de la reacción, y 1 al comienzo de esta. Dado que no se cuenta con información de este parámetro para el agua obtenida del ensayo a escala piloto, no es posible compararlos entre sí, pero es de esperar que haya tenido un valor similar, ya que en todos los ensayos de laboratorio se

### Capítulo III: Resultados y discusión

obtuvieron valores de pH similares, sin importar la acidez del medio al inicio de la reacción, ni el ácido utilizado: el agua de proceso, en todos estos casos, tuvo un valor de pH de entre 4,0 y 5,5. Este hecho podría tener su origen en los ácidos formados durante la reacción, como se discutirá más adelante en este trabajo (sección III.2.4).

En la Figura 38 se muestran los espectros obtenidos por FTIR para el agua de proceso de los ensayos de laboratorio desarrollados por cuatro horas, a 200 °C, usando tanto ácido sulfúrico como ácido cítrico como medio de reacción. Asimismo, en la Tabla 14 y la Tabla 15 se presenta un resumen de las principales especies identificadas en este análisis, según referencias habituales para esta técnica [Skoog et al., 2008].



**Figura 38:** Espectrogramas IR para las aguas de proceso obtenidas al trabajar con ácido sulfúrico (arriba) y con ácido cítrico (abajo)

Se observa evidencia que confirma la presencia de algunas especies formadas durante los procesos de hidrólisis y recombinación de las moléculas constituyentes de la biomasa, generando una solución acuosa con alta complejidad en su composición; se encontró evidencia de la presencia de grupos funcionales característicos de diversos compuestos, entre los que se distinguen alcoholes, fenoles, ésteres, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, compuestos nitrogenados, éteres, y más compuestos que han sido identificados previamente por otros autores en el agua de proceso, al trabajar con otras

### Capítulo III: Resultados y discusión

fuentes de biomasa [Funke & Ziegler, 2010; R. Li & Shahbazi, 2015; Libra et al., 2011; Shrestha et al., 2021].

**Tabla 14:** Principales picos identificados en el espectrograma IR para el agua de proceso obtenida trabajando con ácido sulfúrico

Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de compuesto	Grupo
3600 - 3200	alcoholes, fenoles	O-H
2970 - 2850	alcanos	C-H
2350	dióxido de carbono	O=C=O
2000 - 1900	alenos	C=C=C
1760 - 1690	ésteres, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, amidas primarias	C=O
1690 - 1640	iminas, oximas	C=N
1600 - 1500	anillos aromáticos	C=C
1570 - 1500	compuestos nitro	-NO <sub>2</sub>
1415 - 1380	sulfatos	S=O
1200 - 1050	alcoholes terciarios, secundarios y primarios, éteres alifáticos	C-O
895 - 885	alquenos	C=C
600	bromuro	

En el espectro correspondiente al agua de proceso obtenida al trabajar con ácido sulfúrico, se observan además picos que delatan la presencia de sulfatos, remanentes del ácido agregado al medio. Asimismo, en el caso del espectro obtenido en el agua de proceso que se obtuvo al trabajar con ácido cítrico, si bien la forma general es bastante similar, lo cual evidencia la presencia de las mismas especies, se reconocen algunos picos diferentes; en particular, se ven bandas correspondientes a un ácido conjugado, en 1710 cm<sup>-1</sup> (en este caso, remanentes de ácido cítrico), así como bandas correspondientes a alenos (2000 cm<sup>-1</sup>) y alquenos (885 cm<sup>-1</sup>).

Por último, también se observa en ambos espectros una banda cerca a los 600 cm<sup>-1</sup>, que corresponde al bromuro en el que fue embebido el líquido.

### Capítulo III: Resultados y discusión

**Tabla 15:** Principales picos identificados en el espectrograma IR para el agua de proceso obtenida trabajando con ácido cítrico

Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de compuesto	Grupo
3600 - 3200	alcoholes, fenoles	O-H
2970 - 2850	alcanos	C-H
2350	dióxido de carbono	O=C=O
1760 - 1690	ésteres, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, amidas primarias	C=O
1690 - 1640	iminas, oximas	C=N
1620 - 1540	sales de carboxilatos	C=O
1600 - 1500	anillos aromáticos	C=C
1570 - 1500	compuestos nitro	-NO <sub>2</sub>
1415 - 1380	sulfatos	S=O
1200 - 1050	alcoholes terciarios, secundarios y primarios, éteres alifáticos	C-O
600	bromuro	

#### Ensayos de germinación

En la Tabla 16 y en la Tabla 17 se presentan, respectivamente, los resultados de germinación para las semillas de *Lactuca sativa* y *Sorghum bicolor*, con las diferentes diluciones del agua de proceso probadas. Se indica el porcentaje de agua de proceso en la mezcla líquida en la que se probó la germinación; por lo tanto, el blanco, realizado solamente con agua destilada, aparece con una concentración de 0 %.

### Capítulo III: Resultados y discusión

**Tabla 16:** Resultados de los ensayos de toxicidad aguda para *Lactuca sativa*.  
Las longitudes indicadas son los promedios para las semillas germinadas.

Lactuca sativa						
Conc. (%)	Germ. (%)	Long. raíz (cm)	Long. tallo (cm)	GS	ER	EH
0	98	2,54	2,28	-	-	-
1	75	2,50	2,12	-0,237	-0,016	-0,068
2,5	71	2,08	2,01	-0,274	-0,181	-0,118
5	64	1,53	1,46	-0,348	-0,397	-0,359
10*	0	0	0	-1	-1	-1
25	0	0	0	-1	-1	-1
50	0	0	0	-1	-1	-1
100	0	0	0	-1	-1	-1

\*En estas placas se detectó la presencia de hongos al culminar el período de incubación

**Tabla 17:** Resultados de los ensayos de toxicidad aguda para *Sorghum bicolor*.  
Las longitudes indicadas son los promedios para las semillas germinadas.

Sorghum bicolor						
Conc. (%)	Germ. (%)	Long. raíz (cm)	Long. tallo (cm)	GS	ER	EH
0	100	5,82	1,83	-	-	-
1	90	4,66	1,52	-0,100	-0,199	-0,166
2,5	91	5,23	5,12	-0,091	-0,101	1,797
5	90	6,11	5,98	0,102	0,049	2,266
10	93	1,83	0,87	-0,067	-0,608	-0,430
25	0	0	0	-1	-1	-1
50	0	0	0	-1	-1	-1
100	0	0	0	-1	-1	-1

De estos resultados se pueden sacar varias conclusiones. Por un lado, se observa un claro efecto perjudicial del agua de proceso sin diluir en la viabilidad de las especies vegetales estudiadas: en ambos casos, se observa una inhibición total de la germinación. Este efecto se mantiene incluso a concentraciones de hasta un 25 % y, para el caso de las pruebas con *Lactuca sativa*, a una concentración del 10 %. De esto se desprende que no sea posible considerar concentraciones de 10 % o superiores como seguras para el

### Capítulo III: Resultados y discusión

crecimiento vegetal, salvo que se pueda demostrar en un estudio similar que la especie vegetal de interés no sufrirá efectos adversos significativos. A menores concentraciones, el efecto en la germinación es de una inhibición leve y media, como lo muestran los valores de GS, mayores a -0,5.

Analizando los índices ER y EH, se observa que la solución con 10 % de concentración de agua de proceso, si bien no inhibió la germinación de las semillas de *Sorghum bicolor*, sí presentó una toxicidad que puede ser considerada como moderada o alta (valores entre -0,25 y -0,75). Para concentraciones inferiores, la toxicidad va decreciendo para ambas especies estudiadas, lo que se observa en el aumento de ambos índices (con valores que llegaron a ser superiores a -0,25). Para el caso de las soluciones de 2,5 y 5 %, se observa un fenómeno de hormesis sobre las semillas de sorgo ya que, si bien la germinación se vio levemente inhibida, las que sí germinaron alcanzaron un desarrollo notoriamente superior al de las muestras de control (lo que se traduce en valores para ER y EH superiores a 0). Esto podría ser indicativo de un efecto positivo del agua de proceso para esta especie vegetal, en este rango de concentraciones, lo que, no obstante, debería ser verificado con un mayor número de ensayos.

Los efectos negativos del agua de proceso, en particular sobre la germinación de semillas de *Lactuca sativa*, deberían originarse en la composición del agua de proceso. Una posibilidad sería que estos efectos se debieran a la acidez de dicha agua. Sin embargo, esta hipótesis parece poco convincente, en tanto se han reportado efectos positivos de valores de pH bajos en el desarrollo de las raíces de esta planta [Inoue et al., 2000] y que, aun cuando en algunos casos la acidez del agua parecería tener efectos negativos, estos se manifiestan a valores de pH muy por debajo de los utilizados en el caso en estudio (el agua de proceso usada tenía un pH de 4,5) [Reynolds, 1975].

Otra posibilidad es que la alta concentración de nutrientes en el agua de proceso resulte perjudicial para la germinación de *Lactuca sativa*. Efectos similares se han reportado con otros fertilizantes experimentales, así como para fertilizantes comerciales, todos estos con concentraciones similares a la del agua aquí analizada, y los cuales deben ser diluidos a no menos de un 10 % de su concentración original para evitar efectos nocivos sobre estas semillas [Phibunwatthanawong & Riddech, 2019].

### Capítulo III: Resultados y discusión

La última posibilidad es que el comportamiento observado tenga su origen en otras de las especies químicas presentes en esta agua. Entre los compuestos formados durante la etapa de hidrólisis de la materia prima se encuentran, por ejemplo, compuestos fenólicos, algunos de los cuales tienen efectos inhibidores probados en algunas especies vegetales [Muscolo et al., 2001; Reigosa et al., 1999; R. D. Williams & Hoagland, 1982]. De todas formas, en algunos casos se demostró que solo demoran la germinación, en lugar de inhibirla significativamente, e incluso llegan a tener efectos estimulantes en otras especies.

Debido a todo lo anterior, como conclusión general de estos ensayos se tiene que, en caso de querer utilizar esta agua para favorecer el crecimiento vegetal, de forma de aprovechar los nutrientes presentes en ella, sería necesario en primer lugar determinar la concentración máxima segura, de forma de no inhibir el crecimiento de la planta (lo que, según estos análisis, se ubicaría en concentraciones inferiores al 10 %), pero también sería necesario realizar experimentos de mayor duración sobre plantas en distintas etapas de desarrollo, para poder confirmar o descartar efectos positivos del agregado de esta agua sobre estas plantas, así como también para determinar si existe un período en el cual el efecto de agregar esta agua tuviera un efecto netamente positivo.

### III.1.5 Carbón activado

#### Generalidades

Los primeros ensayos de obtención de carbón activado a partir del hidrocarbón, utilizando el método descrito en II.3, fueron realizados utilizando el producto sólido obtenido durante los ensayos de carbonización denominados como *estándar*; esto es, por un tiempo de cuatro horas, a una temperatura de 200 °C, utilizando ácido sulfúrico como medio de reacción, a un pH de 1. El carbón activado así obtenido fue caracterizado, y se determinó que su área superficial específica era de tan solo 22 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, valor muy inferior a lo habitual para cualquier tipo de carbón activado (habitualmente de entre 100 y 1000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), y más parecido al valor que se obtendría para un carbonizado sin activar [Gray et al., 1985; Várhegyi et al., 2006].

Este hecho podría deberse a la alta concentración de cenizas del material de partida (22,0 %), lo que a su vez lleva a que el contenido de cenizas del carbón activado sea también alto; en este caso, resultó ser de 46,9 %. Esto podría provocar taponamiento de la porosidad en el carbón activado, reduciendo entonces su área superficial [Schröder et al., 2007].

Por este motivo, se decidió producir el carbón activado a partir de un hidrocarbón obtenido de plantas previamente tratadas con ácido clorhídrico, como fue descrito en la sección II.6. De esta manera, el material de partida contó con un contenido de cenizas de solamente 5,9 %, mucho más en línea con lo habitual en los precursores usuales. Los carbones activados obtenidos a partir de este material contaron con propiedades mucho más adecuadas, como se verá en las siguientes secciones.

Los tres carbones activados producidos, con tiempos de activación de 30, 60 y 90 minutos (manteniendo el resto de las condiciones iguales) se denominarán en adelante como CA-30, CA-60, y CA-90, respectivamente.

#### Rendimiento de los ensayos

En la Tabla 18 se pueden observar las masas de precursor utilizado en cada ensayo de activación, así como la masa de carbón activado obtenido, y el rendimiento de cada uno

### Capítulo III: Resultados y discusión

de estos (es decir, el cociente entre la cantidad de carbón activado obtenido respecto a la cantidad de precursor utilizada).

**Tabla 18:** Masas de precursor y carbón activado, rendimientos y contenido de cenizas para cada ensayo de activación

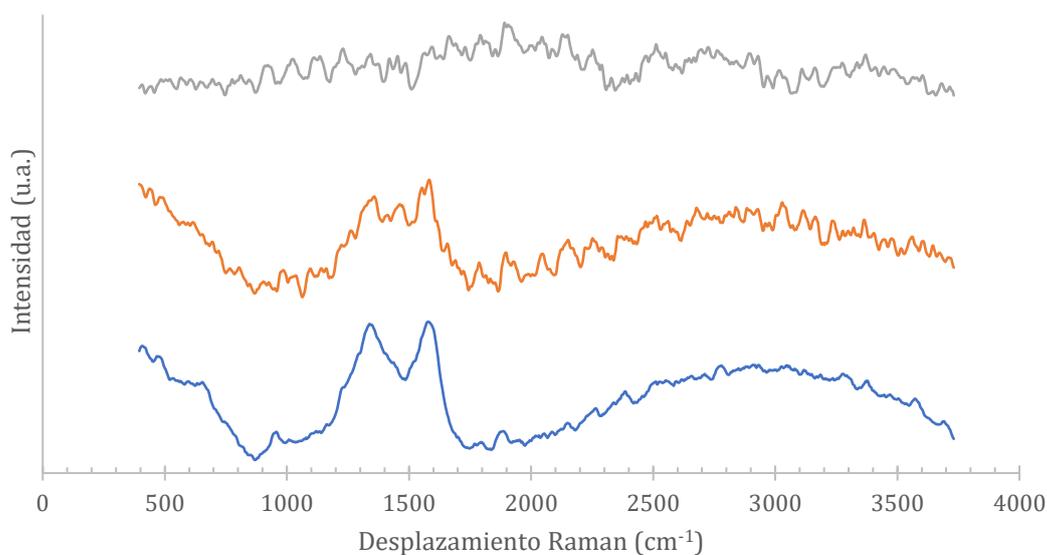
Carbón activado	Masa inicial (g)	Masa final (g)	Rendimiento (%)	Contenido de cenizas (%)
CA-30	8,5402	3,3564	39,3	16,2
CA-60	8,0514	2,7684	34,4	18,8
CA-90	7,6786	2,2712	29,6	21,6

El rendimiento disminuyó a medida que fue aumentando el tiempo de activación. Esto condice perfectamente con el comportamiento esperado, dado que un mayor tiempo de circulación de dióxido de carbono conduce a una mayor disminución del material carbonoso, debido a la reacción que tiene lugar entre ambos (ver Ecuación 3).

Asimismo, esto tiene como contrapartida un aumento del contenido de cenizas del carbón activado: ya que estas no se ven atacadas por el gas activante, su contenido se va concentrando a medida que se consume parte de la matriz carbonosa.

#### **Estudio de morfología y propiedades texturales**

Un primer análisis del cambio logrado durante la activación del hidrocarbón se puede visualizar en los espectros Raman obtenidos. La Figura 39 muestra los espectros de la materia prima (jacinto de agua), el de un hidrocarbón utilizado como precursor de la activación, y el de uno de los carbones activados obtenidos (los espectros de los tres carbones activados resultaron similares). Se observa ahí como el hidrocarbón presenta un cierto grado de grafitización, producto del proceso de carbonización al que fue sometida la materia prima, evidenciado por la aparición de las bandas D y G (ubicadas aproximadamente en  $1350$  y  $1590\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente), que son características de los átomos de carbono con hibridación  $sp^2$ , y que estaban previamente ausentes del material de partida. Existen también picos que se suelen explicar como la contribución de la fracción amorfa del material, como el que se observa cercano a  $1500\text{ cm}^{-1}$  [Zhang et al., 2024]. Para el carbón activado, las bandas D y G se muestran más definidas, con menor cantidad de contribuciones de carbono amorfo, lo que es coherente con el proceso de activación que tuvo lugar.



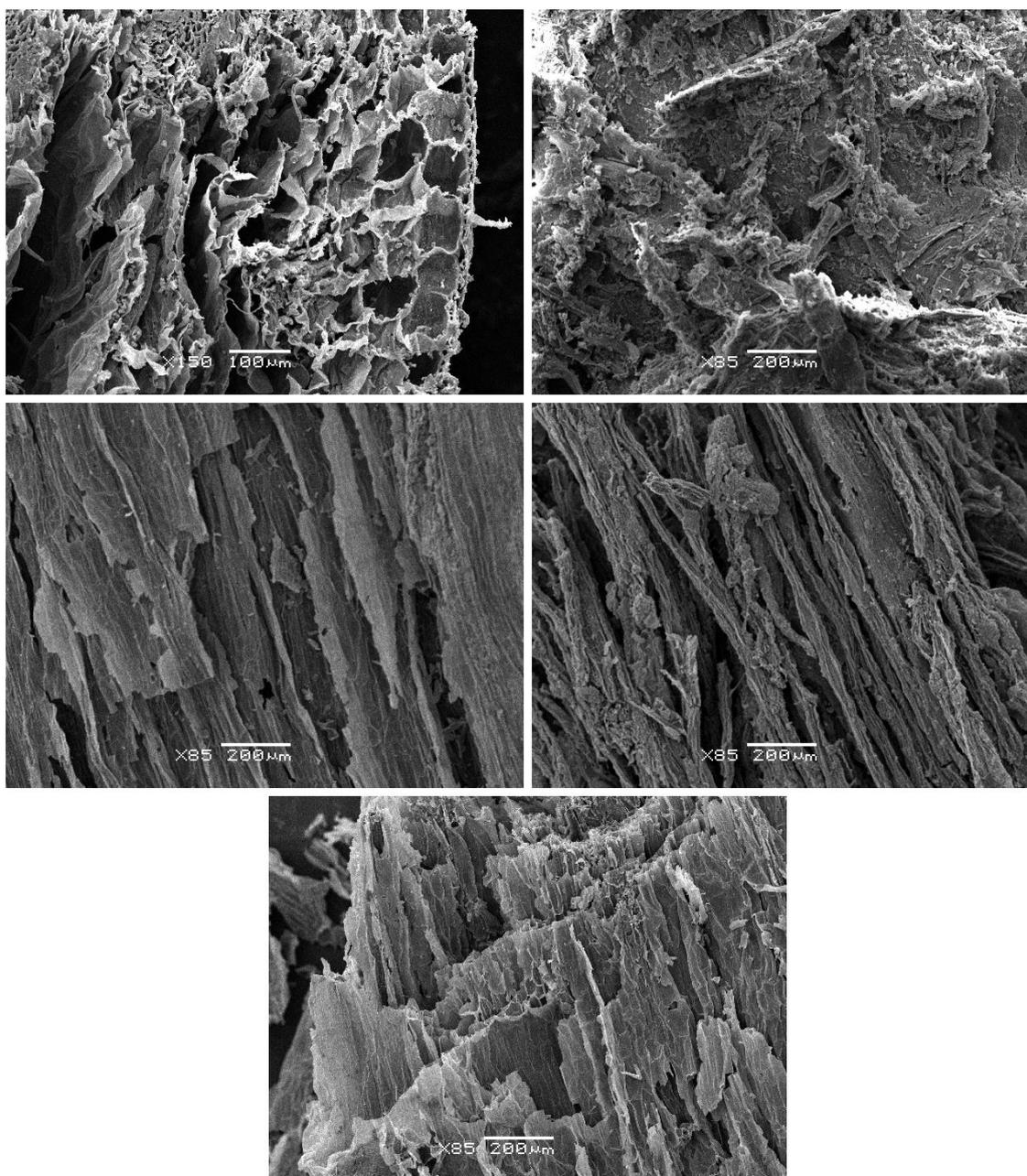
**Figura 39:** Espectros Raman para el jacinto de agua, el hidrocarbón y un carbón activado. Arriba: jacinto de agua, medio: hidrocarbón, abajo: carbón activado.

Un segundo acercamiento al estudio de las propiedades texturales del carbón activado se puede realizar mediante el análisis de las micrografías. Estas pueden permitir observar cambios a escala macro y microscópica al realizarse el proceso de activación de la biomasa.

En la Figura 40 se pueden observar algunas de las imágenes obtenidas de los camalotes previos a su carbonización, luego del tratamiento de CHT y, finalmente, luego de activaciones físicas de 30, 60 y 90 minutos de duración.

Estas imágenes permiten, por un lado, comprobar que el tratamiento hidrotérmico no modifica significativamente la morfología de la biomasa a nivel macroscópico: se conservan, sin cambios demasiado apreciables, las principales características de las diferentes regiones de la planta, como las estructuras esponjosas de los bulbos flotantes, o las fibras de la zona radicular.

En cambio, luego del tratamiento de activación, la morfología del carbón activado obtenido empieza a diferir más significativamente de la de las plantas y el hidrocarbón del que se originó: si bien a escala macroscópica todavía conserva buena parte de la forma de estos precursores, a escala microscópica es visible el grado de ataque sufrido durante la activación física. Como se ve en las imágenes de la Figura 40, este efecto aparenta ser más pronunciado cuanto mayor es el tiempo de activación.



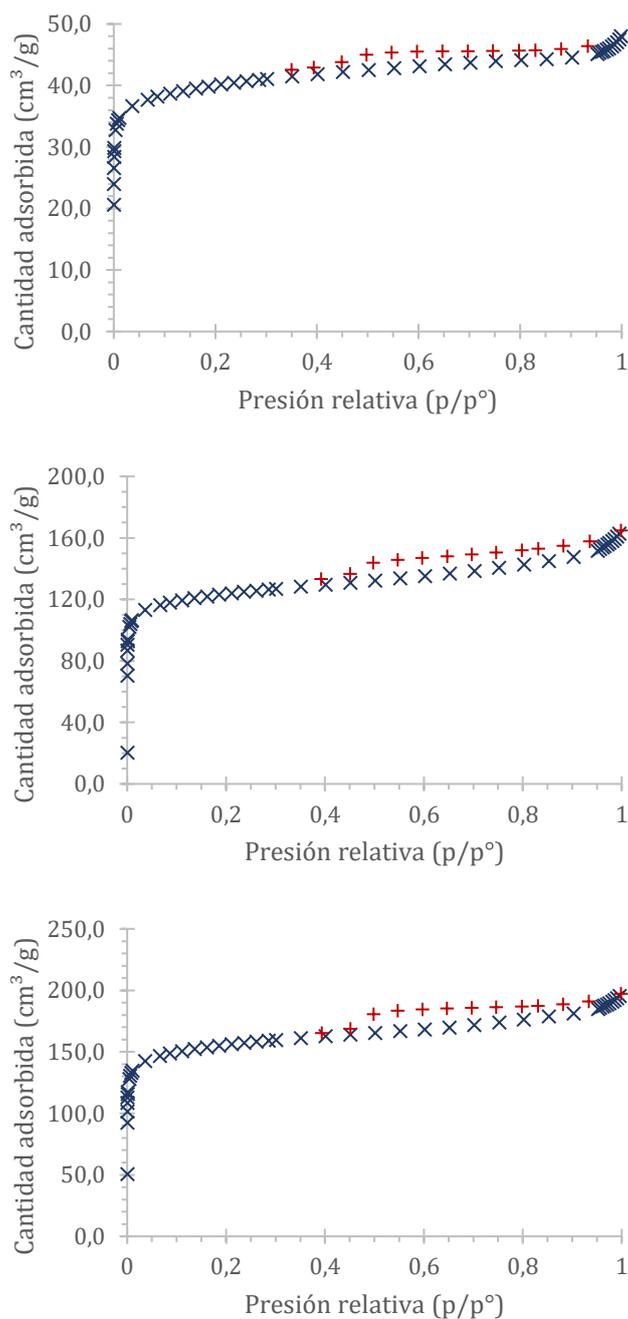
**Figura 40:** Imágenes de SEM de plantas, hidrocarbón y carbones activados.  
Arriba izquierda: biomasa sin tratamiento hidrotérmico. Arriba derecha: hidrocarbón.  
Medio izquierda: CA-30. Medio derecha: CA-60. Abajo: CA-90.  
*Imágenes obtenidas por la Unidad de Microscopía Electrónica de la Facultad de Ciencias, Udelar.*

Un reflejo de este efecto, pero ya a escala nanométrica, se puede observar en los resultados del resto de los ensayos de determinación de propiedades texturales del carbón activado.

