

Influencia de los parámetros operacionales de carbonización hidrotermal asistida por microondas en la obtención de productos de valor energético: una revisión

Pinto-Altamiranda, Sania; Aristizábal Restrepo, Johan S.; González, María E.; Gutiérrez, Omar D.; Barrera-Causil, Carlos

Influencia de los parámetros operacionales de carbonización hidrotermal asistida por microondas en la obtención de productos de valor energético: una revisión

TecnoLógicas, vol. 25, núm. 54, e2265, 2022

Instituto Tecnológico Metropolitano, Colombia

Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=344271354014>



Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-CompartirlIgual 4.0 Internacional.

Influencia de los parámetros operacionales de carbonización hidrotermal asistida por microondas en la obtención de productos de valor energético: una revisión

Influence of Operational Parameters of Microwave-Assisted Hydrothermal Carbonization for the obtention of High Energetic Value Products: A Review

Sania Pinto-Altamiranda

Instituto Tecnológico Metropolitano, Colombia

saniapinto9852@correo.itm.edu.co

 <https://orcid.org/0000-0002-1199-7710>

Redalyc: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?>

id=344271354014

Johan S. Aristizábal Restrepo

Instituto Tecnológico Metropolitano, Colombia

johanaristizabal241231@correo.itm.edu.co

 <https://orcid.org/0000-0002-6858-8985>

María E. González

Universidad de La Frontera, Chile

mariaeugenia.gonzalez@ufrontera.cl

 <https://orcid.org/0000-0002-0266-5685>

Omar D. Gutiérrez

Instituto Tecnológico Metropolitano, Colombia

omargutierrez@itm.edu.co

 <https://orcid.org/0000-0003-2955-6224>

Carlos Barrera-Causil

Instituto Tecnológico Metropolitano, Colombia

carlosbarrera@itm.edu.co

 <https://orcid.org/0000-0001-7288-7710>

Recepción: 07 Febrero 2022

Aprobación: 09 Agosto 2022

Publicación: 31 Agosto 2022

RESUMEN:

La agroindustria genera gran cantidad de residuos de tipo orgánico, los cuales son considerados una biomasa apta para aprovechamiento energético. Una de las tecnologías de conversión termoquímica que permite obtener un producto de alto valor energético es la carbonización hidrotermal, la cual puede ser asistida por microondas o por horno convencional. El objetivo de este artículo fue recopilar información sobre la influencia que tienen los parámetros operativos en la obtención de mayores rendimientos y contenidos de carbono del hidrochar en el proceso de carbonización hidrotermal asistida por microondas (MAHTC) y, a su vez, demostrar tal influencia de los parámetros mediante un metaanálisis. Para el metaanálisis se tomó la información bibliográfica recopilada y se evaluó a través de un modelo lineal generalizado tipo mixto. Los resultados del modelo evidenciaron que la temperatura y el tiempo ejercen influencia en el contenido de carbono, mientras que el rendimiento estaría influenciado, principalmente, por el tiempo de reacción. En términos generales, se resalta al parámetro de la temperatura de reacción como el factor más importante en la carbonización hidrotermal, ya que determina las propiedades fisicoquímicas del hidrochar, es decir que con la información aquí presentada se pretende incentivar el aprovechamiento de los residuos agroindustriales para ser transformados en productos de alto valor energético y, de este modo, brindar una solución a la problemática de cambio climático, propiciando el desarrollo sostenible del sector agrícola.

PALABRAS CLAVE: Agroindustria, aprovechamiento energético, carbonización hidrotermal, hidrochar, microondas.

ABSTRACT:

Agroindustry generates a large amount of organic waste, which is considered suitable biomass for energy use, one of the thermochemical conversion technologies that make it possible to obtain a product with a high energy value is hydrothermal carbonization, which can be microwave-assisted or conventional heating. The objective of this article is to collect information on the influence of the operating parameters in obtaining higher yields and carbon contents of hydrochar in the microwave-assisted hydrothermal carbonization (MAHTC) process, and in turn to demonstrate such influence of the parameters through a meta-analysis. For the meta-analysis, the collected bibliographic information was taken and evaluated through a generalized linear mixed-type model, which allowed concluding that temperature and time influence carbon content, while yield would be mainly influenced by time of reaction. In general terms, the reaction temperature parameter is highlighted as the most important factor in hydrothermal carbonization, since it determines the physicochemical properties of hydrochar, that is, with the information presented here, it is intended to encourage the use of agro-industrial residues to be transformed into products with high energy value, and thus provide a solution to the problem of climate change, promoting the sustainable development of the agricultural sector.