En la Figura 41 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K obtenidas para CA-30, CA-60 y CA-90. Por su forma, todas ellas se pueden clasificar

### Capítulo III: Resultados y discusión

como de tipo IV, con un ciclo de histéresis de tipo H4, típico de materiales mesoporosos [Thommes et al., 2015]. La única diferencia entre las tres isotermas está en la cantidad de gas adsorbido, que es mayor cuanto mayor es el área superficial específica de cada carbón activado.



**Figura 41:** Isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K para CA-30 (arriba), CA-60 (medio) y CA-90 (abajo). Las cantidades adsorbidas están informadas a TPE.

### Capítulo III: Resultados y discusión

Al comparar los resultados de área superficial específica ( $a_s$  (BET)) de los tres carbones activados (Tabla 19) se puede corroborar el efecto del mayor tiempo de activación en la formación de porosidad: mientras que CA-30 presenta un área superficial de poco más de  $150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (un valor relativamente bajo para un carbón activado), CA-90 alcanza un valor de  $604 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , más en línea con lo usual para este tipo de materiales. Una mayor área superficial está relacionada con un mejor desempeño en algunas aplicaciones de adsorción, pero no es el único factor relevante, ya que también influyen otros parámetros geométricos, como el tamaño de los poros y su distribución en el material.

**Tabla 19:** Áreas BET de los tres carbones activados estudiados

Carbón activado	$a_s$ (BET) ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )
CA-30	$154,5 \pm 0,5$
CA-60	$475,4 \pm 1,8$
CA-90	$604,0 \pm 1,0$

Aplicando otros modelos más específicos para el tipo de material obtenido se pueden estimar otros valores de área superficial para los carbones activados, así como para calcular la distribución de tamaño de poros, es decir, la proporción de los poros del carbón activado con dimensiones en un determinado rango [Brodawka et al., 2022]. En este caso, como ya fue mencionado en la sección II.5.4, se aplicó el método NLDFT, con un modelo adecuado para la adsorción de nitrógeno en carbón.

**Tabla 20:** Área superficial específica, volumen de microporos y mesoporos, y volumen total de poros ( $V_{\text{mic}}$ ,  $V_{\text{mes}}$  y  $V_{\text{T}}$ , respectivamente), determinados por el método NLDFT.

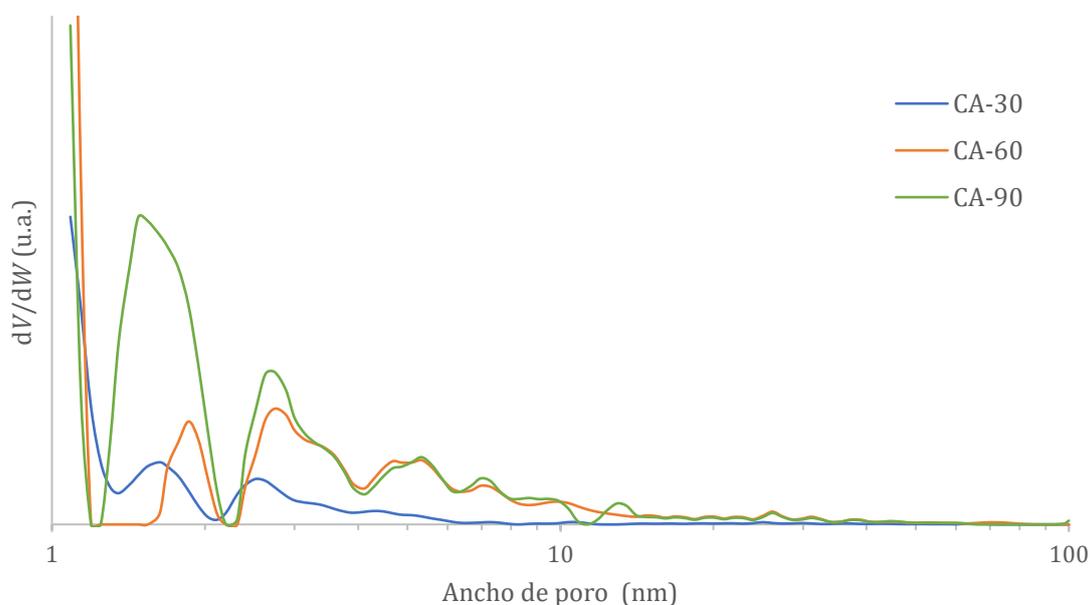
Carbón activado	$a_s$ (NLDFT) ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	$V_{\text{mic}}$ ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )	$V_{\text{mes}}$ ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )	$V_{\text{T}}$ ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )
CA-30	14,8	0,055	0,011	0,066
CA-60	141,9	0,168	0,060	0,228
CA-90	171,9	0,212	0,061	0,273

Las áreas superficiales, el volumen total de poros, y su distribución de tamaño determinados con este método se muestran en la Tabla 20. **Tabla 20:** Área superficial específica, volumen de microporos y mesoporos, y volumen total de poros ( $V_{\text{mic}}$ ,  $V_{\text{mes}}$  y  $V_{\text{T}}$ , respectivamente), determinados por el método NLDFT.. Adicionalmente, la Figura

### Capítulo III: Resultados y discusión

42 muestra la distribución de tamaño de poros para cada uno de los tres carbones de forma gráfica.

Se observa, en primer lugar, que las áreas calculadas por este método no coinciden con las áreas BET. Esto es de esperar, ya que ambos métodos utilizan los datos del estudio de adsorción de nitrógeno de forma distinta, ajustándolos a diferentes modelos para la geometría interna del material. Para complementar este análisis, con el fin de determinar cuál de los modelos da resultados más provechosos a efectos de analizar las potenciales aplicaciones del carbón activado, se realizará en la próxima sección una estimación del área superficial específica a partir de las cantidades adsorbidas de otra molécula estudiada en este trabajo, el azul de metileno.

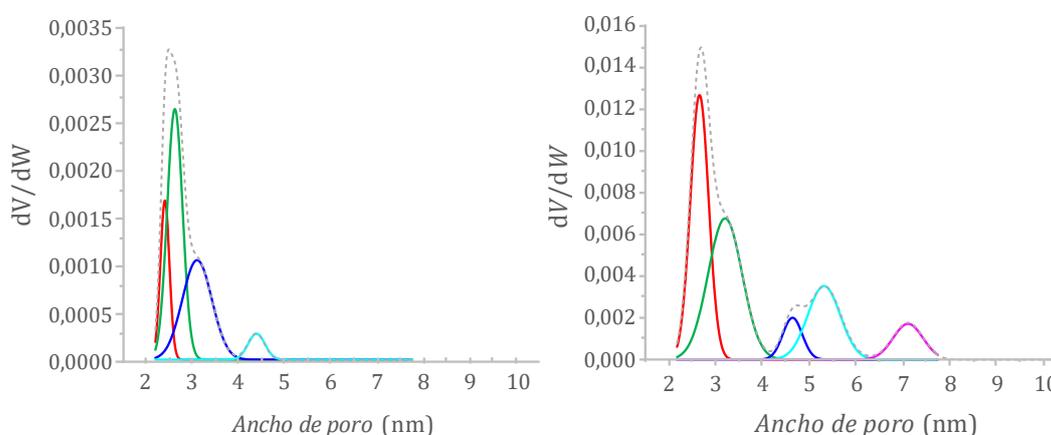


**Figura 42:** Distribución de tamaño de poros de los tres carbones activados estudiados.

El análisis del volumen total de micro y mesoporos permite concluir que los tres carbones activados son principalmente microporosos, ya que los microporos representan alrededor de las tres cuartas partes del volumen total de poros (83 % del volumen total para el caso de CA-30, 78 % del total para el caso de CA-90), en concordancia con algunos valores informados en la literatura [Q. F. Wu & Zhang, 2012]. Asimismo, el volumen total de poros, que oscila entre 0,066 y 0,273  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$  según el material se encuentra dentro del rango usual para carbones activados [B. Wang et al., 2016].

### Capítulo III: Resultados y discusión

Al analizar la distribución de los tamaños de poros (Figura 42), se observa en primer lugar un fuerte pico centrado en 1 nm para todos los carbones (mostrado parcialmente en la figura). Esto es una anomalía conocida del modelo utilizado para su determinación [Ustinov & Do, 2004], por lo que no será tomada en cuenta para el análisis posterior. Luego se observan diferencias en los tipos de poros presentes en los tres carbones, especialmente al comparar CA-30 con CA-90: además de la mayor proporción de microporos que presenta el primero de estos carbones (como se explicó en el párrafo anterior), se ve que este también tiene una porosidad con una distribución de tamaño más homogénea, y concentrada principalmente en poros de pequeño tamaño (en el entorno de los 2 nanómetros de ancho), mientras que CA-90 presenta una mayor heterogeneidad en su distribución de tamaño de poros, con una mayor proporción de poros de tamaño mayor a los 2 nanómetros. Todo esto se puede ver más claramente en la Figura 43, en la cual se realizó una deconvolución de las curvas de distribución de tamaño de poros de CA-30 y CA-90, para los poros de entre 2 y 10 nanómetros de ancho.



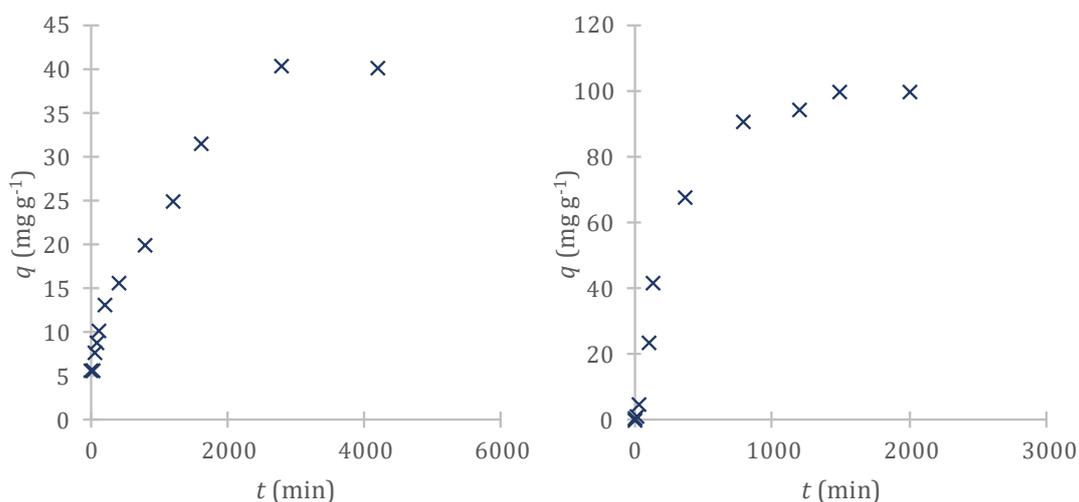
**Figura 43:** Deconvolución de los gráficos de distribución de tamaño de poros para CA-30 y CA-90. Izquierda: CA-30. Derecha: CA-90.

Por estos motivos, sería de esperar un mejor desempeño de CA-90 en aplicaciones de adsorción de moléculas de mayor tamaño, mientras que CA-30 podría resultar más eficiente para la separación de moléculas de menor tamaño. Estas aplicaciones serán analizadas en mayor detalle en la siguiente sección.

#### **Adsorción de azul de metileno: cinéticas e isothermas**

### Capítulo III: Resultados y discusión

Para estos ensayos, como ya fue mencionado, debido a las diferentes propiedades que presentan, se trabajó con los carbones activados CA-30 y CA-90, es decir, aquellos con tiempos de activación de 30 minutos y de 90 minutos, respectivamente.



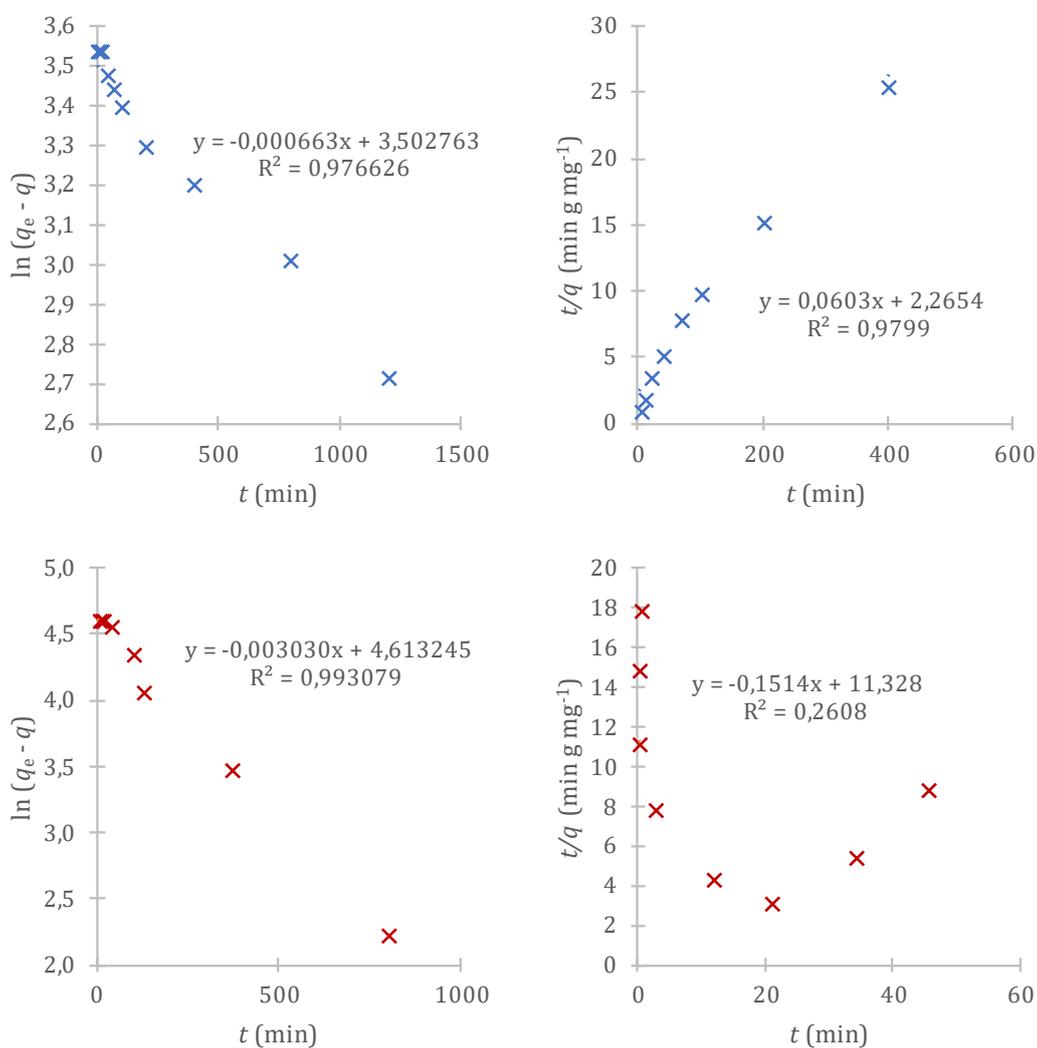
**Figura 44:** Cinéticas de adsorción de azul de metileno sobre carbón activado. Izquierda: CA-30. Derecha: CA-90.

Las curvas correspondientes a la cinética de adsorción de azul de metileno sobre estos dos carbones activados se muestran en la Figura 44, donde  $q$  representa la cantidad de adsorbato, expresada en miligramos de azul de metileno adsorbido por gramo de carbón activado. Se puede apreciar que el equilibrio de adsorción se alcanza más rápidamente para CA-90 que para CA-30 (alrededor de 24 horas para el primer caso, cerca de 48 horas para el segundo). Esto se correlaciona con la porosidad de los carbones: un mayor grado de porosidad, y con mayor diámetro interno, como en el caso de CA-90, va a permitir una mejor difusión de la molécula de adsorbato en su interior. Dadas las dimensiones relativamente grandes de la molécula de azul de metileno, este efecto resulta ser un factor clave para el establecimiento del equilibrio de adsorción.

En la Figura 45 se muestran los gráficos de ajuste de los datos experimentales de adsorción de azul de metileno sobre CA-30 y CA-90 a los dos modelos cinéticos probados, y en la Tabla 21 se presentan los parámetros clave determinados para estos

modelos.

Se observa que CA-90 presenta un muy buen ajuste al modelo cinético de pseudo orden uno ( $r^2 > 0,99$ ) y un ajuste deficiente para el modelo de pseudo orden dos ( $r^2 \cong 0,26$ ), lo que llevó a que no se determinaran los parámetros del modelo para este carbón, mientras que CA-30 presenta un buen ajuste a ambos modelos cinéticos ( $r^2 \cong 0,97$  en ambos casos).



**Figura 45:** Ajustes de los modelos cinéticos de adsorción de MB en CA-30 y CA-90. Arriba: CA-30. Abajo: CA-90. Izquierda: modelo de pseudo primer orden. Derecha: modelo de pseudo segundo orden.

### Capítulo III: Resultados y discusión

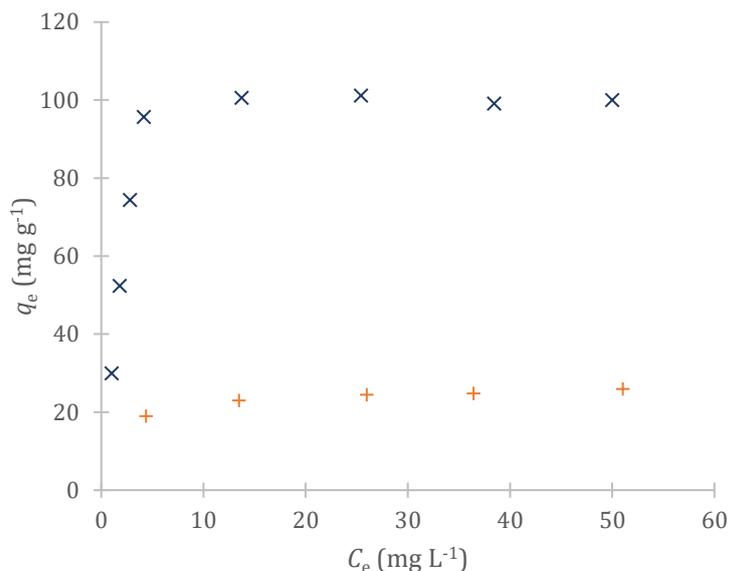
Sin embargo, hay dos hechos que permiten concluir que este modelo no es el que mejor representa la cinética de adsorción de azul de metileno sobre CA-30: en primer lugar, el ajuste para el modelo de pseudo orden dos permitió la utilización de una menor cantidad de puntos experimentales, cuando este modelo suele tener un ajuste mejor para un rango más amplio de datos que el modelo de pseudo orden uno [Revellame et al., 2020]; en segundo lugar, la capacidad de adsorción en el equilibrio ( $q_e$ ) calculada con este modelo ( $16,6 \text{ mg g}^{-1}$ ) se aparta más del valor determinado experimentalmente (cercana a  $28 \text{ mg g}^{-1}$ ) que la determinada utilizando el modelo de pseudo primer orden ( $33,2 \text{ mg g}^{-1}$ ). Por estos motivos, se puede concluir que el modelo de pseudo orden dos no es el modelo que mejor se ajusta a los datos experimentales, por lo que también CA-30 tendría una cinética de adsorción de MB de pseudo orden uno.

**Tabla 21:** Parámetros de los modelos cinéticos de adsorción de azul de metileno ensayados para CA-30 y CA-90

Carbón	Pseudo primer orden			Pseudo segundo orden		
	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$r^2$	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )	$r^2$
CA-30	33,2	0,00066	0,9766	16,6	0,02662	0,9799
CA-90	100,8	0,00303	0,9931	-	-	0,2608

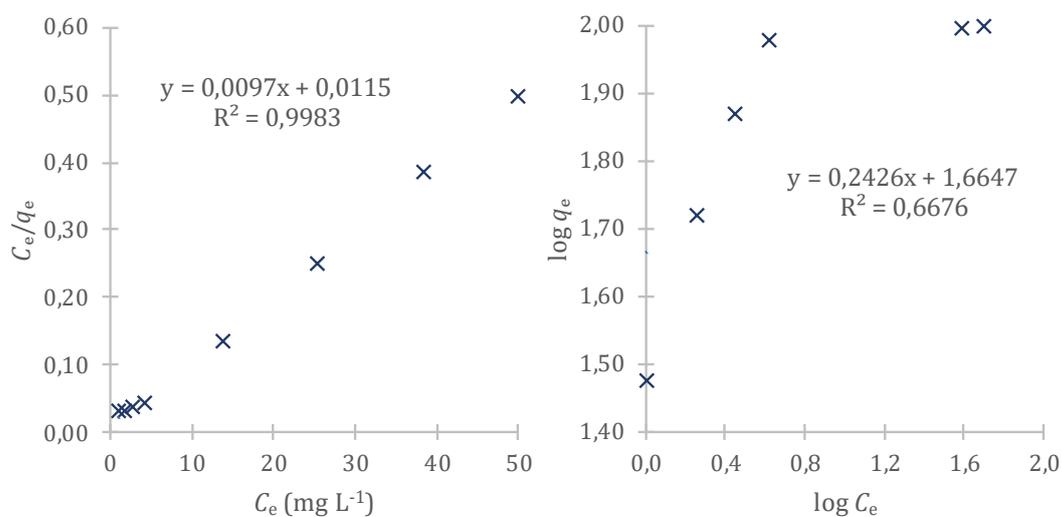
Continuando con este estudio, la Figura 46 muestra las isotermas correspondientes a la adsorción de azul de metileno a diferentes concentraciones de equilibrio, luego de 48 o 24 horas, sobre CA-30 y CA-90, respectivamente, donde  $q_e$  representa la capacidad de adsorción en el equilibrio, expresada en miligramos de azul de metileno adsorbido por gramo de carbón activado, mientras que  $C_e$  representa la concentración de adsorbato en la fase líquida en el equilibrio. Dada la baja capacidad de adsorción de MB sobre CA-30, no se analizarán en adelante los parámetros de los modelos que permitan describir la interacción entre este adsorbato y este carbón activado.

### Capítulo III: Resultados y discusión



**Figura 46:** Isoterma de adsorción de azul de metileno sobre los carbones CA-30 y CA-90. (+) CA-30, (x) CA-90.

Se estudió entonces el ajuste de los datos obtenidos para CA-90 a dos modelos de adsorción habitualmente usados: el modelo de Langmuir y el modelo de Freundlich. Esto se logra realizando las gráficas correspondientes a dichos modelos con los datos experimentales:  $C_e/q_e$  vs.  $C_e$ , y  $\log q_e$  vs.  $\log C_e$ , respectivamente [Bello et al., 2021]. Posteriormente, verificado el buen ajuste, se puede proceder a calcular los parámetros propios de cada modelo. Los gráficos obtenidos se presentan en la Figura 47.



**Figura 47:** Gráficos de ajuste de los modelos de Langmuir (izquierda) y Freundlich (derecha) para la adsorción de azul de metileno sobre CA-90.

### Capítulo III: Resultados y discusión

Como se puede observar, el modelo de Langmuir fue el que se ajustó mejor a los datos experimentales, ya que se obtuvo un coeficiente de determinación  $r^2$  de 0,9983, comparado con el valor de 0,6676 obtenido según el modelo de Freundlich. Por otro lado, un mayor número de datos experimentales ajustan bien al modelo de Langmuir: concretamente, todo el rango de concentraciones estudiado se pudo ajustar a dicho modelo. Para el caso del modelo de Freundlich, solamente los valores correspondientes a concentraciones de equilibrio de entre 52 y 16 mg L<sup>-1</sup> (correspondientes a valores de log  $C_e$  de entre 0,060 y 0,005) presentarían un buen ajuste a este modelo. Todo esto sugiere que la adsorción tiene lugar en una monocapa, en lugar de en múltiples capas de adsorbato.

Luego, se puede proceder a calcular las constantes del modelo de adsorción de Langmuir,  $K_L$  (constante de Langmuir) y  $q_m$  (capacidad de la monocapa, en mg g<sup>-1</sup>) a partir de su ecuación, y de los valores de la pendiente y ordenada en el origen obtenidos del ajuste matemático al modelo estudiado, utilizando la Ecuación 13.

El valor de la capacidad de la monocapa (es decir, cuando se alcanza la saturación del material) obtenido por la Ecuación 13, 103,1 mg g<sup>-1</sup>, es bastante cercano al valor experimental de 100 mg g<sup>-1</sup>, lo que confirma la bondad del modelo para describir la interacción entre el azul de metileno y este carbón activado. La constante de Langmuir, para este carbón activado, tiene un valor de 0,84 L mg<sup>-1</sup>.

Esta capacidad de remoción de azul de metileno en CA-90, de alrededor de 100 miligramos de colorante adsorbido por gramo de carbón activado, es similar a la reportada por otros autores para carbones activados producidos a partir de biomasa [Dolas, 2023; El-Bery et al., 2022]. Sin embargo, el desempeño de CA-90 no es tan adecuado al tomar en cuenta la cinética de adsorción de este colorante, ya que requiere tiempos relativamente elevados para lograr una remoción adecuada: son necesarias más de dos horas de contacto para llegar al 50 % de su capacidad máxima de adsorción, cuando lo usual es lograr la eliminación casi total del colorante en tiempos menores a una hora.

A partir del dato de la capacidad de la monocapa, es decir, del número de moléculas adsorbidas sobre la superficie del carbón al alcanzar la saturación de esta, y conociendo

### Capítulo III: Resultados y discusión

las dimensiones de la molécula de azul de metileno, se puede estimar un valor de área superficial específica efectiva para la adsorción de este adsorbato en el adsorbente estudiado. El azul de metileno puede ser considerado como una molécula con forma de prisma de base rectangular, con dimensiones de aproximadamente  $17,0 \times 7,6 \times 3,3 \text{ \AA}$ , lo que resulta en un área superficial de unos  $130 \text{ \AA}^2$  [Arias et al., 1999]. De aquí resulta, para una cantidad adsorbida de 100 miligramos de azul de metileno por gramo de carbón, un área superficial efectiva de  $245 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , valor bastante inferior al obtenido por el modelo BET con nitrógeno ( $604 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Esta diferencia es razonable, por dos factores principales: por un lado, el menor tamaño de la molécula de nitrógeno, con un área de alrededor de  $20 \text{ \AA}^2$  por molécula [Sing, 2013], el cual le permite ingresar con más facilidad a poros de menor tamaño; por otro lado, el mayor tamaño de la molécula de azul de metileno, que hace más probable que una molécula adsorbida en un punto de la superficie del carbón bloquee el pasaje de otras moléculas a otros poros del adsorbente, limitando así el área superficial disponible para la adsorción.

La isoterma para CA-30 presentó valores máximos de cantidad adsorbida de MB muy inferiores (menores a  $30 \text{ mg g}^{-1}$ ), lo cual es razonable, dada la inferior área superficial específica de este carbón, así como su tamaño de poros también inferior, lo cual hará más probable una obstrucción de estos poros con la molécula de adsorbato, lo que llevará a un efecto similar al descrito en el párrafo anterior. De todas formas, esta capacidad de adsorción es varias veces mayor que la que se puede encontrar reportada para carbones que no siguieron un proceso de activación, que suele rondar los  $10 \text{ mg g}^{-1}$  [Hoslett et al., 2020].

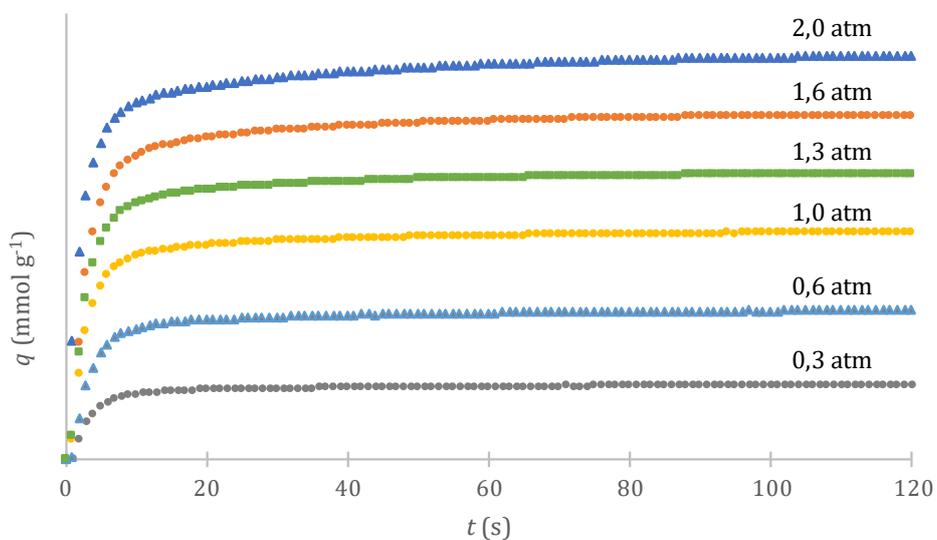
#### **Adsorción de dióxido de carbono y metano: cinéticas e isothermas**

En esta serie de ensayos, al igual que en los ensayos de adsorción de azul de metileno, y también debido a sus diferentes propiedades texturales, se trabajó con los carbones activados CA-30 y CA-90.

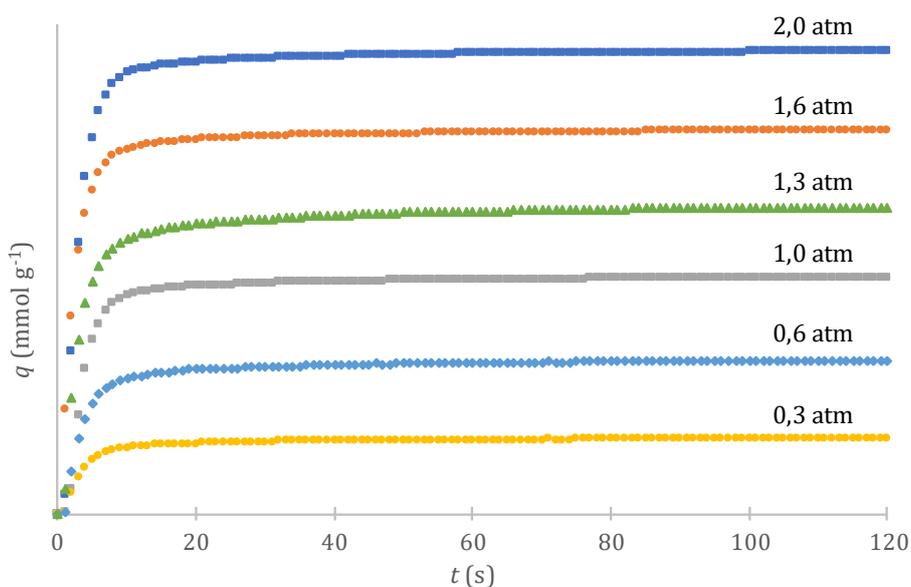
Las curvas correspondientes a la cinética de adsorción de dióxido de carbono y metano, para diferentes presiones iniciales, sobre CA-90 se muestran en la Figura 48 y en la Figura 49, respectivamente, donde  $q$  representa la cantidad de gas adsorbida, expresada en  $\text{mmol g}^{-1}$ . En primer lugar, se observa que el equilibrio de adsorción se alcanzó en

### Capítulo III: Resultados y discusión

tiempos muy inferiores a lo que ocurría al trabajar en fase acuosa: por lo general, bastó con tiempos de poco más de un minuto para alcanzarlo, a diferencia de las muchas horas que se requerían en la adsorción de azul de metileno en fase líquida. Esto se explica por el menor tamaño de las moléculas estudiadas (3,3 Å de diámetro para el dióxido de carbono, y 3,8 - 4,0 Å para el metano [Lizzio & Rostam-Abadi, 1993; Xing-Xiang et al., 2009]), así como la mayor facilidad para la difusión de las moléculas en el medio gaseoso.



**Figura 48:** Cinéticas de adsorción de dióxido de carbono sobre CA-90. Se indica la presión inicial de trabajo encima de cada curva.

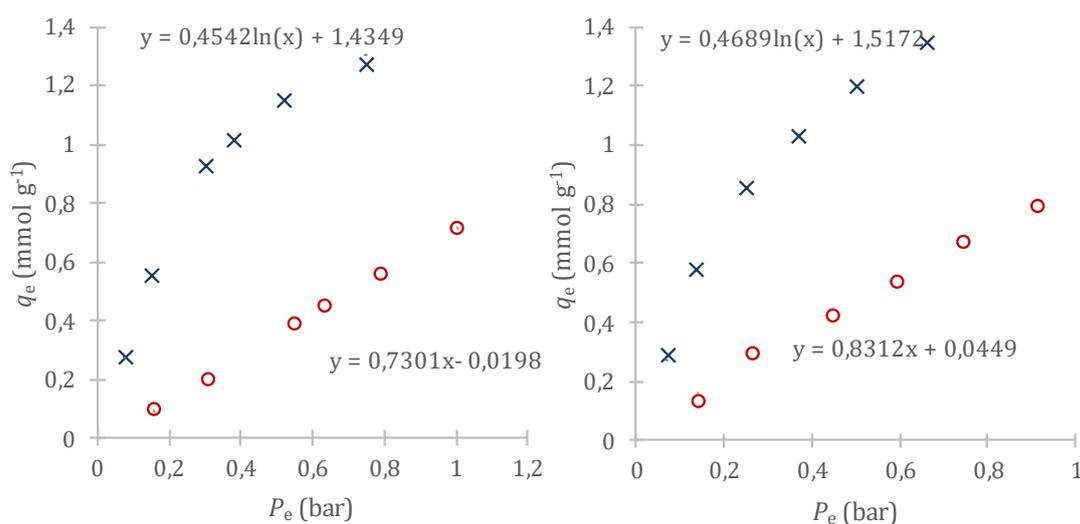


**Figura 49:** Cinéticas de adsorción de metano sobre CA-90. Se indica la presión inicial de trabajo encima de cada curva.

### Capítulo III: Resultados y discusión

Para CA-30, si bien las curvas de las cinéticas de adsorción (no mostradas en este texto) presentan una forma similar, se encuentran dos diferencias relevantes: en primer lugar, la cantidad de gas adsorbido en el equilibrio es algo inferior, producto de la menor área superficial específica del carbón; pero, por otro lado, el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio es prácticamente el doble que para CA-90, lo cual se explica por la porosidad de menor tamaño de CA-30, que dificulta la difusión del gas en su interior.

Otra consecuencia de la diferencia en las características de la porosidad entre los dos carbones se puede encontrar al analizar las isotermas obtenidas para ambos gases en ambos carbones (Figura 50). En estas isotermas,  $q_e$  representa la cantidad de cada gas adsorbida en el equilibrio, expresada en milimoles por gramo de carbón activado, y  $P_e$ , la presión de dicho gas en el equilibrio, expresada en bar.



**Figura 50:** Isotermas para la adsorción de CO<sub>2</sub> (cruces azules) y CH<sub>4</sub> (círculos rojos) sobre CA-90 y CA-30, y las curvas de mejor ajuste a sus datos. Izquierda: CA-30. Derecha: CA-90.

Si bien las isotermas obtenidas para cada carbón activado presentan una forma similar, la primera gran diferencia se observa al aplicar el modelo de adsorción de Langmuir (ver Ecuación 13) para determinar la capacidad máxima de adsorción. De esta forma, por ejemplo, se observa que CA-90 presenta una capacidad máxima de adsorción de CO<sub>2</sub> que es un 60 % mayor que la de CA-30 para el mismo gas (2,95 mmol g<sup>-1</sup> para CA-90 versus 1,85 mmol g<sup>-1</sup> para CA-30). Esto se condice con la mayor área superficial específica que presenta dicho carbón, como ya fue demostrado por otros autores [Peredo-Mancilla et al., 2019]. Estos valores son comparables a los reportados por otros

### Capítulo III: Resultados y discusión

autores para carbones activados físicamente con valores de área superficial específica similares a los de este trabajo, siendo incluso mejor el desempeño de CA-30 que el de carbones similares [Bae & Su, 2013; González & Manyà, 2020; Plaza et al., 2012, 2014].

La otra gran diferencia se observa al momento de calcular la selectividad de cada uno de los dos carbones activados para cada gas estudiado. Para la determinación de esta selectividad, una vez obtenidos los puntos que conforman las isothermas correspondientes a cada gas, se procede a hallar una ecuación que correlacione las cantidades adsorbidas de cada uno con la presión de dicho gas en el equilibrio. De esta manera, con la Ecuación 15, se puede calcular en el rango de trabajo (aproximadamente, de 0,15 a 0,80 atm) la selectividad  $S$  de CA-30 y de CA-90. Como se observa, ya que las curvas correspondientes a cada gas presentan formas distintas, la selectividad irá variando en el rango de trabajo. Algunos valores seleccionados se presentan en la Tabla 22.

**Tabla 22:** Selectividad para la separación de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  de los carbones activados, en función de la presión en el equilibrio.

	CA-30	CA-90
Presión en el equilibrio (bar)	Selectividad	Selectividad
0,20	5,58	3,61
0,40	3,74	2,88
0,60	2,86	2,35
0,80	2,36	1,99

Se observa así que, en primer lugar, la selectividad es función de la presión de equilibrio, siendo mayor la selectividad para la adsorción de dióxido de carbono cuanto menor sea su presión. Esto tiene su origen, como ya fue dicho en el párrafo anterior, en las diferentes formas de los gráficos, lo cual además es un comportamiento típico para este par de gases, como se puede observar en varios trabajos de otros autores [Xing-Xiang et al., 2009]. La isoterma correspondiente al dióxido de carbono alcanza un valor máximo a presiones mucho más bajas que la isoterma correspondiente al metano; en este caso, se observa que la primera de estas isothermas, tanto para CA-30 como para CA-90, presenta un cambio de pendiente apreciable al superar presiones de aproximadamente 0,5 bar (ver Figura 50).

### Capítulo III: Resultados y discusión

En segundo lugar, se ve que CA-30 presenta mayor selectividad que CA-90 a iguales presiones. Esto tiene su explicación en las características de la porosidad de este carbón (ver Figura 42), con poros de menor ancho y con menos variación en su tamaño, lo que tiende a favorecer la adsorción de moléculas más pequeñas (como la del dióxido de carbono) por sobre la de moléculas de mayor tamaño (como la de metano). De hecho, este es el comportamiento habitual de los tamices moleculares, los cuales pueden presentar valores de selectividad similares a los de los carbones aquí estudiados [Ghosh et al., 2016; Ning et al., 2012; Peredo-Mancilla et al., 2019].

De todas formas, un estudio más completo de estos materiales debería involucrar el análisis de su resistencia a la humedad, su desempeño en varios ciclos de trabajo, y el costo de regenerarlos [Zeng et al., 2022].

### III.1.6 Cenizas: Ensayos de adsorción

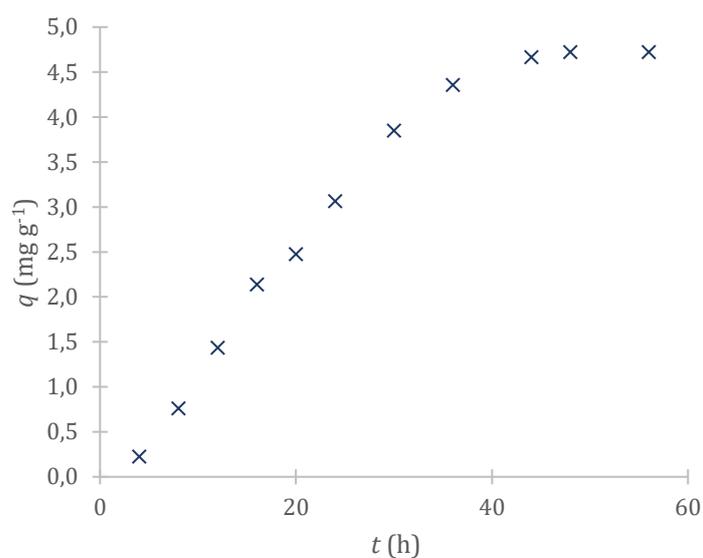
Como ya fue mencionado anteriormente, las cenizas constituyen cerca del 20 % del peso seco del hidrocarbón. Si bien se pudo determinar que su punto de fusión es lo suficientemente alto como para que no se debieran esperar efectos adversos en calderas al momento de realizar la combustión del hidrocarbón, el hecho de que constituyan un volumen significativo del material combustible hace necesario buscar posibles aplicaciones para ellas, de forma de realizar un aprovechamiento integral de los productos de la CHT. En adelante se estudiarán las cenizas obtenidas a partir de la combustión a 550 °C del hidrocarbón producido usando ácido sulfúrico como solución ácida, con pH igual a 1, por cuatro horas de reacción a 200 °C.

En este caso, se analizó su uso como posible adsorbente de colorantes en solución acuosa. Se utilizó para ello azul de metileno, replicando estudios previos realizados en cenizas de otras fuentes [Janoš et al., 2003; S. Wang et al., 2008].

De forma análoga a como se realizó con los estudios de adsorción con carbón activado, en este caso se realizó primero un estudio de la cinética de adsorción, con el fin de determinar el tiempo que demora en alcanzar el equilibrio de adsorción. Los datos de este estudio se presentan graficados en la Figura 51, donde  $q$  representa la cantidad de adsorbato adsorbida, expresada en miligramos de azul de metileno adsorbido por gramo de cenizas.

Como se observa, el equilibrio de adsorción se alcanza en unas 48 horas, un valor bastante más alto que el observado en el estudio de la adsorción de azul de metileno sobre uno de los carbones activados ensayados (CA-90), lo que refleja una velocidad inferior de adsorción. Tiempos largos para alcanzar el equilibrio de adsorción son habituales al trabajar con este tipo de materiales, como se encuentra en la literatura [Janoš et al., 2003].

### Capítulo III: Resultados y discusión



**Figura 51:** Cinética de adsorción de azul de metileno sobre cenizas de hidrocarbón

El ajuste de los datos recabados en este ensayo a los modelos cinéticos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden, utilizando la Ecuación 11 y la Ecuación 12 permiten obtener los siguientes resultados (Tabla 23):

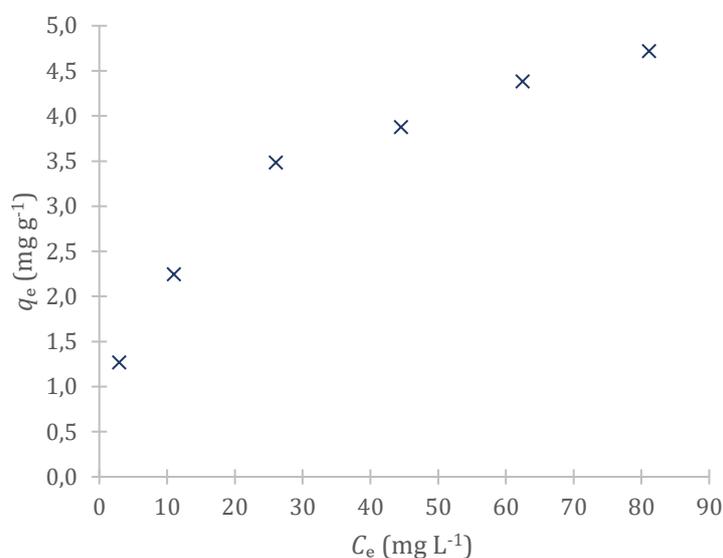
**Tabla 23:** Parámetros de los modelos cinéticos de adsorción de azul de metileno sobre las cenizas de hidrocarbón.

Pseudo primer orden			Pseudo segundo orden		
$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$k_1$ (h <sup>-1</sup> )	$r^2$	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	$r^2$
5,75	0,0495	0,9859	-	-	0,6145

De igual manera que como ocurría con la adsorción de azul de metileno sobre los carbones activados, el modelo de pseudo primer orden es el que mejor permite predecir el comportamiento observado en este caso, al presentar un mejor ajuste de los datos experimentales a su ecuación.

A continuación, se realizó la determinación de la isoterma de adsorción de azul de metileno sobre estas cenizas, evaluando la cantidad de esta molécula que se adsorbía al partir de diferentes concentraciones, a temperatura constante. La isoterma así obtenida se muestra en la Figura 52, donde ahora  $q_e$  representa la capacidad de adsorción en el equilibrio, mientras que  $C_e$  representa la concentración de adsorbato (es decir, azul de metileno) en el equilibrio.

### Capítulo III: Resultados y discusión



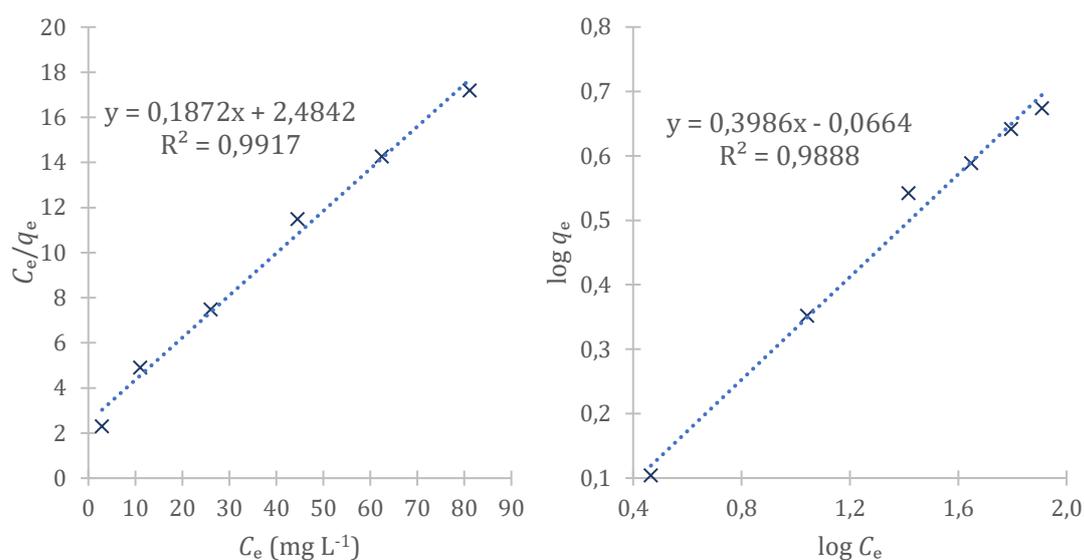
**Figura 52:** Isoterma de adsorción de azul de metileno sobre las cenizas de hidrocarbón

Al igual que como se hizo para los resultados de adsorción de azul de metileno sobre carbón activado, se evaluó el ajuste de estos datos a dos modelos de adsorción: el modelo de Langmuir y el modelo de Freundlich. Nuevamente, esto implicó obtener con los datos experimentales las gráficas correspondientes a dichos modelos:  $C_e/q_e$  vs.  $C_e$ , y  $\log q_e$  vs.  $\log C_e$ , respectivamente, para luego proceder a calcular los parámetros propios de cada modelo. Los gráficos obtenidos en este caso se presentan en la Figura 53.

El modelo de adsorción de Langmuir fue también en este caso el que mejor se ajustó a los datos experimentales, ya que se obtuvo un coeficiente de determinación  $r^2$  de 0,9917, comparado con el valor de 0,9888 obtenido según el modelo de Freundlich.

Por último, se procedió a calcular las constantes del modelo,  $K_L$  (constante de Langmuir) y  $q_m$  (capacidad de la monocapa, en  $\text{mg g}^{-1}$ ) a partir de su ecuación y los parámetros del ajuste lineal, utilizando la Ecuación 13.