KEYWORDS: Agroindustry, renewable energy power generation, hydrothermal carbonization, hydrochar, microwave.

1. INTRODUCCIÓN

La generación de residuos a nivel mundial crece rápidamente. Los residuos sólidos de América Latina y el Caribe son en su mayoría orgánicos con un 52 % de generación [1]. Uno de los sectores económicos que mayor cantidad de residuos orgánicos produce en América Latina es la industria agrícola, debido a la producción de alimentos. La disposición final de los residuos agroindustriales representa una gran problemática debido a que simplemente se disponen en un relleno sanitario o son incinerados en el campo sin ningún tipo de aprovechamiento energético [2].

En términos generales, la agroindustria a lo largo de toda su cadena presenta perdida de alimentos desde la cosecha hasta la recolección. Las causas de las pérdidas y desperdicio de alimentos incluyen inadecuados tiempos de cosecha, condiciones climáticas, prácticas aplicadas en la cosecha o manipulación y desafíos en la comercialización de productos [3]. La industria agrícola tiene una gran participación en la pérdida y el desperdicio de alimentos a nivel mundial con un 26 % [4].

En otras palabras, la problemática tiene tres componentes: Ambiental, porque los alimentos (o biomasa) que no se consume se descompone (o es incinerada por los agricultores), causando emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) como el dióxido de carbono, óxido nitroso y metano, contribuyendo al problema de cambio climático, de hecho se estima que el 8 % de los GEI en el mundo son producidos debido a la pérdida y desperdicio de alimentos [5] lo que podría corresponder a 4,7 GtCO₂e (Gigatoneladas de Dióxido de Carbono equivalente) (con respecto al global de emisiones de GEI de 59,1 GtCO₂e) [6]. Económico, debido a que la pérdida y desperdicio de alimentos genera pérdidas económicas valoradas en 400 000 millones de USD (dólares americanos) al año [5] y la falta de productividad del sector afecta la generación de empleo. Y social, debido al déficit alimentario en el cual cerca de 690 millones de personas sufren de hambre, es decir el 8,9 % de la población mundial [5] situación que podría disminuir si se optimizan los procesos productivos del sector agropecuario.

Desafortunadamente las estrategias siguen siendo insuficientes, la industria agrícola genera una gran cantidad de desechos o pérdidas en su cadena productiva. Por ello para resolver el problema de la generación de residuos orgánicos de la agroindustria existen tecnologías que utilizan la biomasa para obtener a partir de ellas productos de valor agregado. La biomasa es el material biológico o residuo obtenido de organismos vivos, la cual posee grandes reservas de energía y es considerado como un material económico y amigable con el ambiente para obtener productos sostenibles y bioenergía como compuestos bioactivos, biomateriales, biocompuestos y biocombustibles.

Los compuestos bioactivos podrían definirse como fitoquímicos, que pueden extraerse de alimentos o subproductos de alimentos, y que pueden regular las funciones metabólicas que conducen a efectos

beneficiosos [7], incluidos polifenoles, carotenoides, vitaminas, grasas omega-3, ácidos, ácidos orgánicos, nucleosidos y nucleótidos y fitoesteroles que tienen un papel en la prevención de varias enfermedades crónicas [8]. Los biomateriales se pueden definir simplemente como materiales naturales o manufacturados que comprenden todo o parte de una estructura viva o dispositivo biomédico [9]. Los biocompuestos están formados por una matriz polimérica y fibras naturales, que actúan como refuerzos, las principales aplicaciones de los biocompuestos son autopartes, empaques, industria militar y aeroespacial. Los biocombustibles son sólidos, líquidos y gaseosos, derivados comúnmente de residuos agrícolas, combustibles sólidos como pellets o carbón, biocombustibles líquidos como biodiesel, bioaceite, bioetanol y gas combustible como biobutanol [1].