### Capítulo III: Resultados y discusión



**Figura 53:** Gráficos de ajuste de los modelos de Langmuir (izquierda) y Freundlich (derecha) para la adsorción de azul de metileno sobre cenizas de hidrocarbón

La capacidad de la monocapa obtenida por la ecuación fue de  $5,34 \text{ mg g}^{-1}$ , valor bastante cercano al valor experimental de  $4,72 \text{ mg g}^{-1}$ , lo que confirma la bondad del modelo para describir la interacción entre las cenizas y el azul de metileno. Si bien este es un valor bajo, comparado con la capacidad de adsorción mostrada por otros materiales porosos (se han reportado valores de hasta  $1000 \text{ mg g}^{-1}$  en carbones activados comerciales), e incluso comparado con el de muchos residuos (que suelen tener capacidades del orden de los  $100 \text{ mg g}^{-1}$ ), es un valor similar al reportado en otros trabajos que utilizaron cenizas obtenidas en procesos de combustión [Rafatullah et al., 2010].

La utilidad de la adsorción de este colorante en estos materiales radica básicamente en su costo prácticamente nulo, ya que son sustancias que se producen inevitablemente al quemar un combustible. En el caso de las cenizas producidas por la combustión del hidrocarbón estudiado en este trabajo, dado que estas presentan un punto de fusión alto, muy superior al encontrado en el interior de la mayoría de las calderas industriales que funcionan con biomasa, no generarían incrustaciones en sus paredes internas, por lo cual el único costo asociado a su posterior utilización sería el de un sistema de recuperación. Debido a la alta proporción de cenizas en el combustible, este sistema de recuperación sería además imprescindible en una caldera, para permitir su funcionamiento en períodos de tiempo elevados.

## **III.2. Discusión**

### **III.2.1 Propiedades como combustible del hidrocarbón**

La materia prima analizada en este trabajo tenía propiedades bastante deficientes para su uso como combustible: además de su muy alto contenido de humedad, que haría imprescindible un secado previo a cualquier proceso de aprovechamiento energético de este material, cuenta con un valor de poder calorífico superior notoriamente bajo, pero similar al de otras sustancias vegetales, como residuos agrícolas. Estas comparten con el jacinto de agua un contenido de cenizas muy elevado, el cual explica casi totalmente el bajo valor como combustible que poseen.

El proceso de carbonización hidrotérmica logró transformar este material en un combustible con un poder calorífico mayor, aunque todavía bastante modesto al compararlo con el de otros combustibles. Nuevamente aquí el principal causante de este fenómeno es el elevado contenido de cenizas, que luego del proceso hidrotérmico se mantuvo en un valor similar al del material de partida. Tomando en cuenta este contenido de cenizas, el hidrocarbón obtenido en este trabajo puede ser comparable con un lignito de alto contenido de cenizas.

Si bien estas cenizas tienen la potencialidad de causar serias dificultades en los equipos utilizados para la combustión del hidrocarbón, principalmente por la posible formación de depósitos minerales, se pudo determinar que este riesgo es inexistente con el producto obtenido en este trabajo, dado que sus cenizas presentan un punto de fusión alto, muy por encima del utilizado en calderas industriales.

Por último, se pudo comprobar que un aumento en la severidad del proceso de carbonización condujo a valores de poder calorífico superior más altos, con aumentos de hasta casi un 30 % respecto a los más bajos. Sin embargo, esto no significa que sea necesariamente más favorable aumentar la severidad del proceso al momento de realizarlo a escala industrial. El realizar la reacción en condiciones más severas aumenta los costos del proceso: un aumento en la temperatura implica mayores costos en aislación del reactor y sus partes accesorias, y conlleva mayores requerimientos de resistencia material, para soportar no solamente la temperatura superior, sino también

al aumento exponencial de la presión interna; mayor acidez del agua de proceso implica gastos mayores de ácido; y tiempos de residencia más largos repercuten en el costo global, al reducir proporcionalmente la capacidad de producción de hidrocarbón de los reactores utilizados. Por último, si bien en este trabajo no fue posible determinar con precisión una variación del rendimiento másico de los ensayos al modificar las condiciones de trabajo, la literatura parece afirmar de forma unánime que el rendimiento másico tendería a disminuir al aumentar la severidad del proceso, excepto para el caso en que se aumenta el tiempo de reacción [Funke & Ziegler, 2010; Wiedner et al., 2013]; es decir, a partir de igual cantidad de materia prima, se obtiene menor cantidad de producto, aunque con una mayor densidad energética. Debido a todas estas razones, es altamente factible que el aumento de los costos vinculados a realizar la reacción en condiciones más severas anule completamente cualquier beneficio generado por la mejor calidad del producto obtenido.

#### **III.2.2 Comparación entre ensayos de laboratorio y piloto**

La comparación entre los productos obtenidos del ensayo a escala piloto y los ensayos de laboratorio realizados en igualdad de condiciones revela que estos últimos parecerían ser un mal predictor del desarrollo de la reacción a escala mayor.

Si bien en ambos casos la reacción transcurrió por un camino similar (y similar al seguido por otros materiales al ser procesados por métodos hidrotérmicos), las propiedades de los productos difieren en forma significativa en prácticamente todos los parámetros analizados.

En el caso del sólido, presentan una composición elemental distinta (con un mayor contenido de carbono en el hidrocarbón obtenido en escala piloto), y un poder calorífico también distinto (nuevamente, mayor para el hidrocarbón obtenido a escala piloto, relacionado con su composición elemental). El rendimiento del proceso fue igualmente superior para el ensayo a mayor escala. El único de los parámetros que no presentó grandes diferencias entre ambas escalas fue el contenido de cenizas, lo que puede ser indicativo de la dificultad que estas presentaban de pasar a la fase líquida.

En el caso del líquido, debido a las dificultades ya mencionadas para realizar un análisis exhaustivo del obtenido a partir de los ensayos de laboratorio, no es posible realizar

### Capítulo III: Resultados y discusión

una comparación de todas sus propiedades, pero sí en cuanto a algunos parámetros clave. Específicamente, se pueden comparar los contenidos de carbono (asociado principalmente a las especies orgánicas), y de algunos elementos inorgánicos que resultan de interés: nitrógeno y potasio, principalmente. En relación a estas sustancias, se observó que el contenido de carbono fue prácticamente el mismo en ambos ensayos (del entorno de los 9000 mg L<sup>-1</sup>), mientras que los contenidos de nitrógeno y potasio presentan diferencias significativas entre los ensayos, siendo el contenido de nitrógeno en el agua de proceso casi el doble para la obtenida en el ensayo a escala piloto que en el ensayo de laboratorio, y el contenido de fósforo el doble en el agua obtenida en el ensayo de laboratorio.

Estas diferencias seguramente pueden explicarse, al menos de forma parcial, por las diferencias ya mencionadas en los detalles técnicos de construcción de los reactores utilizados en estos casos, lo que lleva a que algunos de los aspectos clave del proceso, como lo son la transferencia de calor y masa dentro del reactor, así como variaciones puntuales de temperatura y presión del proceso, se desarrollen de forma distinta (ver, por ejemplo, una discusión de algunos posibles efectos en la Sección III.1.2). De todas maneras, al contar únicamente con un único ensayo realizado a escala piloto para comparar con los ensayos de laboratorio, cualquier análisis que se pueda realizar no será concluyente.

No obstante, parecería resultar de interés el desarrollo de reactores a escala de laboratorio que pudieran simular de forma más precisa los mecanismos de reacción que tendrían lugar en reactores de mayor escala. Esto implicaría, por ejemplo, modificar la fuente de calentamiento de estos reactores de pequeña escala.

#### **III.2.3 Posibilidad de aprovechamiento del agua de proceso**

La posibilidad de la utilización del agua de proceso como fertilizante o nutriente de plantas se ve limitada, como se explicó en la sección III.1.4, por los efectos negativos que se comprobó que tiene en la germinación de algunas especies vegetales, particularmente a diluciones bajas. Su contenido de sustancias de valor en fertilizantes, como nitrógeno y fósforo, es similar al de muchos fertilizantes líquidos comerciales, por lo que podría ser de esperar que el efecto de su agregado a plantas en un estadio de

### Capítulo III: Resultados y discusión

desarrollo superior pueda ser positivo, siempre teniendo en cuenta su dilución (de igual manera que se realiza con fertilizantes comerciales).

Otras posibilidades de aprovechamiento del agua de proceso serían la recirculación en el reactor, o su tratamiento posterior por digestión anaeróbica. En cuanto a la primera de estas posibilidades, diversos estudios han demostrado que la reutilización del agua de proceso en reacciones consecutivas tiene varios beneficios: entre ellos, el de mejorar la eficiencia en la producción de hidrocarbón, al permitir que una mayor proporción de los componentes orgánicos disueltos en el agua de proceso puedan polimerizar y formar parte del producto sólido. Asimismo, la presencia de ácidos orgánicos formados durante la reacción podría catalizar algunas de las etapas del proceso de CHT, con lo cual se podrían reducir los tiempos de residencia de la biomasa dentro del reactor. Por último, la recirculación del agua salida del reactor permitiría aprovechar la energía térmica contenida en ella, lo que aumentaría la eficiencia energética del proceso global [Kambo et al., 2018; Stemann et al., 2013].

La segunda de las posibilidades de aprovechamiento, la realización de una digestión anaeróbica de esta agua, es una alternativa que ya se encuentra en uso a nivel industrial [Shrestha et al., 2021; Titirici et al., 2015]. Su principal ventaja es la de aprovechar a un mayor grado el contenido de sustancias orgánicas disueltas en el agua lo que, si bien no aumenta el rendimiento de producción de producto sólido en el proceso, sí aumenta el rendimiento de carbono global, a la vez que también aumenta la eficiencia energética del proceso, mediante la generación de biogás, el que luego puede ser quemado, generando energía para realizar un precalentamiento de la alimentación al reactor, lo que resulta en una ecuación económica global del proceso más favorable [Tumuluru, 2018].

#### III.2.4 El rol del ácido en el proceso de la CHT

En otros trabajos encontrados en la bibliografía, es frecuente encontrar menciones del ácido como un catalizador de la reacción de CHT: “*diverse biomass compounds were heated in sealed autoclaves in the presence of acids as catalyst at 200 °C*” [Titirici & Antonietti, 2010], “*acetic acid has been suggested to perform a catalytic role in hydrothermal carbonization*” [Lynam et al., 2011], “*several authors propose the addition of acid as catalyst*” [Stemann et al., 2013]. Esta afirmación a menudo se sustenta en el

### Capítulo III: Resultados y discusión

hecho de que muchas de las reacciones del proceso se aceleran al aumentar la concentración de ácido en el medio de reacción (es decir, al disminuir el pH al comienzo de la reacción).

Esto se condice con una parte de las definiciones aceptadas de catalizador químico, como la oficial dada por la IUPAC, y que expresa que un catalizador es “*a substance that increases the rate of a reaction*” (“una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción”) [International Union of Pure and Applied Chemistry, 2019]. Sin embargo, esta definición incluye una segunda condición: “*the catalyst is both a reactant and product of the reaction*” (“el catalizador es simultáneamente reactivo y producto de la reacción”), lo que implica que el catalizador, estrictamente, no se consume durante una reacción química. Existen casos, sin embargo, y como lo reconoce la propia IUPAC, de reacciones en las que el término es usado incorrectamente, debido a que el catalizador se consume durante la reacción, como ocurre, por ejemplo, en la de hidrólisis de ésteres catalizada por bases. Para estos casos, y para evitar ambigüedades, la IUPAC recomienda el uso del término **activador**.

Este trabajo arrojó resultados que permiten cuestionar la afirmación del papel del ácido como catalizador de la reacción, como se explicará a continuación.

En los experimentos realizados en el marco de esta tesis se partía de soluciones ácidas con pH entre 1 y 2, para los dos ácidos ensayados. Si el ácido hubiera actuado como un catalizador, el comportamiento que se podría esperar en las diferentes corridas sería la de un mantenimiento o un aumento en la concentración de hidrogeniones en el medio, lo que se vería reflejado en que el valor del pH no debería cambiar en el transcurso de la reacción o, en caso de que se generaran especies ácidas, podría llegar incluso a bajar. En cambio, se pudo observar que el pH aumentaba durante la corrida, alcanzando valores de entre 4 y 5,5, según el ácido utilizado y su concentración inicial. Esto implica una disminución de hasta tres órdenes de magnitud en la concentración de hidrogeniones, lo que contradice cualquier afirmación de que el ácido estaría actuando meramente como catalizador de la reacción.

De todas formas, se pueden llegar a plantear otras hipótesis que pudieran explicar este consumo importante de protones del medio de reacción: si se tiene en cuenta que la

### Capítulo III: Resultados y discusión

materia prima tenía un contenido muy importante de cenizas (esto es, especies inorgánicas), cercano al 20 %, que el hidrocarbón presenta un contenido similar de cenizas, y que el rendimiento másico del proceso es muy menor al 100 % (es decir, que de una cantidad dada de biomasa que se carboniza, solo una parte de ella se recupera al final como producto sólido), resulta evidente que una cantidad importante de las especies inorgánicas que formaban parte de la biomasa culminan el proceso disueltas en la fase líquida. Se podría suponer que estas podrían reaccionar con el ácido, en reacciones secundarias que no son generalmente tenidas en cuenta al momento de definir a la reacción de CHT.

Para analizar la validez de esta hipótesis, se procedió a realizar otra serie de ensayos, en los que se procedió a realizar la carbonización de camalotes en un medio neutro. Si la hipótesis anterior fuera cierta, se debería constatar un aumento del pH del medio al finalizar la reacción, provocado por la disolución de especies inorgánicas básicas en el agua. Esto no fue lo ocurrido: por el contrario, el pH del medio disminuyó a un valor de 4,5, similar al obtenido cuando se trabajaba en presencia de un ácido.

De igual manera, en otro trabajo realizado por estudiantes bajo mi supervisión, en el que se estudió la CHT de diversos tipos de biomasa (restos de café, hojas de varias especies vegetales y restos de yerba mate), con contenidos variables de cenizas, pero siempre menores al de la biomasa que ocupa a este trabajo, se observaron efectos similares en el agua del proceso al finalizar la reacción: el pH aumentaba, en todos los casos, a valores cercanos a 4. Dado que, para algunas de estas materias primas, el contenido de cenizas era despreciable (en un caso, incluso, se ubicaba por debajo del límite de detección de la técnica empleada, es decir, menores al 0,1 %), la hipótesis planteada anteriormente tampoco sería válida para explicar estas observaciones.

Por último, una revisión bibliográfica exhaustiva revela algunos trabajos en los que sí se analiza el agua de proceso al culminar la reacción. En estos casos, se observa que el pH de la solución adquiere aquí también valores similares a los observados en este trabajo, sin importar el tipo de biomasa utilizada, ni las condiciones iniciales del proceso. Se presenta a continuación la Tabla 24, que resume estos valores encontrados en bibliografía, junto con los obtenidos en el desarrollo de este trabajo, así como el de los otros trabajos del grupo.

### Capítulo III: Resultados y discusión

De todos estos resultados surge un panorama un poco más complejo, pero también algo más incierto en cuanto a la terminología más apropiada para describir el rol de las diferentes especies durante el proceso, pero, en particular, para describir el rol del ácido durante la CHT. Los ensayos realizados a partir de condiciones de acidez neutras, que culminan la reacción con una baja sensible del pH del medio, sí podrían ajustarse a la definición más correcta de catalizador; más concretamente, la reacción presentaría indicios de ser autocatalítica, es decir, que uno de sus productos sería el responsable de catalizar etapas iniciales de esta reacción, aumentando todavía más su concentración en el proceso. Sin embargo, en los ensayos realizados a partir de medios con pH bien bajo, se observa sin excepción un aumento de este pH, indicando un consumo neto del ácido a medida que la reacción avanza.

**Tabla 24:** Valores de pH del agua de proceso al culminar la CHT de varios materiales, según referencias bibliográficas y otros trabajos

Material de partida	pH inicial	pH final	Referencia
Combustible derivado de residuos	7,0	2,8 – 4,0	Nobre et al., 2021
Lechuga de mar	7,0	4,0 – 4,5	Shrestha et al., 2021
Residuos de alimentos	2,2 – 11,8	5,1 – 5,2	Flora et al., 2013
Madera (pino, álamo, maderas duras, paja de trigo)	7,0	3,0 – 4,0	Becker et al., 2014
Chips de álamo	7,0	3,4	Stemann et al., 2013
Barros primarios de planta de celulosa	7,0	3,9	Casco et al., 2023
Jacinto de agua	1,0 – 2,0	4,0 – 5,5	Este trabajo
Residuos sólidos municipales	1,0 – 5,0	4,0 – 4,5	Proyecto CSIC i+d 135, 2019*
Residuos de yerba mate, café y hojas	1,0	3,0 – 4,0	Proyecto PAIE 179, 2020*

\*Trabajos no publicados

Esto podría explicarse, al menos parcialmente, en un efecto buffer de parte de algunos de los productos formados por las diferentes reacciones que tienen lugar durante el proceso de CHT. Es conocido que ácidos como el acético, el fórmico, y el láctico suelen formar sistemas amortiguadores, que tienden a mantener el pH del medio en valores más o menos constantes. En este caso, esos tres ácidos son, muy mayoritariamente, los

### Capítulo III: Resultados y discusión

formados durante el proceso de CHT, como se llegó a cuantificar en trabajos anteriores [Yan et al., 2010], lo que permitiría explicar tanto el aumento del pH cuando se parte de un medio previamente acidificado, pero también la disminución del pH observada cuando se parte de un medio neutro o básico.

De todo lo anterior es posible concluir que existen fuertes indicios de que el ácido, en caso de agregarse al medio de reacción (como en los ensayos realizados en este trabajo), no se comportaría como un simple catalizador, ya que se consume durante algunas de las reacciones del proceso (como se evidencia en el fuerte aumento del pH). De igual manera, el término activador tampoco resultaría del todo correcto, ya que solo permitiría describir el comportamiento del ácido en caso de que hubiera sido agregado al inicio de la reacción.

#### **III.2.5 Factibilidad de la HTC a escala industrial a partir de jacinto de agua**

En este trabajo se estudió la producción de hidrocarbón a partir del jacinto de agua en condiciones industriales a escala piloto. Esto permitió tener un primer acercamiento a una comparación entre los resultados que se pueden obtener en equipos de laboratorio y los obtenidos a mayor escala. A pesar de haber podido realizar un único ensayo en estas últimas condiciones, se pueden extraer una serie de conclusiones de relevancia para futuras investigaciones.

Como ya se mencionó, uno de los primeros inconvenientes que surgen de esta comparación es la diferencia, bastante significativa, que se obtuvo tanto en el rendimiento de los ensayos (35 % en los ensayos a escala de laboratorio, versus un 64 % en el ensayo a escala piloto; es decir, que el ensayo a escala de laboratorio obtuvo el 55 % del rendimiento del ensayo a escala piloto), pero también de las propiedades del producto sólido obtenido (por ejemplo, el hidrocarbón obtenido a escala piloto tenía un contenido de carbono del 47,4 %, mientras que el obtenido en los ensayos de laboratorio tenía un 42,4 % de carbono). De estos resultados parece que los ensayos de laboratorio solo pueden dar un indicio de las tendencias globales que se pueden dar al variar las condiciones de trabajo, pero no son buenos predictores de las propiedades del producto al realizar el ensayo a mayor escala. Sin perjuicio de lo cual sería también útil poder realizar una mayor cantidad de ensayos a mayor escala, para poder verificar

### Capítulo III: Resultados y discusión

con certeza que el comportamiento observado en ese ensayo realizado sea confiable, y no un *outlier* desde el punto de vista estadístico.

Dentro de las observaciones que se pueden realizar a partir de la experiencia en el ensayo a escala piloto, desde el punto de vista técnico se reconocen algunas cuestiones que podrían dificultar el uso de los camalotes en procesos de escala industrial. La principal tiene que ver con el contenido de fibras de las plantas, lo que dificultó inicialmente la molienda de las plantas, pero incluso más el trabajo con las plantas dentro del reactor, ya que estas fibras obstruían con facilidad las diferentes cañerías que servían para alimentar el sistema de bombeo con el cual se recirculaba el contenido del reactor para mejorar su mezcla y homogenización. Una posible solución a esto sería utilizar un sistema de agitación diferente (por ejemplo, mediante el uso de paletas), pero esto no eliminaría potenciales obstrucciones de cañerías en otras etapas del proceso, como podría ser durante el vaciado del reactor, ante una eventual recirculación del agua de proceso, o incluso al realizar un filtrado del producto sólido. La dificultad de recircular el agua de proceso tendría mayores consecuencias, ya que, como fue mencionado anteriormente, la recirculación podría aumentar la eficiencia energética del proceso y aumentar su rendimiento másico. Al no contar con esta posibilidad, estos posibles beneficios se pierden.

Una solución más completa debería entonces tener en cuenta la posibilidad de realizar una molienda más eficiente de las plantas, con el fin de reducir a estas fibras a un tamaño tal que no ocasione problemas, lo cual también tiene un costo adicional.

Por otro lado, no es posible realizar con los datos recabados en el marco de esta tesis una evaluación integral del proceso, que incluya un balance energético a escala industrial, ni tampoco una evaluación de los aspectos económicos. Esto se ve especialmente dificultado por el hecho de haber realizado un ensayo en una planta que no operaba en régimen continuo, lo que aumenta las ineficiencias energéticas (y, por tanto, económicas) del proceso.

En cuanto a la capacidad de producción de hidrocarbón a partir de *Eichhornia crassipes* extraídos del lago Inle de Myanmar, es necesario, en primer lugar, realizar una estimación de la cantidad de materia prima disponible. Considerando que son unas

### Capítulo III: Resultados y discusión

3000 hectáreas las ocupadas por la planta en la superficie del lago, y una capacidad de producción anual de biomasa del entorno de los 7000 gramos de biomasa seca por metro cuadrado (promedio para un cuerpo de agua ubicado en un clima tropical [Eid & Shaltout, 2017]), se puede calcular la cantidad máxima de materia prima que se podría obtener de este lago ( $m_{\text{camalotes, máx}}$ ):

$$m_{\text{camalotes, máx}} = 7 \text{ kg/m}^2 \text{ a} \times 3000 \text{ ha} \times 10000 \text{ m}^2/\text{ha} = 210\,000\,000 \text{ kg/a}$$

Esto representa un total de más de 200 000 toneladas anuales de biomasa seca. Aun considerando un contenido de humedad de solamente el 90 %, significaría contar con más de dos millones de toneladas de biomasa húmeda para tratar, suficientes para operar unas cuarenta plantas de CHT de gran porte.

En el caso hipotético que se procesaran solamente el 10 % de las plantas disponibles en este lago, y considerando como válido el rendimiento del ensayo a escala piloto realizado en este trabajo, de un 64 %, implicaría la obtención de más de 12 000 toneladas de hidrocarbón, lo cual, con un poder calorífico de  $18,6 \text{ MJ kg}^{-1}$ , significarían unos 220 TJ de energía contenidos en el carbón producido en un año. Para ponerlo en contexto, esto es cerca del 0,1 % del consumo energético total de Uruguay (estimado en unos 230 PJ en 2022 [Ministerio de Industria Energía y Minería. República Oriental del Uruguay, 2023]) o, considerando que el consumo de leña a nivel residencial se estimó como equivalente a unos 12 000 TJ en el BEN de 2022, la energía producida como hidrocarbón en el caso analizado equivaldría a casi el 2 % del total. Si se lo compara con el consumo de energías primarias de Myanmar en 2022, estimado en casi 600 PJ, esto representaría el 0,037 % del total [U.S. Energy Information Administration, 2023].

Continuando con este caso hipotético, se estarían obteniendo 180 000 toneladas de agua de proceso (equivalente a igual cantidad de metros cúbicos) por año. Considerando que una dilución segura para su uso en cultivos vegetales, según los datos obtenidos en este trabajo, es de al menos un 5 %, sería necesario utilizar cerca de 3 600 000 de metros cúbicos de agua adicionales para el aprovechamiento del agua de proceso. Para ponerlo en contexto, esta cifra es igual al consumo de agua de la ciudad de Montevideo en una semana [UPM, 2018]. Otra posible comparación es con el consumo de agua de industrias de gran porte: por ejemplo, en el caso de la más reciente

planta de producción de pasta de celulosa instalada por UPM en la localidad uruguaya de Paso de los Toros. Esta planta consume unos 130 000 metros cúbicos de agua al día [OSE, 2023]; es decir, que en un año consume más de 47 millones de metros cúbicos, por lo que el consumo de agua de esta hipotética planta de carbonización hidrotérmica representaría apenas el consumo de unas cuatro semanas de la planta de celulosa. Estos números se verían reducidos en el caso que se reutilizara parte del agua de proceso, o que se realizara una digestión anaeróbica de esta, como fuera mencionado anteriormente.