Además, la biomasa procedente de residuos agrícolas tiene aplicaciones como absorbente, catalizador, materiales del sector de la construcción y fertilizantes. El motivo de todas las aplicaciones se debe a que la biomasa tiene un alto contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina [10]. La biomasa lignocelulósica se compone de aproximadamente 10 % a 25 % de lignina, 20 % a 30 % de hemicelulosa y 40 % a 50 % de celulosa [11].

Para obtener todos estos bioproductos existen diferentes tecnologías para la conversión de biomasa, que incluyen tecnologías biológicas (por ejemplo, compostaje, digestión anaeróbica y fermentación) y tecnologías termoquímicas (por ejemplo, combustión, pirólisis, gasificación y tratamientos hidrotermales) [12].

En cuanto a las tecnologías termoquímicas, es importante mencionar los tratamientos hidrotermales, porque están en auge en los últimos años. La relevancia de las tecnologías hidrotermales radica en el uso de agua como medio de reacción, esto evita un paso de secado de alto consumo energético y facilita el procesamiento de biomasas húmedas, lo que aumenta la eficiencia energética del proceso en comparación con otros métodos termoquímicos como pirólisis, gasificación o combustión. Además, el uso de agua es ecológico, renovable y económico. Los tratamientos hidrotermales transforman la biomasa en un conjunto de valiosos productos de diferente naturaleza, incluidos gases, líquidos y sólidos.

Los procesos hidrotermales incluyen licuefacción, gasificación y carbonización. La licuefacción hidrotermal y la gasificación son dos tipos básicos de procesos hidrotermales que obtienen productos líquidos (a temperatura media alrededor de 200 °C - 450 °C) y gaseosos (a temperatura alta alrededor de 500 °C - 1400 °C), respectivamente [13]. Así, la carbonización hidrotermal es un método relativamente nuevo y ha ganado prominencia en los últimos años [14], cuya principal formación de producto es un sólido (a baja temperatura alrededor de 180 °C - 250 °C) llamado hidrochar [15], sin embargo, en la carbonización hidrotermal también se pueden obtener subproductos de la fracción líquida.

El proceso de carbonización hidrotermal o HTC está fuertemente influenciado por la naturaleza de la biomasa; por lo tanto, se usa ampliamente para convertir materiales lignocelulósicos en hidrochars sólidos, un material que tiene una cantidad similar de carbono al lignito, con rendimientos en masa que varían de 35 % a 60 % [16].

La HTC puede realizarse mediante reactor u horno (método convencional) o mediante microondas, ambos con resultados similares, pero en tiempos de reacción diferentes. Este artículo proporciona información sobre el uso de la carbonización hidrotermal asistida por microondas. Además, este trabajo muestra una revisión de la literatura y un metaanálisis de los estudios de residuos agroindustriales, para estimar la influencia del tiempo, temperatura, catalizador y tipo de biomasa, frente a las respuestas de rendimiento del hidrochar y el contenido de carbono, a través de un modelo estadístico que consideró cada estudio bajo un modelo lineal generalizado mixto con respuesta tipo beta. Con este trabajo se demuestra el valor de los residuos agroindustriales, brindando una alternativa para valorizar los residuos agroindustriales para la producción sostenible de biocombustibles y/o biomateriales.

2. MÉTODO

Se realizó una revisión bibliográfica referente a la carbonización hidrotermal (tanto el método convencional como la asistida por microondas), con el fin de profundizar el efecto de los parámetros operacionales en los productos obtenidos a partir de residuos agroindustriales, con esta información se realizó el metaanálisis. Un metaanálisis se define como un estudio que compila todos los datos disponibles, agrupándolos según un tema específico y evaluándolo mediante herramientas estadísticas [17]. El objetivo de este metaanálisis fue verificar la influencia de algunos factores sobre el rendimiento del hidrochar y el contenido de carbono de este, a partir del proceso de carbonización hidrotermal asistida por microondas (MAHTC).

Por lo tanto, la revisión bibliográfica comenzó con la definición de las variables primarias y secundarias mencionadas en los artículos seleccionados, las variables primarias fueron la carbonización hidrotermal tanto la convencional como la asistida por microondas, y las variables secundarias consideradas rendimiento del sólido, contenido de carbono, tiempo de reacción, temperatura y materia prima o biomasa (tipo orgánico). Esta revisión sistemática incluyó una síntesis cualitativa y cuantitativa para tener datos que puedan ser analizados y comparados estadísticamente.