#### **III.2.6 Análisis del uso del hidrocarbón como precursor de carbón activado**

Un primer análisis de esta posible aplicación reveló grandes dificultades: como se mostró previamente, el alto contenido de cenizas del hidrocarbón no solo puede dificultar su uso como combustible, sino que resultó sumamente negativo a la hora de preparar carbón activado a partir del hidrocarbón, dado que durante el proceso de activación, en el que una porción significativa de la fracción carbonosa era consumida, el porcentaje de cenizas crece hasta valores demasiado altos, lo cual provocó seguramente taponamiento de la porosidad del carbón activado resultante (evidenciado por el bajo valor de área superficial específica determinado experimentalmente), y comprometió severamente su utilidad.

Un pretratamiento con ácido clorhídrico concentrado sobre las plantas de jacinto de agua, realizado previo a la carbonización hidrotérmica de las plantas, resultó adecuado para reducir su contenido de cenizas hasta un valor aceptable, lo que luego permitió obtener un carbón activado con propiedades acordes a lo esperable.

La variación de las condiciones de trabajo, en este caso, tiempo de activación, produjo carbones activados con distintas propiedades entre sí, lo cual también condicionará las aplicaciones para las que tengan un mejor desempeño. Este desempeño fue, en los ensayos realizados, similar al de otros carbones activados en las mismas aplicaciones. No obstante, un estudio más completo debería contemplar también la posibilidad de modificar otros de los parámetros del proceso de activación, como por ejemplo temperatura de activación, gas activante, o incluso el analizar la posibilidad de realizar

una activación química. Todo esto se discutirá en mayor detalle en la última sección de este capítulo.

Lo que sí quedó demostrado es la posibilidad de usar este hidrocarbón para la producción de carbón activado con propiedades razonablemente buenas, pero con la necesidad de realizar un tratamiento previo sobre la materia prima.

#### **III.2.7 Posibilidad de instalación de una planta de CHT en Uruguay**

Para poder analizar y sacar conclusiones sobre la posibilidad de instalar una planta dedicada a la producción de hidrocarbón y sus subproductos en Uruguay, es necesario analizar una serie de puntos clave: en primer lugar, si se planteara su producción a partir de jacinto de agua, como fue analizado en este trabajo, es necesario conocer la capacidad de abastecimiento de esta materia prima en el país, centrandolo estudio en un rango de distancia razonable de alguna fuente para estas plantas. En segundo lugar, es necesario establecer la capacidad de producción de la planta industrial, basándose en modelos disponibles comercialmente y que hayan demostrado una operativa viable en otras regiones. En caso que la capacidad de abastecimiento de jacinto de agua no resultara suficiente para el funcionamiento de esta planta, sería necesario analizar otras posibles materias primas que cumplan con muchas o todas de las características que harían al jacinto de agua como una materia prima de interés: esto es, estar disponible en abundancia, tener un contenido orgánico y de humedad elevado, y poseer un bajo o nulo valor comercial, de forma tal de no competir con otras cadenas de procesos que pudieran usufructuar dichos materiales.

Por último, y quizás de mayor relevancia, pero ya por fuera de los objetivos de este trabajo, restaría la realización de un estudio económico y de impacto ambiental de este proceso, para por un lado garantizar la viabilidad de la obtención de financiación para este emprendimiento, a la vez que se descartaran potenciales perjuicios sobre el medioambiente, ya sea por la eliminación de material orgánico que pudiera resultar de interés para ciclos biológicos naturales, como por afectaciones en el medio provocadas por el propio funcionamiento de esta planta. Desde el punto de vista de la viabilidad económica del proceso aquí estudiado, existen indicios de que al menos uno de los productos podría resultar de particular interés: el carbón activado. En particular, se

### Capítulo III: Resultados y discusión

tiene el caso de OSE, el principal consumidor de carbón activado en el país, que anualmente importa alrededor de 500 toneladas de este producto, que es luego utilizado en el proceso de potabilización de agua [ARCE, 2020; Böthig et al., 2021; La Diaria, 2019].

Para el primer punto, la capacidad de abastecimiento de jacinto de agua, es necesario analizar estudios previos sobre la cantidad de estas plantas en los principales cursos de agua del país, y su tasa de crecimiento. La literatura científico-técnica al respecto es más bien escasa: está reconocido que la planta forma parte de ecosistemas acuáticos en varias zonas del país, como lo son bañados y humedales, en donde presenta una interacción casi simbiótica con otras especies vegetales y animales [Achaval et al., 1979; Ruiz Téllez et al., 2008], pero no parece haber ningún estudio cuantificando la extensión de dicha planta en estos ambientes, ni sobre su tasa de crecimiento. Esto se dificulta más debido a la habitual confusión de la planta (*E. crassipes*) con otras plantas cercanamente emparentadas, a las que habitualmente se las agrupa bajo el término genérico de *camalotes* [Guerrero et al., 2018]. De todas formas, no parecería ser aconsejable extraer la materia prima de estos ambientes, dado el impacto ambiental muy negativo que seguramente tendría esta decisión.

Resultan entonces de especial interés para este trabajo dos posibles fuentes de plantas, luego de descartar su extracción de aquellos ecosistemas en los que se presenta de forma natural: zonas en las que su presencia invasiva resulta perjudicial, y zonas en las que la planta es introducida artificialmente para obtener un beneficio (habitualmente, en ambientes cerrados, con el fin de hacer un tratamiento de aguas contaminadas). Nuevamente, la literatura existente es más bien escasa. Respecto a la primera opción, solo existen reportes de prensa que dan cuenta de diversos trabajos de remoción de camalotes en la región del puerto de Nueva Palmira, especialmente ante invasiones de estas plantas provenientes de las cuencas superiores de los ríos Uruguay y Paraná, así como testimonios de la aparición de las plantas en las costas del departamento de Colonia, pero no se encuentran disponibles reportes que indiquen las cantidades retiradas de estas plantas de forma anual, o que especifiquen la periodicidad de estas limpiezas.

### Capítulo III: Resultados y discusión

Respecto a la segunda opción, si bien la información también es escasa, esta permite sacar un par de conclusiones de relevancia. Algunas empresas de gran porte, como es el caso de la planta de celulosa de la empresa UPM en Río Negro, han realizado estudios para evaluar la posibilidad de utilizar *E. crassipes* como parte del tratamiento de efluentes generados en su planta industrial [Míguez Caramés et al., 2014]. En este caso, no se tienen reportes oficiales respecto a su implementación definitiva en el entorno de la planta.

Por otro lado, se cuenta con la experiencia en el lago del Parque José Enrique Rodó, en Montevideo. Este lago artificial, de alrededor de una hectárea y media de superficie, si bien tiene como objetivo principal el ser parte de un área de esparcimiento es también, en palabras de la propia Intendencia de Montevideo, parte del sistema de saneamiento de la ciudad. Debido al estado deficiente de sus aguas, que presentaban un grado elevado de eutrofización, se desarrolló un programa experimental de restauración a fines del siglo pasado, en el que se estudió la utilización de camalotes y otras plantas macrófitas para el tratamiento de sus aguas [Lorena Rodríguez-Gallego, 2002; Meerhoff et al., 2002].

Como parte de este programa, se realizó un estudio completo de la tasa de crecimiento de camalotes en su superficie, lo cual permite sacar dos importantes conclusiones: por un lado, se observó que la tasa de crecimiento de *E. crassipes* en el lago fue similar a la observada por otros autores para climas subtropicales, alcanzando picos de casi 1000 gramos de biomasa seca por metro cuadrado en los meses cálidos [Eid & Shaltout, 2017], lo que permitiría una cosecha quincenal de entre 15 y 150 kilogramos de biomasa seca. En el caso del experimento realizado, se llegaron a cosechar cerca de 2500 kg de camalotes secos a lo largo de una temporada, incluyendo una cosecha de casi una tonelada y media al final de la temporada, para evitar la descomposición de las plantas sobre la superficie del lago [Lorena Rodríguez-Gallego, 2002].

Por otro lado, y ya desde un punto de vista negativo, se verificó que estas plantas son extremadamente sensibles a las bajas temperaturas que se suelen registrar en los meses de otoño e invierno, particularmente con la presencia de heladas en invierno. Esta situación es habitual en todo el territorio nacional, aun en zonas al Norte del país, que

### Capítulo III: Resultados y discusión

registran mayores temperaturas promedio, como indican los datos recabados por el Instituto Nacional de Meteorología de los últimos 30 años (Figura 54).

Esto implica que, a partir del comienzo de otoño, la mayor parte de las plantas de *E. crassipes* comienzan un proceso de deterioro y muerte, deteniendo su crecimiento, sin importar en qué región del país se encuentren. Esto haría necesario, al igual que fue estudiado en la prueba piloto en el lago del Parque José Enrique Rodó, el cultivo de otras plantas acuáticas durante los meses más fríos del año, con el fin de mantener una producción adecuada de biomasa a lo largo de todo el año.

Artigas												
Mes	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dic
$T_{media}$	25,8	25,0	23,3	19,9	16,2	14,0	13,3	15,2	16,7	19,4	21,7	24,3
$T_{mínima}$	8,6	7,9	5,0	1,8	-1,9	-4,5	-4,2	-4,3	-2,8	2,3	3,0	6,9
Mercedes												
Mes	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dic
$T_{media}$	24,7	23,5	21,7	18,0	14,5	11,8	10,9	12,8	14,5	17,5	20,6	23,1
$T_{mínima}$	6,5	6,0	3,6	-1,2	-4,5	-8,2	-7,6	-4,9	-4,4	-3,5	0,4	4,8
Montevideo												
Mes	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dic
$T_{media}$	23,3	22,8	21,2	18,1	14,8	11,9	11,0	12,6	13,9	16,5	19,2	21,8
$T_{mínima}$	10,0	9,2	8,3	4,2	1,3	-1,4	-2,7	-1,9	-1,4	3,6	5,0	8,0

**Figura 54:** Temperaturas medias y mínimas registradas en Artigas, Mercedes y Montevideo para el período 1991 - 2020.

Fuente: Instituto Nacional de Meteorología.

Al día de hoy no parece existir ningún programa activo de cultivo y cosecha de camalotes o ninguna otra planta acuática en la superficie de este lago. Los reportes publicados por el gobierno departamental en los últimos años solo hacen mención a diversas tareas de mantenimiento del lago, incluyendo la remoción de vegetación de su superficie (parte de ella, presumiblemente, camalotes), que son luego utilizados para la producción de compost [Intendencia de Montevideo / Mónica Riet, 2021].

Así y todo, si solamente se tomaran en cuenta fuentes artificiales para la obtención de jacinto de agua (dejando de lado a los que forman parte de áreas naturales protegidas), resulta evidente que la capacidad de producción es totalmente insuficiente para el objetivo de alimentar una planta de producción de hidrocarbón a partir de esta biomasa, incluso las de menor porte, que requieren cantidades del orden de las 5500 toneladas anuales de materia prima húmeda por año (unas 15 toneladas por día) para su óptimo

### Capítulo III: Resultados y discusión

funcionamiento (ver Tabla 4), mientras que estudios como el citado anteriormente en el lago del Parque Rodó consiguieron en toda una temporada una producción que no alcanzaría para más que un par de días de funcionamiento de una planta industrial. Si se considera, además, que la tasa de crecimiento de *E. crassipes* en las condiciones climatológicas de Uruguay se detiene casi por completo durante cerca de la mitad del año, queda claro que la instalación de una planta de CHT en nuestro país debería contemplar el uso de otras posibles materias primas.

Al respecto, existen dos que parecerían estar dentro de las ideales para este objetivo, teniendo en cuenta tanto su bajo valor, como su abundancia (sostenida a lo largo del año), así como su producción centralizada: los residuos sólidos urbanos (en particular, del área metropolitana de Montevideo), y las aguas servidas del departamento de Montevideo. Ambos casos cuentan además con el beneficio de no tener, hasta el momento, una solución que las valore de forma adecuada, así como el de ya existir un sistema de recolección en pleno funcionamiento.

Para comenzar a analizar, entonces, la posibilidad de producción de hidrocarbón a partir de aguas servidas, correspondería basarse en estudios similares ya realizados en otros países, para obtener datos sobre posibles rendimientos de la CHT de este material, así como en datos del volumen de aguas servidas recogidas a través del sistema de saneamiento del departamento de Montevideo, para poder estimar la capacidad de producción de hidrocarbón.

De los informes elaborados por la Intendencia de Montevideo [Intendencia de Montevideo & PlanEHS, 2021], un 83 % de los hogares urbanos de la ciudad cuentan con una conexión directa al sistema de saneamiento, mientras que otro 16 % acceden a este sistema por medio de servicios de barométricas privadas y públicas. Esto totaliza las aguas servidas generadas por alrededor de 1 200 000 habitantes de la ciudad.

En la actualidad, el único tratamiento que tienen estas aguas de la red de saneamiento, previo a su disposición final en el Río de la Plata, es una separación de arenas y otros residuos sólidos de las aguas, en dos plantas de pretratamiento, ubicadas en Punta Carretas y en Punta Yeguas. Según datos de la intendencia, estos sólidos son luego transportados al Sitio de Disposición Final Felipe Cardoso, pero ni estos, ni las aguas

### Capítulo III: Resultados y discusión

filtradas que se vuelcan al río, ambos con alto contenido de material orgánico, tienen ningún tratamiento de valorización. El Plan de Saneamiento Urbano, en su etapa VI, que abarca obras planificadas hasta 2028, no ofrece perspectivas de cambio de esta situación a mediano plazo [Intendencia de Montevideo & PlanEHS, 2021].

A falta de datos concretos sobre la tasa de producción de aguas servidas en Uruguay (los datos disponibles suelen estimar caudales que incluyen tanto las aguas servidas como aguas pluviales transportadas por la red de saneamiento), se puede estimar este valor a partir de datos de ciudades de similar tamaño. Un dato de particular interés es el referente a la ciudad de Jining, China, donde existe una planta de tratamiento por CHT de aguas servidas, en funcionamiento desde 2016 [Buttmann, 2017]. Esta planta procesa unas 14 000 toneladas anuales de aguas servidas deshidratadas, con un contenido de humedad de entre el 95 y el 70 %. Dado que la ciudad de Jining contaba al momento de la publicación con una población de alrededor un millón y medio de habitantes, mientras que en Montevideo la población que tiene acceso directo o indirecto al servicio de saneamiento es, como ya se indicó, de 1,2 millones de habitantes, se puede estimar que una planta de CHT operando en Montevideo con esta materia prima tendría una capacidad operativa de alrededor de 11 000 toneladas anuales, valor más que adecuado para el correcto funcionamiento de una planta industrial de CHT de gran porte.

Un análisis similar sería necesario para comenzar a estudiar la factibilidad de la producción de hidrocarbón a partir de residuos sólidos urbanos (RSU) en el departamento. Al respecto, cabe destacar que el equipo de trabajo del Laboratorio de Energías Renovables del Instituto Polo Tecnológico de Pando de la Facultad de Química desarrolló recientemente (2019 - 2021) un proyecto de investigación en el que se estudió la carbonización hidrotérmica de RSU nacionales (Proyecto CSIC i+d 2018 *Carbonización hidrotérmica de residuos orgánicos municipales*), estudiando tanto la aplicación de la técnica sobre los componentes mayoritarios de este material, así como a modelos que simulaban la composición típica de ellos.

Según estadísticas oficiales, en la ciudad de Montevideo se generan aproximadamente unas 1200 toneladas de residuos sólidos urbanos diarios. Los materiales que podrían ser apropiados para el proceso de CHT, es decir, aquellos que contienen componentes

### Capítulo III: Resultados y discusión

orgánicos, representan más del 80 % del total. Si de esto se descuentan los materiales que podrían ser reciclables, como plásticos, papel y cartón, resta alrededor de la mitad de los residuos totales, unas 600 toneladas diarias.

Si bien la Intendencia de Montevideo menciona la existencia de proyectos de compostaje de la fracción orgánica de los RSU, la realidad es que estos tienen un impacto más bien marginal, dado que solo se aprovecha una fracción muy menor de los residuos disponibles dentro de proyectos muy puntuales, como lo reconocen algunos informes [Intendencia de Montevideo & PlanEHS, 2021]. Sería esta, entonces, otra muy buena fuente de materia prima para la obtención de hidrocarbón en plantas industriales de CHT: entre otros motivos, por tratarse de biomasa sin ningún tipo de valorización en la actualidad, y cuyo volumen sería más que suficiente para abastecer a no menos de una planta industrial de gran porte: considerando las plantas de mayor tamaño mencionadas en la Tabla 4, se estima que los residuos domésticos generados en la ciudad de Montevideo serían capaces de cubrir la demanda de más de tres de estas plantas.

El proyecto de investigación del grupo de trabajo del Laboratorio de Energías Renovables anteriormente mencionado, que estudió el proceso de CHT aplicado a diferentes componentes de los RSU del área metropolitana, obtuvo resultados satisfactorios en cuanto a las propiedades del hidrocarbón obtenido en los ensayos realizados a escala de laboratorio. Sobre la posibilidad de escalar este proceso a nivel industrial cabe destacar la experiencia de la Ciudad de México, donde desde 2023 está instalada una planta que procesaría unas 72 toneladas de residuos orgánicos húmedos al día, para producir casi 9 toneladas de hidrocarbón. A su vez, se proyecta que esta planta sea la primera de un total de 36 proyectadas, con lo que se podrían procesar un total de 2500 toneladas de residuos orgánicos húmedos por día [Gutiérrez-Fernández et al., 2023]. Esto es equivalente a más de cuatro veces del total de residuos orgánicos generados en la ciudad de Montevideo). Los resultados de estas experiencias serán de gran interés para otros países, ya que permitirían contar con resultados certeros de la viabilidad de este tipo de instalaciones industriales en contextos similares al de nuestro país.

—  
Capítulo IV.  
—



**CONSIDERACIONES  
FINALES**



## **IV.1. Conclusiones generales**

A lo largo de este trabajo se buscó dar respuesta a una serie de preguntas vinculadas a la posibilidad de utilizar la técnica de la carbonización hidrotérmica para la valoración de plantas de jacinto de agua. En adición a analizar los dos productos principales (hidrocarbón y agua de proceso), se estudiaron dos posibles derivados producidos a partir del hidrocarbón: sus cenizas, y carbón activado.

Desde el punto de vista de su aplicación energética, todos los hidrocarbones obtenidos en los ensayos de laboratorio en las diferentes condiciones utilizadas presentan una mejora de su poder calorífico superior, en comparación con el de la biomasa de partida, similar a la alcanzada en ensayos similares con otros tipos de biomasa. A su vez, este poder calorífico es similar al presentado por otros materiales naturales similares, como el lignito y la turba. Este valor es más elevado cuanto más severas sean las condiciones empleadas durante la reacción (mayor temperatura, mayor tiempo de reacción, mayor concentración de ácido inicial).

El mayor problema de los hidrocarbones obtenidos para su uso como combustible, sin importar las condiciones empleadas, es su alto contenido de cenizas, cercano al 20 %, consecuencia del elevado contenido de cenizas de la materia prima. Estas cenizas, sin embargo, tienen un punto de fusión elevado, lo que permitiría su manipulación luego de la combustión del hidrocarbón y evitaría problemas de incrustación. Estas cenizas, además, pueden ser utilizadas como un adsorbente de bajo costo, como fue demostrado en este trabajo.

En el ensayo a escala piloto se obtuvo un hidrocarbón con propiedades similares a las del promedio de los hidrocarbones obtenidos en los ensayos de laboratorio, pero significativamente diferentes a las del hidrocarbón obtenido en el ensayo de laboratorio en iguales condiciones. Más allá de que existan una serie de hechos que podrían ayudar a explicar estas diferencias, sería necesario realizar un mayor número de ensayos a gran escala para poder confirmar estas hipótesis.

Al analizar la posibilidad de utilización del agua de proceso como agua de riego para especies vegetales, se pudo determinar que resulta tóxica para las dos especies estudiadas. Diluirla reduce o elimina su toxicidad, e incluso se tienen evidencias de que

#### Capítulo IV: Consideraciones finales

podría tener efectos positivos sobre algunas especies vegetales. Este comportamiento tendría su origen en la composición del agua, en particular su contenido de ciertas especies orgánicas que pueden resultar tóxicas, como fenoles.

Los carbones activados obtenidos a partir del hidrocarbón por un proceso de activación física tienen propiedades diversas, dependiendo de las condiciones empleadas durante la activación. Con tiempos de activación cortos, se obtuvo un carbón activado con buenas cualidades para su empleo como tamiz molecular para separar gases (por ejemplo, metano y dióxido de carbono). Con tiempos de activación más prolongados, el carbón activado así obtenido resulta más adecuado como adsorbente de moléculas de tamaño mediano (como, por ejemplo, el azul de metileno). La capacidad de adsorción de este último carbón es similar a la de otros carbones activados reportados en la literatura, pero con una velocidad de adsorción relativamente alta, lo cual podría dificultar su utilización en estas aplicaciones.

En cuanto a la posibilidad de aplicar esta técnica a gran escala en el país para la valorización de jacinto de agua, se puede concluir que el principal desafío que surgiría en este caso es la escasez de materia prima; en particular, en los meses de invierno la tasa de crecimiento del jacinto de agua disminuye hasta valores prácticamente nulos, lo cual haría inviable la operación normal de una planta de procesamiento de este material. Esto abre la posibilidad a la producción de hidrocarbón a partir de otros residuos de mayor importancia en el país, como aguas servidas o residuos orgánicos domiciliarios.

## **IV.2. Perspectivas a futuro**

Se puede plantear una serie de potenciales desarrollos posibles a futuro, que intenten responder a algunas de las preguntas que quedaron sin respuesta, o con una respuesta poco clara en este trabajo. Estas se describirán a continuación.

### **Escalado de la técnica a nivel industrial para esta biomasa**

Como fue explicado en capítulos anteriores, uno de los principales desafíos encontrados en el desarrollo de este trabajo fue el de encontrar una correlación clara entre las propiedades de los productos obtenidos en ensayos a escala de laboratorio y aquellos obtenidos a escala piloto / industrial. Más allá de las diferencias observadas en ambos casos, el principal problema es el desconocer cuál es la correlación entre el cambio en las condiciones del proceso a gran escala y las propiedades de los productos allí obtenidos. A esto se le suma el no haber podido realizar más que una única réplica del ensayo a nivel industrial, lo que impide descartar que las diferencias encontradas al analizar los productos obtenidos a ambas escalas pueden atribuirse a errores en el proceso, en la toma de muestra, o en los análisis realizados.

Para realizar un correcto estudio del escalado, parece entonces imperativo el poder contar con la posibilidad de la realización de una mayor cantidad de ensayos a gran escala. Esto presenta la desventaja de no contar en la actualidad con acceso a las instalaciones industriales que permitan llevar a cabo dichos experimentos, con el alto costo que tendría su realización y, eventualmente, con la posibilidad de contar con las cantidades de materia prima necesarias para alimentar estos equipos: en el caso de los reactores utilizados en este trabajo, se requerirían en el orden de las toneladas de materia prima para poder realizar al menos un par de ensayos, por lo que la realización de una serie de corridas con un estudio estadísticamente apropiado del efecto de los diferentes parámetros del proceso presupondría la certeza de contar con varias toneladas de materia prima húmeda para poder trabajar. Esto, y el costo de los ensayos propiamente dichos (tanto en materia de personal, como en cuanto al tiempo de funcionamiento de los equipos asignado a estas pruebas), haría indispensable el contar con un capital de partida importante (del orden de las decenas de miles de dólares americanos).

### **Estudio de la carbonización hidrotérmica con otras fuentes de biomasa**

Como fue analizado en la sección III.2.7, la disponibilidad de plantas de jacinto de agua en el Uruguay es baja, especialmente al tomar en cuenta las cantidades necesarias para lograr un escalado adecuado de esta técnica, y particularmente con el fin de proveer a un reactor de escala mediana a grande con las cantidades de materia prima que posibiliten una operación exitosa de estos equipos.