La información de los artículos científicos seleccionados se analizará en el software R [18] con el fin de obtener información sobre la influencia de los factores en el rendimiento y contenido de carbono de las diferentes residuos agroindustriales o materias primas de los artículos científicos, todo esto se hizo a partir de modelos lineales generalizados mixtos.

Este tipo de modelo parte de un modelo de regresión lineal, el cual es una función lineal que intenta modelar una respuesta "y" a través de una combinación lineal de predictores o covariables "x". Si se tienen $p-1$ covariables el modelo de regresión lineal múltiple se puede expresar como (1):

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{i1} + \beta_2 x_{i2} + \beta_{p-1} x_{i,p-1} + \varepsilon_i, i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (1)$$

El modelo anterior se puede describir de forma matricial de la siguiente forma (2):

$$\begin{bmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & x_{11} & \cdots & x_{1,p-1} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & x_{n1} & \cdots & x_{n,p-1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \beta_0 \\ \vdots \\ \beta_{p-1} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \varepsilon_0 \\ \vdots \\ \varepsilon_n \end{bmatrix} \quad (2)$$

Es decir que el modelo de regresión lineal en forma matricial se define como (3):

$$Y_{n \times 1} = X_{n \times p} \beta_{p \times 1} + \varepsilon_{n \times 1} \quad (3)$$

Donde Y es el vector de respuesta, β el vector de parámetros y $\varepsilon \sim N(0, \sigma^2 I_n)$, que quiere decir en otras palabras, que los errores del modelo se distribuyen normal, con vector de media cero (0) y matriz de varianza y covarianza: $\sigma^2 I_n$, teniendo en cuenta que I_n es también llamada matriz identidad, y matemáticamente es expresa de la siguiente forma (4):

$$I_n = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (4)$$



Por lo tanto, la respuesta y en un modelo lineal sería como se muestra en (5):

$$y \sim N(E(y), \sigma^2 I_n) \quad (5)$$

Ahora bien, un modelo lineal mixto se describe de acuerdo con (6):

$$y|u \sim N(X\beta + Zu, R), \quad u \sim N(0, G) \quad (6)$$

Donde lo que se modela son las respuestas de y dado u , siendo u en este estudio, los datos de las diferentes biomasas. Note que un modelo de tipo mixto tiene sentido usar en el metaanálisis debido a que las biomasas incorporadas en la matriz de datos provienen de poblaciones diferentes, donde las condiciones experimentales, materiales de laboratorio y metodologías de toma de información son distintas entre biomasas consideradas para la modelación. Este tipo de modelos tiene la capacidad de ajustar datos de tipo clúster (es decir datos de estudios diferentes).

En (4), β simboliza los parámetros estimados de las covariables, Z son los parámetros para el efecto aleatorio (en este caso para las biomasas), R es la matriz de varianzas y covarianzas marginales de y dado los grupos $y|u$.

Note que se asumió que las poblaciones representadas en el efecto aleatorio u se distribuían normal con vector de media cero y matriz de varianzas y covarianzas G , siendo G compuesta por submatrices de varianzas y covarianzas de cada grupo o población.

Ahora bien, en este trabajo se usó un modelo lineal generalizado para estimar el rendimiento y el contenido de carbono de las biomasas, este tipo de modelos se implementó debido a que estas dos variables toman valores entre 0 % y 100 %. Es así, que se convirtieron las respuestas a proporciones entre 0 y 1, y por lo tanto un modelo con respuesta de tipo normal puede no ser apropiado debido a que estos modelos, asumen la respuesta tomando valores en los números reales. En nuestro caso, un modelo con respuesta tipo beta fue más conveniente debido a que este asume respuestas en el intervalo abierto (0,1).

El modelo lineal generalizado es expresado matemáticamente como se muestra en (7):

$$g(E(y_i)) = X_i\beta \quad (7)$$

Donde g es la función de linealización del modelo, en nuestro caso se utilizó la función *logit*.