Es debido a esto que, en caso de pretender avanzar en el estudio de la factibilidad de la instalación de una planta de carbonización hidrotérmica en el país, sería necesario, en primer lugar, analizar las propiedades de los productos obtenidos utilizando otras materias primas que cumplan con algunos requisitos fundamentales: tener bajo valor, estar disponible en abundancia, tener alto contenido de agua y, preferentemente, encontrarse concentradas en regiones puntuales del país, de forma de reducir al mínimo los costos de transporte, lo que aumentaría las probabilidades de éxito de la instalación de una planta dedicada a la CHT.

En este sentido, se mencionó en este trabajo la posibilidad de la utilización de aguas servidas urbanas y residuos sólidos urbanos producidos en la ciudad de Montevideo, dado que sus características resultan promisorias para el cometido aquí planteado, principalmente en lo referente a su abundancia, su escasa o nula valorización en la actualidad, su alto contenido de agua, y a que ya se cuenta con sistemas operativos de recolección de estas sustancias. No obstante, sería necesario un estudio más detallado con estas posibles materias primas, incluyendo ensayos de CHT a nivel de laboratorio, para poder luego pasar a un estudio económico que permita concluir sobre la factibilidad de su uso en este proceso industrial. Desde el punto de vista ambiental, cabe destacar el beneficio de generar un producto carbonoso a partir de un residuo abundante que actualmente es dispuesto en el ambiente.

### **Aplicaciones de los productos de la CHT**

En cuanto a posibles usos para los productos (sólido y líquido) obtenidos por medio de la CHT de biomasa, también se abren una serie de interrogantes. El uso del sólido obtenido como combustible resulta de relativamente fácil estudio, ya que fue probado en este trabajo que presenta mejores propiedades que el material de partida para estos

## Capítulo IV: Consideraciones finales

finés: su poder calorífico es mayor, el contenido de cenizas es similar (al menos comparado con las materias primas aquí utilizadas), y su vida útil resultaría mayor.

Sin embargo, el análisis para el producto líquido, así como para derivados del sólido, presenta más desafíos que sería interesante estudiar en trabajos futuros.

La evidencia disponible actualmente sobre la posibilidad del uso del líquido como fertilizante o nutriente para plantas apuntaría a un efecto variable según la especie vegetal utilizada, como ya fue mencionado en la sección III.1.4. Es decir que un estudio concreto sobre la viabilidad de su uso con alguna especie vegetal debería enfocarse en el análisis del efecto del agua de proceso para dicha especie, así como, eventualmente, la identificación de moléculas presentes en el agua que pudieran tener un efecto positivo o negativo sobre estas plantas.

Sobre la activación del hidrocarbón para producir carbón activado existen también una serie de caminos posibles. En primer lugar, si bien en este trabajo se logró reducir el contenido de cenizas de los precursores, lo que luego llevó a un contenido de cenizas adecuado en el carbón activado, este todavía resultó relativamente elevado, por lo que sería de interés el seguir explorando otras posibilidades de reducir el contenido de cenizas tanto de los precursores de la CHT, como también del hidrocarbón allí obtenido, el cual resulta ser el precursor del proceso de activación. Esta última alternativa, en caso de ser exitosa, también resultaría favorable para la utilización del hidrocarbón como combustible, ya que el reducir su contenido de cenizas redundaría en menores costos de almacenamiento y transporte (al reducir su masa total en cerca de un 20 %), aumentaría el poder calorífico por unidad de masa de este combustible, y conseguiría abaratar costos en las calderas, al permitir disminuir los costos de remoción de cenizas de las calderas o demás equipos donde se lleve a cabo la combustión de este carbón.

También podría ser interesante el estudio de diferentes condiciones para la activación, tanto en lo que podrían ser modificaciones en los parámetros de la activación física (tiempo de reacción, temperatura, gas activante, etcétera), ya que está probado en la literatura que todos estos factores afectan las propiedades del carbón activado obtenido, como también en el estudio de una activación química o la activación física utilizando, por ejemplo, agua supercrítica. En estos últimos dos casos, propiedades clave

#### Capítulo IV: Consideraciones finales

del carbón activado obtenido como la porosidad y el contenido de cenizas se ven modificados, lo que puede redundar en un beneficio neto [Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006].

Por último, y si bien los carbones activados producidos en el marco de esta tesis resultaron tener un desempeño adecuado en las aplicaciones estudiadas, resta la realización de estudios a largo plazo, que demuestren si estos carbones mantienen su desempeño en condiciones de operación más usuales, o si por el contrario sería necesario realizar algún tipo de tratamiento para permitir su uso por tiempos prolongados.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abd, A. A., Najj, S. Z., Hashim, A. S., & Othman, M. R. (2020). Carbon Dioxide Removal Through Physical Adsorption Using Carbonaceous and Non-carbonaceous Adsorbents: A Review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 1-23. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104142>
- Abdel-Sabour, M. F., Abdel-Haleem, A. S., & Zohny, E. E. (1996). Chemical Composition of Water Hyacinth (*Eichhronia crassipes*), A Comparison Indication of Heavy Metal Pollution in Egyptian Water Bodies. 6. *Conference Of Nuclear Sciences And Applications*, 102-112.
- Aceñolaza, P. G., Rodriguez, E. E., Gago, J., Picasso, G., & Haretche, F. (2019). *Plantas del Bajo Río Uruguay: Hierbas, Lianas y Epífitas* (Vol. 2). Comisión Administradora del Río Uruguay – C.A.R.U., Paysandú.
- Acevedo, S., Giraldo, L., & Moreno-Piraján, J. C. (2020). Adsorption of CO<sub>2</sub> on Activated Carbons Prepared by Chemical Activation with Cupric Nitrate. *ACS Omega*, 5(18), 10423-10432. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00342>
- Achaval, F., González, J. G., Meneghel, M., & Melgarejo, A. R. (1979). Lista Comentada del Material Recogido en Costas Uruguayas, Transportado por Camalotes Desde el Río Paraná. *Acta Zoológica Lilloana*, 35(1), 195-200.
- Afolabi, O. O. D., Sohail, M., & Thomas, C. L. P. (2017). Characterization of Solid Fuel Chars Recovered from Microwave Hydrothermal Carbonization of Human Biowaste. *Energy*, 134, 74-89. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.06.010>
- Alimi, T., & Akinyemiju, O. (1990). An Economic Analysis of Water Hyacinth Control Methods in Nigeria. *Journal of Aquatic Plant Management*, 28, 105-107.
- American Society for Testing and Materials. (2010). *Standard Test Method for Fusibility of Coal and Coke Ash (ASTM D1857-04)*. [www.astm.org](http://www.astm.org),
- Antonietti, M. (2006). Magic Coal From the Steam Cooker. *Max Planck Research*, 3, 20-26.
- ARCE. (2020). *Licitación Pública 20220/2020*. <https://www.comprasestatales.gub.uy/consultas/detalle/id/i306515>
- Arias, M., López, E., Nuñez, A., Rubinos, D., Soto, B., Barral, M. T., & Díaz-Fierros, F. (1999). Adsorption of Methylene Blue by Red Mud, An Oxide- Rich Byproduct of Bauxite Refining. En *Effect of Mineral-Organic-Microorganism Interactions on Soil and Freshwater Environments* (pp. 361-365). Springer US. [https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4683-2\\_39](https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4683-2_39)
- Baccile, N., Laurent, G., Babonneau, F., Fayon, F., Titirici, M. M., & Antonietti, M. (2009). Structural Characterization of Hydrothermal Carbon Spheres by Advanced Solid-State MAS <sup>13</sup>C NMR Investigations. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(22), 9644-9654. <https://doi.org/10.1021/jp901582x>
- Bae, J. S., & Su, S. (2013). Macadamia Nut Shell-Derived Carbon Composites for Post Combustion CO<sub>2</sub> Capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 19, 174-182. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.08.013>

- Bagur-González, M. G., Estepa-Molina, C., Martín-Peinado, F., & Morales-Ruano, S. (2011). Toxicity Assessment Using *Lactuca sativa* L. Bioassay of the Metal(Loid)S As, CU, MN, Pb and Zn in Soluble-In-Water Saturated Soil Extracts From an Abandoned Mining Site. *Journal of Soils and Sediments*, 11(2), 281-289. <https://doi.org/10.1007/s11368-010-0285-4>
- Bajpai, P. (2016). Structure of Lignocellulosic Biomass. En P. Bajpai (Ed.), *Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuel Production* (pp. 7-12). Springer Singapore, Singapur. [https://doi.org/10.1007/978-981-10-0687-6\\_2](https://doi.org/10.1007/978-981-10-0687-6_2)
- Baral, K. R., Jégo, G., Amon, B., Bol, R., Chantigny, M. H., Olesen, J. E., & Petersen, S. O. (2018). Greenhouse Gas Emissions During Storage of Manure and Digestates: Key Role of Methane for Prediction and Mitigation. *Agricultural Systems*, 166, 26-35. <https://doi.org/10.1016/j.agsy.2018.07.009>
- Barrett, S. C. H. (1977). Tristyly in *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms (Water Hyacinth). *Biotropica*, 9(4), 230-238. <https://doi.org/https://doi.org/10.2307/2388140>
- Barton, S. S. (1987). The Adsorption of Methylene Blue By Active Carbon. *Carbon*, 25(3), 343-350. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(87\)90005-4](https://doi.org/10.1016/0008-6223(87)90005-4)
- Basso, D., Castello, D., Fiori, L., Rada, E. C., Weiss-Hortala, E., Baratieri, M., & Patuzzi, F. (2015). Agro-Industrial Waste to Solid Biofuel Through Hydrothermal Carbonization. *Waste Management*, 47, 114-121. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.05.013>
- Becker, R., Dorgerloh, U., Paulke, E., Mumme, J., & Nehls, I. (2014). Hydrothermal Carbonization of Biomass: Major Organic Components of the Aqueous Phase. *Chemical Engineering and Technology*, 37(3), 511-518. <https://doi.org/10.1002/ceat.201300401>
- Bello, M. O., Abdus-Salam, N., Adekola, F. A., & Pal, U. (2021). Isotherm and Kinetic Studies of Adsorption of Methylene Blue Using Activated Carbon From Ackee Apple Pods. *Chemical Data Collections*, 31. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2020.100607>
- Bennett, F. D. (1967). Notes on the Possibility of Biological Control of the Water-Hyacinth, *Eichhornia crassipes*. *Pest Articles and News Summaries, Section C: Weed Control*, 13(4), 304-309. <https://doi.org/10.1080/05331856709432539>
- Berge, N. D., Ro, K. S., Mao, J., Flora, J. R. V, Chappell, M. A., & Bae, S. (2011). Hydrothermal Carbonization of Municipal Waste Streams. *Environmental Science and Technology*, 45(13), 5696-5703. <https://doi.org/10.1021/es2004528>
- Bergius, F. (1913). *Die Anwendung hoher Drucke bei chemischen Vorgängen und eine Nachbildung des Entstehungsprozesses der Steinkohle*. Wilhelm Knapp, Halle and der Saale.
- Bergius, F. (1928). Beiträge zur Theorie der Kohleentstehung. *Naturwissenschaften*, 16, 1-10. <https://doi.org/10.1007/BF01504496>
- Bergius, F. (1932). Chemical Reactions Under High Pressure. *Nobel Lecture*, 244-276. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1931/bergius/lecture/>
- Biller, P., & Ross, A. B. (2016). Production of Biofuels via Hydrothermal Conversion. En R. Luque, Sze Ki Lin. Carol, Wilson. Karen, & J. Clark (Eds.), *Handbook of Biofuels*

- Production. Processes and Technologies* (pp. 509-547). Elsevier, Duxford.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100455-5.00017-5>
- Böthig, S., Arrejuría, S., Cagno, M., Bonfiglio, F., Martínez, S., Delgado, Y., Rey, F., Cabot, P., Martínez, D., & Marquisá, J. (2021). *Proyecto de Valorización de Subproductos de la Industria de Transformación Mecánica de la Madera - Informe Final*.
- Brodawka, E., Balys, M. R., & Jagiello, J. (2022). Carbon Materials Porosity Analysis Using DFT Models for Potential Application in the Recovery of Methane From Its Low-Concentration Mixtures. *Chemical Engineering Journal*, 436.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135259>
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309-319.  
<https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Burnham, A. K. (2018). Van Krevelen Diagrams. En R. Sorkhabi (Ed.), *Encyclopedia of Petroleum Geoscience* (Número 1987, pp. 1-5). Springer, Cham.  
[https://doi.org/10.1007/978-3-319-02330-4\\_67-1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-02330-4_67-1)
- Caballero, J. A., Conesa, J. A., Font, R., & Marcilla, A. (1997). Pyrolysis Kinetics of Almond Shells and Olive Stones Considering Their Organic Fractions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 42, 159-175. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(97\)00015-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0165-2370(97)00015-6)
- Caillat, S., & Vakkilainen, E. (2013). Large-Scale Biomass Combustion Plants: An Overview. En L. Rosendahl (Ed.), *Biomass Combustion Science, Technology and Engineering* (pp. 189-224). Woodhead Publishing, Sawston.  
<https://doi.org/10.1533/9780857097439.3.189>
- Casco, M. E., Moreno, V., Duarte, M., Sapag, K., & Cuña, A. (2023). Valorization of Primary Sludge and Biosludge From the Pulp Mill Industry in Uruguay Through Hydrothermal Carbonization. *Waste and Biomass Valorization*, 14(11), 3893-3907.  
<https://doi.org/10.1007/s12649-023-02105-8>
- Castillo Morales, G. (2004). *Ensayos Toxicológicos y Métodos de Evaluación de Calidad de Aguas. Estandarización, Intercalibración, Resultados y Aplicaciones*. Centro Internacional de Investigaciones para el Desarrollo, Ottawa.
- Center, T. D., & Spencer, N. R. (1981). The Phenology and Growth of Water Hyacinth (*Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms) In a Eutrophic North-Central Florida Lake. *Aquatic Botany*, 10(C), 1-32. [https://doi.org/10.1016/0304-3770\(81\)90002-4](https://doi.org/10.1016/0304-3770(81)90002-4)
- Čepauskiene, D., Pedišius, N., & Milčius, D. (2018). Chemical Composition of Agromass Ash and Its Influence on Ash Melting Characteristics. *Agronomy Research*, 16(2), 357-364.  
<https://doi.org/10.15159/AR.18.078>
- Chan-Keb, C. A., Agraz-Hernández, C. M., Perez-Balan, R. A., Gómez-Solano, M. I., Maldonado-Montiel, T. D. N. J., Ake-Canche, B., & Gutiérrez-Alcántara, E. J. (2018). Acute Toxicity of Water and Aqueous Extract of Soils From Champotón River in *Lactuca sativa* L. *Toxicology Reports*, 5, 593-597.  
<https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2018.05.009>
- Committee on Climate Change. United Kingdom. (2011). *Bioenergy Review*.

- Demirbas, A. (2004). Determination of Calorific Values of Bio-Chars and Pyro-Oils from Pyrolysis of Beech Trunkbarks. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72(2), 215-219. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.06.005>
- Demirbaş, A., & Demirbaş, A. H. (2004). Estimating the Calorific Values of Lignocellulosic Fuels. *Energy Exploration & Exploitation*, 22(2), 135-143. <https://doi.org/10.1260/0144598041475198>
- Demirbas, A., Dincer, K., & Topaloglu, N. (2008). Determination and Calculation of Combustion Heats of 20 Lignite Samples. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 30(10), 917-923. <https://doi.org/10.1080/10826070601082625>
- Dolas, H. (2023). Activated Carbon Synthesis and Methylene Blue Adsorption From Pepper Stem Using Microwave Assisted Impregnation Method: Isotherm and Kinetics. *Journal of King Saud University - Science*, 35(3). <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2023.102559>
- Eid, E. M., & Shaltout, K. H. (2017). Growth Dynamics of Water Hyacinth (*Eichhornia crassipes*): A Modeling Approach. *Rendiconti Lincei*, 28(1), 169-181. <https://doi.org/10.1007/s12210-016-0589-4>
- El Qada, E. N., Allen, S. J., & Walker, G. M. (2006). Adsorption of Methylene Blue Onto Activated Carbon Produced From Steam Activated Bituminous Coal: A Study of Equilibrium Adsorption Isotherm. *Chemical Engineering Journal*, 124(1-3), 103-110. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.08.015>
- El-Bery, H. M., Saleh, M., El-Gendy, R. A., Saleh, M. R., & Thabet, S. M. (2022). High Adsorption Capacity of Phenol and Methylene Blue Using Activated Carbon Derived From Lignocellulosic Agriculture Wastes. *Scientific Reports*, 12(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-022-09475-4>
- Emrich, W. (1985). *Handbook of Charcoal Making. The Traditional and Industrial Methods*. Springer Science, Dordrecht. <https://doi.org/10.1007/978-94-017-0450-2>
- Energy Security Act, 42 U.S.C. P.L. 96-294*, (1980).
- Environmental Protection Agency. (2012). *Ecological Effects Test Guidelines OCSPP 850.4100: Seedling Emergence and Seedling Growth*. <http://www.epa.gov/ocspp>
- Faaij, A., Junginger, M., & Goh, C. S. (2014). A General Introduction to International Bioenergy Trade. En M. Junginger, C. S. Goh, & A. Faaij (Eds.), *International Bioenergy Trade: History, Status & Outlook on Securing Sustainable Bioenergy Supply, Demand and Markets* (pp. 1-15). Springer, Berlin. <http://www.springer.com/series/8874>
- Fakkaew, K., Koottatep, T., & Polprasert, C. (2018). Faecal Sludge Treatment and Utilization by Hydrothermal Carbonization. *Journal of Environmental Management*, 216, 421-426. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.09.031>
- Fan, S., Liu, C., Yu, D., & Xie, D. (2013). Differences in Leaf Nitrogen Content, Photosynthesis, and Resource-Use Efficiency Between *Eichhornia crassipes* and a Native Plant *Monochoria vaginalis* in Response to Altered Sediment Nutrient Levels. *Hydrobiologia*, 711(1), 129-137. <https://doi.org/10.1007/s10750-013-1471-3>

- Fang, J., Gao, B., Chen, J., & Zimmerman, A. R. (2015). Hydrochars Derived From Plant Biomass Under Various Conditions: Characterization and Potential Applications and Impacts. *Chemical Engineering Journal*, 267, 253-259.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.026>
- Fang, J., Zhan, L., Ok, Y. S., & Gao, B. (2018). Minireview of Potential Applications of Hydrochar Derived from Hydrothermal Carbonization of Biomass. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 57, 15-21.  
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.08.026>
- FAO Forestry Department. Wood Energy Programme. (2004). *Unified Bioenergy Terminology*.
- Fengel, D., & Wegener, G. (1983). *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. de Gruyter, Berlin. <https://doi.org/https://doi.org/10.1515/9783110839654>
- Flora, J. F. R., Lu, X., Li, L., Flora, J. R. V., & Berge, N. D. (2013). The Effects of Alkalinity and Acidity of Process Water and Hydrochar Washing on the Adsorption of Atrazine on Hydrothermally Produced Hydrochar. *Chemosphere*, 93(9), 1989-1996.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.018>
- Funazukuri, T., Wakao, N., & Smith, J. M. (1990). Liquefaction of Lignin Sulphonate with Subcritical and Supercritical Water. *Fuel*, 69(3), 349-353.  
[https://doi.org/10.1016/0016-2361\(90\)90099-C](https://doi.org/10.1016/0016-2361(90)90099-C)
- Funke, A., & Ziegler, F. (2009). Hydrothermal Carbonization of Biomass: A Literature Survey Focussing on Its Technical Application and Prospects. *Proceedings of the 17th European Biomass Conference and Exhibition*, 1037-1050.
- Funke, A., & Ziegler, F. (2010). Hydrothermal Carbonization of Biomass: A Summary and Discussion of Chemical Mechanisms for Process Engineering. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 4(2), 160-177. <https://doi.org/10.1002/bbb.198>
- Funke, A., & Ziegler, F. (2011). Heat of Reaction Measurements for Hydrothermal Carbonization of Biomass. *Bioresource Technology*, 102(16), 7595-7598.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.05.016>
- García, R., Pizarro, C., Lavín, A. G., & Bueno, J. L. (2014). Spanish Biofuels Heating Value Estimation. Part I: Ultimate Analysis Data. *Fuel*, 117(Part B), 1139-1147.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.049>
- Garcia-Nunez, J. A., Raul Pelaez-Samaniego, M., Estrella García-Pérez, M., Fonts, I., Abrego, J., Westerhof, R. J. M., & Garcia-Perez, M. (2017). Historical Developments of Pyrolysis Reactors: A Review. *Energy & Fuels*, 31(6), 5751-5775.  
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00641>
- Gebgeegziabher, T., Oyedun, A. O., Zhang, Y., & Hui, C. W. (2013). Effective Optimization Model for Biomass Drying. *23rd European Symposium on Computer Aided Chemical Engineering*, 32, 97-102. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63234-0.50017-8>
- Ghosh, S., Sevilla, M., Fuertes, A. B., Andreoli, E., Ho, J., & Barron, A. R. (2016). Defining a Performance Map of Porous Carbon Sorbents for High-Pressure Carbon Dioxide Uptake and Carbon Dioxide-Methane Selectivity. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(38), 14739-14751. <https://doi.org/10.1039/c6ta04936b>

- Glazer, A. N., & Nikaido, Hiroshi. (2007). *Microbial Biotechnology: Fundamentals of Applied Microbiology*. Cambridge University Press, Cambridge.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1017/CBO9780511811227>
- Goemans, M. G., Funk, T. J., Sedillo, M. A., Buelow, S. J., & Anderson, G. K. (1997). Electrical Conductances of Aqueous Solutions of Inorganic Nitrates at 25-505°C and 100-490 bar. *Journal of Supercritical Fluids*, 11, 61-72.  
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(97\)00009-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0896-8446(97)00009-0)
- González, B., & Manyà, J. J. (2020). Activated Olive Mill Waste-Based Hydrochars as Selective Adsorbents for CO<sub>2</sub> Capture Under Postcombustion Conditions. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 149.  
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.107830>
- González-García, P. (2018). Activated Carbon from Lignocellulosics Precursors: A Review of the Synthesis Methods, Characterization Techniques and Applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 1393-1414.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.117>
- Gray, E., Marsh, H., & Robertson, J. (1985). Physical Characteristics of Charcoal for Use in Gunpowder. *Journal of Materials Science*, 20(2), 597-611.  
<https://doi.org/10.1007/BF01026531>
- Guarnieri, M. (2016). A Lesson from Past Energy Crises. *IEEE Industrial Electronics Magazine*, 10(2), 59-63. <https://doi.org/10.1109/MIE.2016.2554663>
- Gudzinskas, Z., Zalneravičius, E., & Petrulaitis, L. (2018). Assessment of the Potential of Introduction, Establishment and Further Spread of Invasive Alien Plant Species of European Union Concern in Lithuania. *Botanica*, 24(1), 37-48.  
<https://doi.org/10.2478/botlit-2018-0004>
- Guerrero, E. L., Agnolin, F. L., Benedictto, M., Gambeta, D., Lara, F. A. S., Derguy, M. R., & Apodaca, M. J. (2018). Vascular Plant Species of the Floating Vegetation Rafts from the Río de la Plata (Argentina). *Rodriguesia*, 69(4), 1965-1972.  
<https://doi.org/10.1590/2175-7860201869430>
- Gutiérrez-Fernández, G. A., Camarena Elizondo, D., Álvarez-Icaza-Longoria, L., & Siebe, C. (2023). Mexico City Hydrothermal Carbonization Plant - An Alternative for the Management of the Organic Fraction of the Municipal Solid Waste (OFMSW) in Urban Areas. *Bio-Char III: Production, Characterization and Applications*.  
[https://dc.engconfintl.org/biochar\\_iii/37](https://dc.engconfintl.org/biochar_iii/37)
- Hall, D. O., & Rao, K. K. (1992). *Photosynthesis*. Cambridge University Press, Cambridge.  
[https://doi.org/10.1016/0307-4412\(93\)90161-R](https://doi.org/10.1016/0307-4412(93)90161-R)
- Hawash, S. I., Farah, J. Y., & El-Diwani, G. (2017). Pyrolysis of Agriculture Wastes for Bio-Oil and Char Production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 124, 369-372.  
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.12.021>
- Heger, K., Uematsu, M., & Franck, E. U. (1980). The Static Dielectric Constant of Water at High Pressures and Temperatures to 500 MPa and 550 °C. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 84(8), 758-762.  
<https://doi.org/10.1002/bbpc.19800840814>

- Heidarinejad, Z., Dehghani, M. H., Heidari, M., Javedan, G., Ali, I., & Sillanpää, M. (2020). Methods for Preparation and Activation of Activated Carbon: A Review. *Environmental Chemistry Letters*, 18(2), 393-415. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00955-0>
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451-465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
- Hoekman, S. K., Broch, A., & Robbins, C. (2011). Hydrothermal Carbonization (HTC) of Lignocellulosic Biomass. *Energy & Fuels*, 25(4), 1802-1810. <https://doi.org/10.1021/ef101745n>
- Hoekman, S. K., Leland, A., & Felix, L. (2018). Hydrothermal Carbonization (HTC) of Biomass for Energy Applications. En J. S. Tumuluru (Ed.), *Biomass Preprocessing and Pretreatments for Production of Biofuels* (pp. 196-254). CRC Press, Boca Raton, FL. <https://doi.org/10.1201/9781315153735-8>
- Hoslett, J., Ghazal, H., Mohamad, N., & Jouhara, H. (2020). Removal of Methylene Blue From Aqueous Solutions by Biochar Prepared From the Pyrolysis of Mixed Municipal Discarded Material. *Science of The Total Environment*, 714, 136832. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136832>
- Hosokai, S., Matsuoka, K., Kuramoto, K., & Suzuki, Y. (2016). Modification of Dulong's Formula to Estimate Heating Value of Gas, Liquid and Solid Fuels. *Fuel Processing Technology*, 152, 399-405. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.06.040>
- Howarth, R. W. (2014). A Bridge to Nowhere: Methane Emissions and the Greenhouse Gas Footprint of Natural Gas. *Energy Science and Engineering*, 2(2), 47-60. <https://doi.org/10.1002/ese3.35>
- Hu, B., Yu, S. H., Wang, K., Liu, L., & Xu, X. W. (2008). Functional Carbonaceous Materials from Hydrothermal Carbonization of Biomass: An Effective Chemical Process. *Dalton Transactions*, 40, 5414-5423. <https://doi.org/10.1039/b804644c>
- Inagaki, M., & Tascón, J. M. D. (2006). Pore Formation and Control in Carbon Materials. En *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation* (Vol. 7, pp. 49-105). Elsevier, Amsterdam. [https://doi.org/10.1016/S1573-4285\(06\)80011-6](https://doi.org/10.1016/S1573-4285(06)80011-6)
- Inoue, Y., Yamaoka, K., Kimura, K., Sawai, K., & Arai, T. (2000). Effects of Low pH on the Induction of Root Hair Formation in Young Lettuce (*Lactuca sativa* L. cv. Grand Rapids) Seedlings. *Journal of Plant Research*, 113(1), 39-44. <https://doi.org/10.1007/PL00013909>
- Instituto Nacional de Investigación Agropecuaria, & Instituto Nacional de Semillas. (2022). *Resultados Experimentales de la Evaluación Nacional de Cultivares de Sorgo Forrajero - Período 2021*.
- Intendencia de Montevideo / Mónica Riet. (2021). *Limpieza Del Lago Del Parque Rodó*. <https://montevideo.gub.uy/noticias/urbanismo-y-obras/limpieza-del-lago-del-parque-rodó>
- Intendencia de Montevideo, & Departamento de Desarrollo Ambiental. (2012). *Programa de Monitoreo de Cuerpos de Agua de Montevideo - Informe Anual 2012*.

- [https://montevideo.gub.uy/sites/default/files/programa\\_monitoreo\\_cuerpos\\_agua\\_2012.pdf](https://montevideo.gub.uy/sites/default/files/programa_monitoreo_cuerpos_agua_2012.pdf)
- Intendencia de Montevideo, & PlanEHS. (2021). *EIAS - Programa de Saneamiento Urbano de Montevideo Etapa VI (UR-L1183)*.
- International Energy Agency. (2012). *Energy Technology Perspectives 2012. Pathways to a Clean Energy System*. OECD Publishing, Paris. [https://doi.org/10.1787/energy\\_tech-2012-en](https://doi.org/10.1787/energy_tech-2012-en)
- International Energy Agency. (2021). *Key World Energy Statistics 2021*. IEA, Paris. <https://www.iea.org/reports/key-world-energy-statistics-2021>
- International Organization for Standardization. (2010). *Solid Mineral Fuels — Determination of Ash (ISO 1171:2010)*.
- International Organization for Standardization. (2015a). *Solid Biofuels. Determination of Moisture Content. Oven Dry Method. Part 1: Total Moisture. Reference Method (ISO 18134-1:2015)*.
- International Organization for Standardization. (2015b). *Solid Biofuels. Determination of Total Content of Carbon, Hydrogen and Nitrogen (ISO 16948:2015)*.
- International Organization for Standardization. (2016). *Solid Biofuels. Determination of Ash Content (ISO 18122:2015)*.
- International Organization for Standardization. (2017). *Solid Biofuels. Determination of Calorific Value (ISO 18125:2017)*.
- International Organization for Standardization. (2022). *Solid biofuels — Vocabulary (ISO 16559:2022)*.
- International Union of Pure and Applied Chemistry. (2014). *Compendium of Chemical Terminology (Gold Book) (2nd Edition)*.
- International Union of Pure and Applied Chemistry. (2019). *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology (V. Gold, Ed.)*. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). <https://doi.org/10.1351/goldbook>
- Janoš, P., Buchtová, H., & Rýznarová, M. (2003). Sorption of Dyes From Aqueous Solutions Onto Fly Ash. *Water Research*, 37(20), 4938-4944. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.08.011>
- Jernelöv, A. (2017). Water Hyacinths in Africa and Asia. En *The Long-Term Fate of Invasive Species: Aliens Forever or Integrated Immigrants with Time?* (pp. 117-136). Springer, Cham. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-55396-2>
- Julien, M. H. (2001). Biological Control of Water Hyacinth with Arthropods: A Review to 2000. *Australian Center for International Agricultural Research Proceedings*, 102, 8-20.
- Jyethi, D. S. (2016). Air Quality: Global and Regional Emissions of Particulate Matter, SO<sub>x</sub>, and NO<sub>x</sub>. En U. Kulshrestha & P. Saxena (Eds.), *Plant Responses to Air Pollution* (pp. 5-19). Springer Singapore, Singapur. [https://doi.org/10.1007/978-981-10-1201-3\\_2](https://doi.org/10.1007/978-981-10-1201-3_2)
- Kalivodová, M., Baláš, M., Milčák, P., Lisá, H., Lisý, M., Lachman, J., Kracík, P., Križan, P., & Vejražka, K. (2022). The Determination of Higher Heating Value by Calculation Based

- on Elemental Analysis. *Paliva*, 14(1), 8-20.  
<https://doi.org/10.35933/paliva.2022.01.02>
- Kambo, H. S., Minaret, J., & Dutta, A. (2018). Process Water from the Hydrothermal Carbonization of Biomass: A Waste or a Valuable Product? *Waste and Biomass Valorization*, 9(7), 1181-1189. <https://doi.org/10.1007/s12649-017-9914-0>
- Kan, T., Strezov, V., & Evans, T. J. (2016). Lignocellulosic Biomass Pyrolysis: A Review of Product Properties and Effects of Pyrolysis Parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 1126-1140. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.185>
- Kannan, S., Garipey, Y., & Raghavan, G. S. V. (2017). Optimization and Characterization of Hydrochar Produced from Microwave Hydrothermal Carbonization of Fish Waste. *Waste Management*, 65, 159-168. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.04.016>
- Kapoor, A., & Yang, R. T. (1989). Kinetic Separation of Methane-Carbon Dioxide Mixture by Adsorption on Molecular Sieve Carbon. *Chemical Engineering Science*, 44(8), 1723-1733.
- Kew, W., Goodall, I., Clarke, D., & Uhrin, D. (2017). Chemical Diversity and Complexity of Scotch Whisky as Revealed by High-Resolution Mass Spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 28(1), 200-213.  
<https://doi.org/10.1007/s13361-016-1513-y>
- Khan, T. A., Saud, A. S., Jamari, S. S., Rahim, M. H. A., Park, J. W., & Kim, H. J. (2019). Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for carbon rich material preparation: A review. *Biomass and Bioenergy*, 130(October 2018), 105384.  
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105384>
- Kitunda, J. M. (2017). *A History of the Water Hyacinth in Africa: The Flower of Life and Death from 1800 to the Present*. Lexington Books, Lanham.
- Kruse, A., & Dinjus, E. (2007). Hot Compressed Water as Reaction Medium and Reactant. Properties and Synthesis Reactions. *Journal of Supercritical Fluids*, 39(3), 362-380.  
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.03.016>
- La Diaria. (2019). *En 2018 Ose Compró Seis Veces Más Carbón Activado Que en 2010*.  
<https://ladiaria.com.uy/rioabierto/articulo/2019/7/en-2018-ose-compro-seis-veces-mas-carbon-activado-que-en-2010>
- Lagergren, S. (1898). Zur Theorie Der Sogenannten Adsorption Gelöster Stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24(4), 1-39.
- Lewis, C. W. (1981). Biomass Through the Ages. *Biomass*, 1, 5-15.  
[https://doi.org/10.1016/0144-4565\(81\)90011-1](https://doi.org/10.1016/0144-4565(81)90011-1)
- Lewis, G. N., & Randall, M. (1914). The Free Energy of Oxygen, Hydrogen, and the Oxides of Hydrogen. *Journal of the American Chemical Society*, 36(10), 1969-1993.  
<https://doi.org/10.1021/ja02187a001>
- Li, D. C., & Jiang, H. (2017). The Thermochemical Conversion of Non-Lignocellulosic Biomass to Form Biochar: A Review on Characterizations and Mechanism Elucidation. *Bioresource Technology*, 246, 57-68.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.029>

- Li, R., & Shahbazi, A. (2015). A Review of Hydrothermal Carbonization of Carbohydrates for Carbon Spheres Preparation. *Trends in Renewable Energy*, 1(1), 43-56. <https://doi.org/10.17737/tre.2015.1.1.009>
- Libra, J. A., Titirici, M.-M., Neubauer, Y., Funke, A., Berge, N. D., Bens, O., Kammann, C., Kern, J., Fühner, C., Emmerich, K.-H., & Ro, K. S. (2011). Hydrothermal Carbonization of Biomass Residuals: A Comparative Review of the Chemistry, Processes and Applications of Wet and Dry Pyrolysis. *Biofuels*, 2(1), 71-106. <https://doi.org/10.4155/bfs.10.81>
- Lin, Y., Ma, X., Peng, X., & Yu, Z. (2017). Hydrothermal Carbonization of Typical Components of Municipal Solid Waste for Deriving Hydrochars and Their Combustion Behavior. *Bioresource Technology*, 243, 539-547. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.117>
- Ling, F., & Silberbush, M. (2002). Response of Maize to Foliar vs. Soil Application of Nitrogen-Phosphorus-Potassium Fertilizers. *Journal of Plant Nutrition*, 25(11), 2333-2342. <https://doi.org/10.1081/PLN-120014698>
- Lizzio, A. A., & Rostam-Abadi, M. (1993). Production of Carbon Molecular Sieves From Illinois Coal. *Fuel Processing Technology*, 34(2), 97-122. [https://doi.org/10.1016/0378-3820\(93\)90094-K](https://doi.org/10.1016/0378-3820(93)90094-K)
- LKSur ALUR. (2013). *Estudio de Caracterización de Residuos Sólidos Urbanos con Fines Energéticos, Informe 2*.
- Lorena Rodríguez-Gallego. (2002). *Estrategias Para El Control de la Carga de Nutrientes Del Lago Rodó*. Facultad de Ciencias, Universidad de la República.
- Lu, X., Jordan, B., & Berge, N. D. (2012). Thermal Conversion of Municipal Solid Waste via Hydrothermal Carbonization: Comparison of Carbonization Products to Products from Current Waste Management Techniques. *Waste Management*, 32(7), 1353-1365. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.02.012>
- Lynam, J. G., Coronella, C. J., Yan, W., Reza, M. T., & Vasquez, V. R. (2011). Acetic Acid and Lithium Chloride Effects on Hydrothermal Carbonization of Lignocellulosic Biomass. *Bioresource Technology*, 102(10), 6192-6199. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.02.035>
- Lynam, J. G., Reza, M. T., Yan, W., Vásquez, V. R., & Coronella, C. J. (2015). Hydrothermal Carbonization of Various Lignocellulosic Biomass. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 5(2), 173-181. <https://doi.org/10.1007/s13399-014-0137-3>
- Makowski, P., Demir Cakan, R., Antonietti, M., Goettmann, F., & Titirici, M. M. (2008). Selective Partial Hydrogenation of Hydroxy Aromatic Derivatives with Palladium Nanoparticles Supported on Hydrophilic Carbon. *Chemical Communications*, 8, 999-1001. <https://doi.org/10.1039/b717928f>
- Malanima, P. (2006). Energy Crisis and Growth 1650-1850: The European Deviation in a Comparative Perspective. *Journal of Global History*, 1(1), 101-121. <https://doi.org/10.1017/S1740022806000064>
- Marsh, Harry., & Rodríguez-Reinoso, F. (2006). *Activated carbon*. Elsevier.

- Meerhoff, M., Rodríguez-Gallego, L., & Mazzeo, N. (2002). Potencialidades y Limitaciones del Uso de *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms en la Restauración de Lagos Hipereutróficos Subtropicales. *Agua en Iberoamérica: de la limnología a la gestión en Sudamérica. CYTED XVII*, 61-74.
- Menegazzo, F., Ghedini, E., & Signoretto, M. (2018). 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) Production from Real Biomasses. *Molecules*, 23(9).  
<https://doi.org/10.3390/molecules23092201>
- Míguez Caramés, D. M., Martínez-Bengochea, A., Carrara Balbi, M. V., Ferreira, N., Bombi Haedo, K., & Cartmell, E. (2014). Evaluación de la Remoción de Nutrientes Y Compuestos Organoclorados Y Sus Rutas de Bioacumulación Con la Planta Flotante *Eichhornia crassipes* Expuesta a Efluentes de Pulpa de Celulosa. *INNOTECH*, 9, 19-23.  
<https://doi.org/10.26461/09.03>
- Ministerio de Ambiente. República Oriental del Uruguay. (2021). *Uruguay + Circular: Plan Nacional de Gestión de Residuos 2022 - 2032*.
- Ministerio de Industria Energía y Minería. República Oriental del Uruguay. (1966). *Balance Energético Nacional 1965*.
- Ministerio de Industria Energía y Minería. República Oriental del Uruguay. (2020). *Balance Energético Nacional 2019*.
- Ministerio de Industria Energía y Minería. República Oriental del Uruguay. (2021). *Balance Energético Nacional 2020*. [www.ben.miem.gub.uy](http://www.ben.miem.gub.uy)
- Ministerio de Industria Energía y Minería. República Oriental del Uruguay. (2023). *Balance Energético Nacional 2022*. [www.ben.miem.gub.uy](http://www.ben.miem.gub.uy)
- Mochidzuki, K., Yamaguchi, N., Sato, N., Sagehashi, M., Sakoda, A., & Mori, S. (2004). Liquid-Phase Carbonization of Biomass to Prepare Carbonaceous Materials and Evaluation of their Adsorption Capacities. *Asian Pacific Confederation of Chemical Engineers congress program and abstracts*. <https://doi.org/10.11491/apcche.2004.0.176.0>
- Molde, J. S., Spokas, K. A., Vozhdayev, G. v., Wood, B. M., Valentas, K. J., & Heilmann, S. M. (2015). Response of Maize Germination and Growth to Hydrothermal Carbonization Filtrate Type and Amount. *Plant and Soil*, 396(1-2), 127-136.  
<https://doi.org/10.1007/s11104-015-2577-3>
- Montgomery, D. C. (2000). *Design and Analysis of Experiments*. Wiley, Hoboken, NJ.
- Mourão, P. A. M., Laginhas, C., Custódio, F., Nabais, J. M. V., Carrott, P. J. M., & Carrott, M. M. L. R. (2011). Influence of Oxidation Process on the Adsorption Capacity of Activated Carbons from Lignocellulosic Precursors. *Fuel Processing Technology*, 92(2), 241-246.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.04.013>
- Mozaffari Majd, M., Kordzadeh-Kermani, V., Ghalandari, V., Askari, A., & Sillanpää, M. (2022). Adsorption Isotherm Models: A Comprehensive and Systematic Review (2010–2020). *Science of the Total Environment*, 812.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151334>

- Mumme, J., Eckervogt, L., Pielert, J., Diakité, M., Rupp, F., & Kern, J. (2011). Hydrothermal Carbonization of Anaerobically Digested Maize Silage. *Bioresource Technology*, *102*(19), 9255-9260. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.06.099>
- Mund, J.-P., Murach, D., & Parplies, A. (2014). Monitoring and Quantification of Floating Biomass on Tropical Water Bodies. *GI\_Forum 2014. Geospatial Innovation for Society, January*, 67-76. <https://doi.org/10.1553/giscience2014s67>
- Muscolo, A., Panuccio, M. R., & Sidari, M. (2001). The Effect of Phenols on Respiratory Enzymes in Seed Germination Respiratory Enzyme Activities During Germination of *Pinus laricio* Seeds Treated With Phenols Extracted From Different Forest Soils. *Plant Growth Regulation*, *35*, 31-35. <https://doi.org/10.1023/A:1013897321852>
- Nabais, J. M. V., Carrott, P. J. M., Carrott, M. M. L. R., Padre-Eterno, A. M., Menéndez, J. A., Dominguez, A., & Ortiz, A. L. (2006). New Acrylic Monolithic Carbon Molecular Sieves for O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separations. *Carbon*, *44*(7), 1158-1165. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.11.005>
- Naderi, M. (2015). Surface Area: Brunauer-Emmett-Teller (BET). En S. Tarleton (Ed.), *Progress in Filtration and Separation* (pp. 585-608). Academic Press, Cambridge, MA. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384746-1.00014-8>
- Nang'alelwa, M. (2008). The Environmental and Socio-Economic Impacts of *Eichhornia crassipes* in the Victoria Falls/Mosi-Oa-Tunya World Heritage Site, Livingstone, Zambia. *EPPPO Bulletin*, *38*, 470-476. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2338.2008.01266.x>
- Ning, P., Li, F., Yi, H., Tang, X., Peng, J., Li, Y., He, D., & Deng, H. (2012). Adsorption Equilibrium of Methane and Carbon Dioxide on Microwave-Activated Carbon. *Separation and Purification Technology*, *98*, 321-326. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.07.001>
- Nizamuddin, S., Baloch, H. A., Griffin, G. J., Mubarak, N. M., Bhutto, A. W., Abro, R., Mazari, S. A., & Ali, B. S. (2017). An Overview of Effect of Process Parameters on Hydrothermal Carbonization of Biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *73*(December 2016), 1289-1299. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.122>
- Nobre, C., Alves, O., Durão, L., Şen, A., Vilarinho, C., & Gonçalves, M. (2021). Characterization of Hydrochar and Process Water From the Hydrothermal Carbonization of Refuse Derived Fuel. *Waste Management*, *120*, 303-313. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.11.040>
- Nurdiawati, A., Novianti, S., Zaini, I. N., Nakhshinieva, B., Sumida, H., Takahashi, F., & Yoshikawa, K. (2015). Evaluation of Hydrothermal Treatment of Empty Fruit Bunch for Solid Fuel and Liquid Organic Fertilizer Co-Production. En *Energy Procedia* (Vol. 79, pp. 226-232). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.11.469>
- Oberlin, A., Villey, M., & Combaz, A. (1980). Influence of Elemental Composition on Carbonization: Pyrolysis of Kerosene Shale and Kuckersite. *Carbon*, *18*, 347-353. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(80\)90006-8](https://doi.org/10.1016/0008-6223(80)90006-8)
- Obernberger, I., Biedermann, F., Widmann, W., & Riedl, R. (1997). Concentrations of Inorganic Elements in Biomass Fuels and Recovery in the Different Ash Fractions.

- Biomass and Bioenergy*, 12(3), 211-224. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(96\)00051-7](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(96)00051-7)
- Olanders, B., & Steenari, B.-M. (1995). Characterization of Ashes From Wood and Straw. *Biomass and Bioenergy*, 8(2), 105-115. [https://doi.org/10.1016/0961-9534\(95\)00004-Q](https://doi.org/10.1016/0961-9534(95)00004-Q)
- Omofunmi, O., Ebifemi, S., & Eweina, A. (2016). Design of Water Hyacinth (*Eichhornia crassipes*) Harvester. *Journal of Scientific Research and Reports*, 10(5), 1-10. <https://doi.org/10.9734/jsrr/2016/24858>
- Omondi, E. A., Ndiba, P. K., & Njuru, P. G. (2019). Characterization of Water Hyacinth (*E. crassipes*) From Lake Victoria and Ruminant Slaughterhouse Waste as Co-substrates in Biogas Production. *SN Applied Sciences*, 1(8). <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0871-z>
- OSE. (2023). *Informe de Situación Hídrica, 23 de Agosto de 2023*. [https://www.gub.uy/presidencia/sites/presidencia/files/2023-08/Ultimo%20informe\\_diario\\_emergencia\\_hi%CC%81drica\\_28082023.pdf](https://www.gub.uy/presidencia/sites/presidencia/files/2023-08/Ultimo%20informe_diario_emergencia_hi%CC%81drica_28082023.pdf)
- Owens, C. S., & Madsen, J. D. (1995). Low Temperature Limits of Waterhyacinth. *Journal of Aquatic Plant Management*, 33, 63-68. <https://apms.org/wp-content/uploads/japm-33-02-063.pdf>
- Parlamento Europeo y Consejo de la Unión Europea. (2001). *Directiva 2001/77/EC*.
- Parolin, P., Rudolph, B., Bartel, S., Bresch, C., & Poncet, C. (2012). Worldwide Invasion Pathways of the South American *Eichhornia crassipes*. *Acta Horticulturae* 937, 1133-1140. <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2012.937.141>
- Pastor-Villegas, J., Pastor-Valle, J. F., Rodríguez, J. M. M., & García, M. G. (2006). Study of Commercial Wood Charcoals for the Preparation of Carbon Adsorbents. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 76(1-2), 103-108. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2005.08.002>
- Patel, H. (2018). Charcoal as an Adsorbent for Textile Wastewater Treatment. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, 53(17), 2797-2812. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1473880>
- Peredo-Mancilla, D., Matei Ghimbeu, C., Ho, B. N., Jeguirim, M., Hort, C., & Bessieres, D. (2019). Comparative Study of the CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> Adsorption Selectivity of Activated Carbons for Biogas Upgrading. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103368>
- Peterson, A. A., Vogel, F., Lachance, R. P., Fröling, M., Antal, M. J., & Tester, J. W. (2008). Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies. *Energy and Environmental Science*, 1(1), 32-65. <https://doi.org/10.1039/b810100k>
- Phibunwatthanawong, T., & Riddech, N. (2019). Liquid Organic Fertilizer Production for Growing Vegetables Under Hydroponic Condition. *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture*, 8(4), 369-380. <https://doi.org/10.1007/s40093-019-0257-7>