Por otra parte, en el metaanálisis se utilizó un modelo lineal generalizado mixto con respuesta beta el cual puede ser expresado como se ve en (8):

$$g(E(y_i|u)) = X_i\beta + Z_iu \quad (8)$$

Siendo $y_i|u$, $X_i\beta$, Z_iu tal y como se definió en el modelo lineal mixto (4).

2.1 Carbonización Hidrotermal (HTC)

La carbonización hidrotermal (HTC) consta de varias reacciones como la hidrólisis, deshidratación, descarboxilación, aromatización, polimerización y recondensación [19]. Es una técnica muy consolidada y produce un hidrochar que tiene propiedades similares al carbón para aplicaciones energéticas [13].

El hidrochar se puede utilizar en aplicaciones como supercondensador, incluso soporte de catalizador y en procesos de remediación ambiental [20]. Además, la fracción líquida obtenida por HTC es útil como plataforma química para la obtención de diversos productos como plastificantes, polímeros, productos farmacéuticos, herbicidas y aditivos para combustibles [21]. La fracción líquida contiene moléculas con múltiples grupos funcionales que poseen el potencial de transformarse en nuevas familias de moléculas útiles, como ácido fórmico, ácido láctico, ácido levulínico y otros [22].

Básicamente, HTC es un proceso que aprovecha la humedad de la materia prima para producir recursos ricos en energía, bajo condiciones de presión y temperatura relativamente bajas (2-10 MPa y 180-250 °C). Dependiendo del equipo utilizado para realizar la carbonización hidrotermal, se podría clasificar en dos tipos: Convencional o asistida por microondas; en donde el método convencional utiliza un reactor. Las condiciones de operación en ambos métodos son similares, excepto en el parámetro del tiempo, ya que el HTC convencional tarda más tiempo en realizar la carbonización, mientras que con el uso de microondas se logra la carbonización en cuestión de minutos. Por este motivo, el método convencional es considerado un proceso con mayor pérdida de energía y menor eficiencia que el método asistido con microondas.

La radiación de microondas permite una transferencia de calor más rápida y uniforme a través de la rotación de dipolos y la conducción iónica con una menor pérdida de energía, lo que reduce significativamente el tiempo de reacciones [21]. Incluso se descubrió que el calentamiento asistido por microondas puede economizar más del 50 % en el tiempo [23].

En términos generales, para que se dé la carbonización hidrotermal se deben tener en cuenta ciertas condiciones de operación como la temperatura, tiempo, humedad, tipo de materia prima o biomasa, todo esto debido a que las condiciones óptimas tomadas en este proceso permiten ciertas ventajas en las respuestas obtenidas ya que reducen los problemas de corrosión, permite su comercialización a escala, y el ahorro energético, con respecto a otras tecnologías hidrotermales.

A continuación, se analizan diferentes condiciones de operación a considerar en un proceso de carbonización hidrotermal.

2.2 Procedimiento experimental del proceso de torrefacción Parámetros operacionales de la HTC que influyen en las características del hidrochar

Cuando se habla de condiciones o parámetros operacionales, es necesario considerar la temperatura, humedad (contenido de agua), tiempo, tipo de biomasa, e incluso el uso de catalizador y la potencia.

La temperatura es el factor más importante que afecta el rendimiento y las propiedades del hidrochar, ya que durante el proceso se produce la hidrólisis, deshidratación y descarboxilación de la biomasa, lo que influirá en los grupos funcionales que contienen oxígeno de la superficie del hidrochar, y tendrá un gran impacto sobre el rendimiento. Con el aumento de la temperatura en la HTC, se genera más energía para romper los enlaces químicos dentro de los componentes estructurales de la biomasa (principalmente celulosa, hemicelulosa y lignina). El rendimiento de hidrochar es alto a bajas temperaturas (inferiores o iguales a 200 °C) y disminuye con el aumento de temperatura (superiores a 200 °C), mientras que las propiedades fisicoquímicas de este sólido, como el contenido de carbono, se mejoran a medida que aumenta la temperatura [24]-[27].

En cuanto al contenido de humedad o agua, es importante mencionar que el agua utilizada para la carbonización hidrotermal puede provenir de la misma biomasa, sin embargo, también las biomasas pueden ser humedecidas en laboratorio para mejorar los resultados; por ello el proceso de HTC no requiere secado previo de las materias primas [25]. Una ventaja de las materias primas húmedas sometidas a HTC es que pueden mantener los grupos funcionales (que contienen oxígeno) presentes en su superficie de una manera eficaz debido a las suaves condiciones de reacción; esta característica juega un papel importante en la captura de contaminantes de las aguas residuales, ya que le confiere una alta capacidad de adsorción [26].

El tipo de biomasa es otro parámetro importante porque las materias primas ricas en lignina evolucionan rápidamente hacia la formación de hidrochar debido a su estructura inherente compacta y poliaromática, por lo que, a mayor proporción de lignina dentro de la biomasa, mayor rendimiento del hidrochar. Por otro lado, la celulosa y la hemicelulosa, al ser polisacáridos, se degradan fácilmente en especies gaseosas y líquidas durante el proceso. En otras palabras, el tipo y la composición estructural de la biomasa afectan el rendimiento del hidrochar [24].

Otro parámetro relevante a considerar es el tiempo de reacción, se sugiere que la influencia del tiempo de reacción debe ser evaluada para cada tipo de biomasa es decir que el tiempo de reacción óptimo debe determinarse experimentalmente, sin embargo puede variar de minutos a horas, y también se deberá considerar el tipo de carbonización hidrotermal que se va a realizar ya sea por el método convencional o por microondas [24]. Investigaciones afirman que la carbonización hidrotermal realizada por método convencional lleva mucho tiempo y energía en la etapa de reacción para mantener su temperatura; a diferencia del tratamiento por microondas, que es muy eficiente en el calentamiento de la materia prima [23].

Se podrían analizar otra serie de parámetros como la potencia y el uso de catalizador. En cuanto al uso de catalizador, los más usados para la HTC comprenden sales alcalinas y ácidos. Sin embargo, su uso dependerá de los objetivos de cada investigación, de hecho, en un estudio se descubrió que la adición de un catalizador no tuvo una influencia significativa en la conversión de biomasa general [28]. Por otra parte, algunos estudios manifiestan que influye positivamente en las características del hidrochar obtenido, por ejemplo uno de ellos concluyó que tiene un efecto sobre la porosidad del producto, sin embargo también en el mismo artículo se plantea que el parámetro que mayor efecto tuvo en el rendimiento y propiedades estructurales fue la temperatura [29]. Investigaciones muestran que la adición de ácido sulfúrico como catalizador tuvo un gran efecto sobre los resultados, en conjunto con el aumento del tiempo de calentamiento logrando así la carbonización del bagazo de caña de azúcar [30]. En todo caso, el uso de catalizador debe controlarse cuidadosamente ya que las altas concentraciones de ácido pueden conducir a la degradación de azúcares reductores a subproductos indeseables, afectando los rendimientos [24].

Y por último, en el caso de la potencia se ha identificado que una alta potencia de microondas provoca un aumento en el rendimiento de productos líquidos y gaseosos con una disminución en el rendimiento de sólidos, especialmente si se utilizan tiempos de reacción prolongados [31]. Por tal razón es un parámetro que debe controlarse para evitar una degradación excesiva de la materia y a su vez ahorrar costos de energía, los niveles de potencia recomendados dependerán de cada equipo y sus características.

De todos los parámetros se resalta en este artículo la importancia de dos en particular, los cuales son la temperatura y el tiempo, ya que los efectos de ambos factores han sido catalogados por distintas investigaciones de gran influencia en los rendimientos del hidrochar y su contenido de carbono, permitiendo obtener productos y subproductos con alto potencial energético, tal y como se describe en este apartado y se resume en las Tablas 1 y 2.