- Pintor-Ibarra, L. F., Rivera-Prado, J. J., Ngangyo-Heya, M., & Rutiaga-Quiñones, J. G. (2018). Evaluation of the Chemical Components of *Eichhornia crassipes* as an Alternative Raw Material for Pulp and Paper. *BioResources*, *13*(2), 2800-2813.
- Plaza, M. G., González, A. S., Pevida, C., Pis, J. J., & Rubiera, F. (2012). Valorisation of Spent Coffee Grounds as CO<sub>2</sub> Adsorbents for Postcombustion Capture Applications. *Applied Energy*, *99*, 272-279. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.05.028>
- Plaza, M. G., González, A. S., Pis, J. J., Rubiera, F., & Pevida, C. (2014). Production of Microporous Biochars by Single-Step Oxidation: Effect of Activation Conditions on CO<sub>2</sub> Capture. *Applied Energy*, *114*, 551-562. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.09.058>
- PROBIO. Dirección Nacional de Energía. República Oriental del Uruguay. (2022). *Plantas en Operación*.
- Pulka, J., Manczarski, P., Stepien, P., Styczyńska, M., Koziel, J. A., & Białowiec, A. (2020). Waste-To-Carbon: Is the Torrefied Sewage Sludge With High Ash Content a Better Fuel or Fertilizer? *Materials*, *13*(4). <https://doi.org/10.3390/ma13040954>
- Qiu, H., Lv, L., Pan, B. C., Zhang, Q. J., Zhang, W. M., & Zhang, Q. X. (2009). Critical Review in Adsorption Kinetic Models. *Journal of Zhejiang University: Science A*, *10*(5), 716-724. <https://doi.org/10.1631/jzus.A0820524>
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., & Ahmad, A. (2010). Adsorption of Methylene Blue on Low-Cost Adsorbents: A Review. *Journal of Hazardous Materials*, *177*(1-3), 70-80. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047>
- Raganati, F., Miccio, F., & Ammendola, P. (2021). Adsorption of Carbon Dioxide for Post-combustion Capture: A Review. *Energy and Fuels*, *35*(16), 12845-12868. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01618>
- Rambabu, N., Rao, B. V. S. K., Surisetty, V. R., Das, U., & Dalai, A. K. (2015). Production, Characterization, and Evaluation of Activated Carbons from De-oiled Canola Meal for Environmental Applications. *Industrial Crops and Products*, *65*, 572-581. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.09.046>
- Ramke, H.-G., Blöhse, D., Lehmann, H.-J., & Fettig, J. (2010). Hydrothermale Carbonisierung organischer Siedlungsabfälle. *Tagungsband, 22. Kasseler Abfall- und Bioenergieforum - Bio- und Sekundärrohstoffverwertung*, 141-157.
- Reddy, K. R., Agami, M., & Tucker, J. C. (1990). Influence of Phosphorus on Growth and Nutrient Storage by Water Hyacinth (*Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms) Plants. *Aquatic Botany*, *37*, 355-365. [https://doi.org/10.1016/0304-3770\(90\)90021-C](https://doi.org/10.1016/0304-3770(90)90021-C)
- Reigosa, M. J., Souto, X. C., & González, & L. (1999). Effect of Phenolic Compounds on the Germination of Six Weeds Species. *Plant Growth Regulation*, *28*, 83-88. <https://doi.org/10.1023/A:1006269716762>
- Revellame, E. D., Fortela, D. L., Sharp, W., Hernandez, R., & Zappi, M. E. (2020). Adsorption Kinetic Modeling Using Pseudo-First Order and Pseudo-Second Order Rate Laws: A Review. En *Cleaner Engineering and Technology* (Vol. 1). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2020.100032>

- Reynolds, T. (1975). pH Restraints on Lettuce Fruit Germination. *Annals of Botany*, 39(4), 797-805. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.aob.a084995>
- Reza, M. T., Lynam, J. G., Uddin, M. H., & Coronella, C. J. (2013). Hydrothermal Carbonization: Fate of Inorganics. *Biomass and Bioenergy*, 49, 86-94. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.12.004>
- Richards, G. N. (1993). Chemistry of Pyrolysis of Polysaccharides and Lignocellulosics. En *Advances in Thermochemical Biomass Conversion* (pp. 727-745). Springer, Dordrecht. [https://doi.org/10.1007/978-94-011-1336-6\\_57](https://doi.org/10.1007/978-94-011-1336-6_57)
- Rocha, L. A. M., Andreassen, K. A., & Grande, C. A. (2017). Separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Using Carbon Molecular Sieve (CMS) At Low and High Pressure. *Chemical Engineering Science*, 164, 148-157. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.01.071>
- Rodriguez-Reinoso, F., & Molina-Sabio, M. (1992). Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview. *Carbon*, 30(7), 1111-1118. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(92\)90143-K](https://doi.org/10.1016/0008-6223(92)90143-K)
- Rosatella, A. A., Simeonov, S. P., Frade, R. F. M., & Afonso, C. A. M. (2011). 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) As a Building Block Platform: Biological Properties, Synthesis and Synthetic Applications. *Green Chemistry*, 13(4), 754-793. <https://doi.org/10.1039/c0gc00401d>
- Rosillo-Calle, F. (2016). A Review of Biomass Energy - Shortcomings and Concerns. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 91(7), 1933-1945. <https://doi.org/10.1002/jctb.4918>
- Rouquerol, J., Llewellyn, P., & Rouquerol, F. (2007). Is the BET Equation Applicable to Microporous Adsorbents? *Studies in Surface Science and Catalysis*, 160, 49-56. [https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(07\)80008-5](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(07)80008-5)
- Ruiz Téllez, T., de Rodrigo López, E. M., Lorenzo Granado, G., Albano Pérez, E., Morán López, R., & Sánchez Guzmán, J. M. (2008). The Water Hyacinth, *Eichhornia Crassipes*: An Invasive Plant in the Guadiana River Basin (Spain). *Aquatic Invasions*, 3(1), 42-53. <https://doi.org/10.3391/ai.2008.3.1.8>
- Saidur, R., Abdelaziz, E. A., Demirbas, A., Hossain, M. S., & Mekhilef, S. (2011). A Review on Biomass as a Fuel for Boilers. En *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 15, Número 5, pp. 2262-2289). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.02.015>
- Sánchez, J., Curt, M. D., Robert, N., & Fernández, J. (2018). Biomass Resources. En C. Lago, N. Caldés, & Y. Lechón (Eds.), *The Role of Bioenergy in the Emerging Bioeconomy: Resources, Technologies, Sustainability and Policy* (pp. 25-111). Elsevier, Amsterdam. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813056-8.00002-9>
- Sato, N., Nakanishi, Y., Mochidzuki, K., Sakoda, A., & Mori, S. (2004). Utilization of Biomass Residues for Charcoal Slurry Fuel. *Asian Pacific Confederation of Chemical Engineers congress program and abstracts*. <https://doi.org/10.11491/apcche.2004.0.881.0>
- Schröder, E., Thomauske, K., Weber, C., Hornung, A., & Tumiatti, V. (2007). Experiments on the Generation of Activated Carbon From Biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79(1-2 SPEC. ISS.), 106-111. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.10.015>

- Sevilla, M., & Fuertes, A. B. (2009). The Production of Carbon Materials by Hydrothermal Carbonization of Cellulose. *Carbon*, 47(9), 2281-2289. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.04.026>
- Sharma, A., & Aggarwal, N. K. (2020). *Water Hyacinth: A Potential Lignocellulosic Biomass for Bioethanol*. Springer, Cham. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-35632-3>
- Sharma, R., Jasrotia, K., Singh, N., Ghosh, P., srivastava, S., Sharma, N. R., Singh, J., Kanwar, R., & Kumar, A. (2019). A Comprehensive Review on Hydrothermal Carbonization of Biomass and its Applications. *Chemistry Africa*, 3, 1-19. <https://doi.org/10.1007/s42250-019-00098-3>
- Shrestha, A., Acharya, B., & Farooque, A. A. (2021). Study of Hydrochar and Process Water From Hydrothermal Carbonization of Sea Lettuce. *Renewable Energy*, 163, 589-598. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.08.133>
- Sidle, R. C., Ziegler, A. D., & Vogler, J. B. (2007). Contemporary Changes in Open Water Surface Area of Lake Inle, Myanmar. *Sustainability Science*, 2(1), 55-65. <https://doi.org/10.1007/s11625-006-0020-7>
- Silveira-Guido, A. (1971). Preliminary Data on Biology and Specificity of *Acigona ignitalis* Hamps (Lep. Pyralidae) of the Host Plant *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms-Laubach (Pontederiaceae). *Revista de la Sociedad Entomológica Argentina*, 33(1-4), 137-145.
- Sing, K. S. W. (2013). Adsorption by Active Carbons. En *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications: Second Edition* (pp. 321-391). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097035-6.00010-3>
- Sing, K. S. W., Rouquerol, F., Rouquerol, J., & Llewellyn, P. (2013). Assessment of Mesoporosity. En *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications: Second Edition* (pp. 269-302). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097035-6.00008-5>
- Skoog, D. A., Holler, Fj., & Crouch, S. R. (2008). *Principios de Análisis Instrumental* (S. Cervantes-González, Ed.; Sexta Edición). Cengage Learning Editores.
- Smith, A. M., & Ross, A. B. (2016). Production of Bio-Coal, Bio-Methane and Fertilizer from Seaweed via Hydrothermal Carbonisation. *Algal Research*, 16, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2016.02.026>
- Solarte-Toro, J. C., González-Aguirre, J. A., Poveda Giraldo, J. A., & Cardona Alzate, C. A. (2021). Thermochemical Processing of Woody Biomass: A Review Focused on Energy-Driven Applications and Catalytic Upgrading. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 136. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110376>
- Stefanidis, S. D., Kalogiannis, K. G., Iliopoulou, E. F., Michailof, C. M., Pilavachi, P. A., & Lappas, A. A. (2014). A Study of Lignocellulosic Biomass Pyrolysis via the Pyrolysis of Cellulose, Hemicellulose and Lignin. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 105, 143-150. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.10.013>
- Stemann, J., Putschew, A., & Ziegler, F. (2013). Hydrothermal Carbonization: Process Water Characterization and Effects of Water Recirculation. *Bioresource Technology*, 143, 139-146. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.05.098>

- Stoeckli, H. F. (1990). Microporous Carbons and Their Characterization: The Present State of the Art. *Carbon*, 28(1), 1-6. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(90\)90086-E](https://doi.org/10.1016/0008-6223(90)90086-E)
- Su, M., & Jassby, A. D. (2000). Inle: A large Myanmar Lake in Transition. *Lakes & Reservoirs: Research & Management*, 5(1), 49-54. <https://doi.org/10.1046/j.1440-1770.2000.00090.x>
- Sun, X., & Li, Y. (2004). Colloidal Carbon Spheres and Their Core/Shell Structures with Noble-Metal Nanoparticles. *Angewandte Chemie - International Edition*, 43(5), 597-601. <https://doi.org/10.1002/anie.200352386>
- Sun, Y., Liu, C., Su, W., Zhou, Y., & Zhou, L. (2009). Principles of Methane Adsorption and Natural Gas Storage. *Adsorption*, 15(2), 133-137. <https://doi.org/10.1007/s10450-009-9157-x>
- Tanpichai, S., Biswas, S. K., Witayakran, S., & Yano, H. (2019). Water Hyacinth: A Sustainable Lignin-Poor Cellulose Source for the Production of Cellulose Nanofibers. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 7(23), 18884-18893. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b04095>
- Tekin, K., Karagöz, S., & Bektaş, S. (2014). A Review of Hydrothermal Biomass Processing. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40, 673-687. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.216>
- Teong, S. P., Yi, G., & Zhang, Y. (2014). Hydroxymethylfurfural Production from Bioresources: Past, Present and Future. *Green Chemistry*, 16(4), 2015-2026. <https://doi.org/10.1039/c3gc42018c>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of Gases, With Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051-1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Timell, T. E. (1967). Recent Progress in the Chemistry of Wood Hemicelluloses. *Wood Science and Technology*, 1, 45-70. <https://doi.org/10.1007/BF00592255>
- Titirici, M. M., & Antonietti, M. (2010). Chemistry and Materials Options of Sustainable Carbon Materials Made by Hydrothermal Carbonization. *Chemical Society Reviews*, 39(1), 103-116. <https://doi.org/10.1039/b819318p>
- Titirici, M. M., Antonietti, M., & Baccile, N. (2008). Hydrothermal Carbon from Biomass: A Comparison of the Local Structure From Poly- To Monosaccharides and Pentoses/Hexoses. *Green Chemistry*, 10(11), 1204-1212. <https://doi.org/10.1039/b807009a>
- Titirici, M. M., Funke, A., & Kruse, A. (2015). Hydrothermal Carbonization of Biomass. En A. Pandey, Bhaskar. Tallada, Stöcker. Michael, & R. K. Sukumaran (Eds.), *Recent Advances in Thermochemical Conversion of Biomass* (pp. 325-352). Elsevier, Amsterdam. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63289-0.00012-0>
- Titirici, M. M., Thomas, A., & Antonietti, M. (2007). Back in the Black: Hydrothermal Carbonization of Plant Material as an Efficient Chemical Process to Treat the CO<sub>2</sub>

- Problem? *New Journal of Chemistry*, 31(6), 787-789.  
<https://doi.org/10.1039/b616045j>
- Titirici, M. M., Thomas, A., Yu, S. H., Müller, J. O., & Antonietti, M. (2007). A Direct Synthesis of Mesoporous Carbons with Bicontinuous Pore Morphology from Crude Plant Material by Hydrothermal Carbonization. *Chemistry of Materials*, 19(17), 4205-4212.  
<https://doi.org/10.1021/cm0707408>
- Tumuluru, J. S. (2018). Biomass Preprocessing and Pretreatments for Production of Biofuels. En *Biomass Preprocessing and Pretreatments for Production of Biofuels*.  
<https://doi.org/10.1201/9781315153735>
- UPM. (2018). *Estudio de Impacto Ambiental Y Social - Reporte Preliminar, Proyecto de Planta de Celulosa*. <https://www.upm.es/siteassets/documents/growth/planta-de-celulosa-upm-esia-presentacion-2018-es.pdf>
- U.S. Department of Energy. (2011). *Biomass Energy Data Book: Edition 4*.
- U.S. Department of Energy. (2018). *U.S. Department of Energy Bioenergy Research Centers, DOE/SC-0191*. [genomicscience.energy.gov/centers/brcbrochure.pdf](https://genomicscience.energy.gov/centers/brcbrochure.pdf)
- U.S. Energy Information Administration. (2022). *Monthly Energy Review - August 2022*.  
[www.eia.gov/mer](http://www.eia.gov/mer)
- U.S. Energy Information Administration. (2023). *Energy Institute - Statistical Review of World Energy (2023)*. <https://www.eia.gov/opendata/index.php>
- Ustinov, E. A., & Do, D. D. (2004). Application of Density Functional Theory to Analysis of Energetic Heterogeneity and Pore Size Distribution of Activated Carbons. *Langmuir*, 20(9), 3791-3797. <https://doi.org/10.1021/la035936a>
- Van Duivenbooden, N., De Wit, C. T., & Van Keulen, & H. (1996). Nitrogen, phosphorus and potassium relations in five major cereals reviewed in respect to fertilizer recommendations using simulation modelling. *Fertilizer Research*, 44, 37.  
<https://doi.org/10.1007/BF00750691>
- van Putten, R. J., van der Waal, J. C., de Jong, E., Rasrendra, C. B., Heeres, H. J., & de Vries, J. G. (2013). Hydroxymethylfurfural, a Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources. *Chemical Reviews*, 113(3), 1499-1597.  
<https://doi.org/10.1021/cr300182k>
- Várhegyi, G., Mészáros, E., Antal, M. J., Bourke, J., & Jakab, E. (2006). Combustion Kinetics of Corncob Charcoal and Partially Demineralized Corncob Charcoal in the Kinetic Regime. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(14), 4962-4970.  
<https://doi.org/10.1021/ie0602411>
- Vhathvarothai, N., Ness, J., & Yu, Q. J. (2014). An Investigation of Thermal Behaviour of Biomass and Coal During Copyrolysis Using Thermogravimetric Analysis. *International Journal of Energy Research*, 38(9), 1145-1154.  
<https://doi.org/10.1002/er.3120>
- Villamagna, A. M., & Murphy, B. R. (2010). Ecological and Socio-Economic Impacts of Invasive Water Hyacinth (*Eichhornia crassipes*): A Review. *Freshwater Biology*, 55(2), 282-298. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2427.2009.02294.x>

- Wagner, N. J. (2021). Geology of Coal. En S. Elias & D. Alderton (Eds.), *Encyclopedia of Geology* (pp. 745-761). Elsevier, Amsterdam. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-409548-9.12534-5>
- Waithaka, E. (2013). Impacts of Water Hyacinth (*Eichhornia crassipes*) on the Fishing Communities of Lake Naivasha, Kenya. *Journal of Biodiversity & Endangered Species*, 1(2), 108-111. <https://doi.org/10.4172/2332-2543.1000108>
- Wang, B., Zhu, C., Zhang, Z., Zhang, W., Chen, X., Sun, N., Wei, W., Sun, Y., & Ji, H. (2016). Facile, Low-Cost, and Sustainable Preparation of Hierarchical Porous Carbons from Ion Exchange Resin: An Improved Potassium Activation Strategy. *Fuel*, 179, 274-280. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.03.088>
- Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption Kinetic Models: Physical Meanings, Applications, and Solving Methods. *Journal of Hazardous Materials*, 390. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>
- Wang, Q., Li, H., Chen, L., & Huang, X. (2001). Monodispersed Hard Carbon Spherules with Uniform Nanopores. *Carbon*, 39, 2211-2214. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00040-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00040-9)
- Wang, S., Dai, G., Yang, H., & Luo, Z. (2017). Lignocellulosic Biomass Pyrolysis Mechanism: A State-Of-The-Art Review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 62, 33-86. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2017.05.004>
- Wang, S., Ma, Q., & Zhu, Z. H. (2008). Characteristics of Coal Fly Ash and Adsorption Application. *Fuel*, 87(15-16), 3469-3473. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.05.022>
- Weingärtner, H., & Franck, E. U. (2005). Supercritical Water as a Solvent. *Angewandte Chemie - International Edition*, 44(18), 2672-2692. <https://doi.org/10.1002/anie.200462468>
- Wiedner, K., Naisse, C., Rumpel, C., Pozzi, A., Wiczorek, P., & Glaser, B. (2013). Chemical Modification of Biomass Residues During Hydrothermal Carbonization - What Makes the Difference, Temperature or Feedstock? *Organic Geochemistry*, 54, 91-100. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2012.10.006>
- Williams, P. T., & Besler, S. (1996). The Influence of Temperature and Heating Rate on the Slow Pyrolysis of Biomass. *Renewable Energy*, 7(3), 233-250. [https://doi.org/10.1016/0960-1481\(96\)00006-7](https://doi.org/10.1016/0960-1481(96)00006-7)
- Williams, R. D., & Hoagland, R. E. (1982). The Effects of Naturally Occurring Phenolic Compounds on Seed Germination. *Weed Science*, 30(2), 206-212. <https://doi.org/10.1017/s0043174500062342>
- Wnukowski, M., Owczarek, P., & Niedźwiecki, Ł. (2015). Wet Torrefaction of Miscanthus - Characterization of Hydrochars in View of Handling, Storage and Combustion Properties. *Journal of Ecological Engineering*, 16(3), 161-167. <https://doi.org/10.12911/22998993/2950>
- Wu, K., Gao, Y., Zhu, G., Zhu, J., Yuan, Q., Chen, Y., Cai, M., & Feng, L. (2017). Characterization of Dairy Manure Hydrochar and Aqueous Phase Products Generated by Hydrothermal Carbonization at Different Temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 127(May), 335-342. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.07.017>

- Wu, Q. F., & Zhang, F. S. (2012). A Clean Process for Activator Recovery During Activated Carbon Production From Waste Biomass. *Fuel*, *94*, 426-432. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.08.059>
- Xiao, L. P., Shi, Z. J., Xu, F., & Sun, R. C. (2012). Hydrothermal Carbonization of Lignocellulosic Biomass. *Bioresource Technology*, *118*, 619-623. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.060>
- Xie, L., Lv, Y., & Xu, L. (2021). The Influence of the High Potassium Biomass on the Ash Fusion Characteristics of Coal. *Journal of the Energy Institute*, *95*, 52-60. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2020.12.005>
- Xing-Xiang, Z., Xiao-Liang, X., Lin-Bing, S., Li-Li, Z., & Xiao-Qin, L. (2009). Adsorption Behavior of Carbon Dioxide and Methane on AlPO 4-14: A Neutral Molecular Sieve. *Energy and Fuels*, *23*(3), 1534-1538. <https://doi.org/10.1021/ef8008635>
- Yan, W., Hastings, J. T., Acharjee, T. C., Coronella, C. J., & Vásquez, V. R. (2010). Mass and Energy Balances of Wet Torrefaction of Lignocellulosic Biomass. *Energy and Fuels*, *24*(9), 4738-4742. <https://doi.org/10.1021/ef901273n>
- Yang, Z., & Kumar, A. (2018). The Impacts of Thermal Pretreatments on Biomass Gasification and Pyrolysis Processes. En J. S. Tumuluru (Ed.), *Biomass Preprocessing and Pretreatments for Production of Biofuels* (pp. 292-324). CRC Press, Boca Raton, FL. <https://doi.org/10.1201/9781315153735-10>
- Young, B. J., Riera, N. I., Beily, M. E., Bres, P. A., Crespo, D. C., & Ronco, A. E. (2012). Toxicity of the Effluent from an Anaerobic Bioreactor Treating Cereal Residues on *Lactuca sativa*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *76*(1), 182-186. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2011.09.019>
- Yu, K. L., Show, P. L., Ong, H. C., Ling, T. C., Chi-Wei Lan, J., Chen, W. H., & Chang, J. S. (2017). Microalgae From Wastewater Treatment to Biochar – Feedstock Preparation and Conversion Technologies. *Energy Conversion and Management*, *150*, 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.07.060>
- Zeng, H., Qu, X., Xu, D., & Luo, Y. (2022). Porous Adsorption Materials for Carbon Dioxide Capture in Industrial Flue Gas. *Frontiers in Chemistry*, *10*. <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.939701>
- Zhang, P., Fan, J., Wang, Y., Dang, Y., Heumann, S., & Ding, Y. (2024). Insights Into the Role of Defects on the Raman Spectroscopy of Carbon Nanotube and Biomass-Derived Carbon. *Carbon*, *222*, 118998. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2024.118998>
- Zhao, G. Z., Liu, Y. Q., Tian, Y., Sun, Y. Y., & Cao, Y. (2010). Preparation and Properties of Macromolecular Slow-Release Fertilizer Containing Nitrogen, Phosphorus and Potassium. *Journal of Polymer Research*, *17*(1), 119-125. <https://doi.org/10.1007/s10965-009-9297-4>

## PRESENTACIONES EN CONGRESOS Y EVENTOS

Scientific cooperation to fight international challenges – Short rotation coppice development for the provision of firewood and hydrothermal carbonization of water hyacinth for hydrochar production in Myanmar.

**Autores:** Cremer, Tobias; Swe, Thida; De Vivo, Jorge; Murach, Dieter, Mund, Jan-Peter.

**Evento:** Tropentag 2016.

**Ciudad:** Viena, Austria.

**Año del evento:** 2016.

Hydrochar from water hyacinth obtained in Myanmar's Inle Lake.

**Autores:** De Vivo, Jorge; Cremer, Tobias; Tancredi, Nestor.

**Evento:** HTP-Fachforum 2017.

**Ciudad:** Leipzig, Alemania.

**Año del evento:** 2017.

Carbonización hidrotérmica de camalotes.

**Autores:** De Vivo, Jorge; Tancredi, Nestor; Cremer, Tobias.

**Evento:** Quinto Encuentro Nacional de Química - Enaqui 5.

**Ciudad:** Montevideo, Uruguay.

**Año del evento:** 2017.

Carbonización hidrotérmica de *Eichhornia crassipes*: hacia un modelo de biorrefinería.

**Autores:** De Vivo, Jorge; Tancredi, Nestor; Cremer, Tobias.

**Evento:** Cuarto Taller Latinoamericano de Materiales de Carbono-TLMC 4.

**Ciudad:** Congreso virtual.

**Año del evento:** 2021.

Producción y aplicaciones de carbones activados producidos a partir de *Eichhornia crassipes*.

**Autores:** De Vivo, Jorge; Tancredi, Nestor; Cremer, Tobias.

**Evento:** Octavo Encuentro Nacional de Química - Enaqui 8.

**Ciudad:** Montevideo, Uruguay.

**Año del evento:** 2023.