TABLA 2
Condiciones operaciones y aplicaciones de materias primas sometidas a HTC convencional

Biomasa	Composición elemental de la biomasa	Condiciones operacionales	Aplicaciones del hidrochar	Subproducto líquido
Cáscaras de sandía [20]	C: 41.18 N: 0.56 O: 41.45 N:N: 8.17 %	Temperatura: 150 °C y 250 °C Tiempo: 1 hora, 6 y 12 horas	Aplicaciones del suelo	Nutrientes orgánicos C y N, P, K que puede tener valor agropecuario y fertilizante para suelos
Bagazo de manzana [32]	C: 47.10 N: 6.40 N: O: 45.90 N:N: 0.50 %	Temperatura: 180 y 230 °C Tiempo: 2 y 4 horas	Combustible CO ₂ neutro (20 MJ/kg) y mejorador de suelos	Compuestos fenólicos y Ácidos graxos saturados
Desechos de microalgas [33]	C: 43.99 N: 5.55 N: O: 36.19 N:N: 5.21 % Cenizas: 7.70 %HHV: 18.49 MJ/kg	Temperatura: 180 y 230 °C Tiempo: 2 y 6 horas	Aplicaciones energéticas (23.25 MJ/kg)	No se menciona
Tallos de tabaco [34]	C: 46.22 N: 6.04 N: O: 42.38 N:N: 2.37 % Cenizas: 3.05 %HHV: 18.78 MJ/kg	Temperatura: 200 °C y 230 °C Tiempo: 2 y 6 horas	Aplicaciones energéticas (18.7-37.2 MJ/kg)	No se menciona
Cáscara de Prosopis africana [27]	C: 48.58 N: 6.94 N: O: 44.91 N:N: 1.87 %Cenizas: 3.77 %HHV: 17.64 MJ/kg	Tiempo: 120, 180, 240 minutos Temperatura: 200 °C	Producción de alto valor energético (22.53 MJ/kg)	No se menciona

Fuente: elaboración propia.

Nota: Se compilan diferentes materias primas y sus condiciones operacionales para ser sometidas a carbonización hidrotermal convencional y obteniendo productos de valor energético.



TABLA 2
Condiciones operaciones y aplicaciones de materias primas sometidas a MAHTC

Biotecnología	Condiciones operativas	Condiciones operativas	Aplicaciones del hidrocarburo	Subproductos líquido
Proyecto de óxido de hierro (201)	C: 35.50 N: 5.79 O: 44.70 H: 1.57 C: 35.50 N: 5.79 O: 44.70 H: 1.57 C: 35.50 N: 5.79 O: 44.70 H: 1.57	Tiempo: 20 a 240 horas Temperatura: 200-250 °C	Producción de hidrocarburos: 20-19 MJ/kg Producción de aceite vegetal: 22-27 MJ/kg (por peso seco de uso a grasa seca)	No se menciona
Carbón de Avigón Africano (27)	C: 46.50 N: 4.14 O: 5.44 H: 1.67 C: 46.50 N: 4.14 O: 5.44 H: 1.67 C: 46.50 N: 4.14 O: 5.44 H: 1.67	Tiempo: 5-15 h Temperatura: 200-250 °C	Producción de aceite vegetal: 22-27 MJ/kg (por peso seco de uso a grasa seca)	No se menciona
Tabaco de tabaco (25)	C: 45.00 N: 5.78 O: 43.10 H: 1.24 C: 45.00 N: 5.78 O: 43.10 H: 1.24 C: 45.00 N: 5.78 O: 43.10 H: 1.24	Tiempo: 5-24 h, 50-500 °C Temperatura: 110-150-200-250 °C	Producción de aceite vegetal: 22-27 MJ/kg (por peso seco de uso a grasa seca)	Subproductos líquido: aceite vegetal, aceite primario de carbonización de biomasa, biogás y aceite vegetal.
Algas marinas (26)	C: 38.00 H: 5.17 O: 43.80 N: 4.31 C: 38.00 H: 5.17 O: 43.80 N: 4.31 C: 38.00 H: 5.17 O: 43.80 N: 4.31	Tiempo: 10-120 horas Temperatura: 140-200 °C	Producción de aceite vegetal: 22-27 MJ/kg (por peso seco de uso a grasa seca)	Subproductos líquido: aceite vegetal, aceite primario de carbonización de biomasa, biogás y aceite vegetal.
Algas marinas (24)	C: 39.70 N: 5.32 O: 50.00 H: 0.37 N: 3.25 N: 3.25 O: 48.45 N: 48.45 H: 1.12 N: 1.12	Tiempo: 5-15 horas Temperatura: 200 °C	Producción de aceite vegetal: 22-27 MJ/kg (por peso seco de uso a grasa seca)	Subproductos líquido: aceite vegetal, aceite primario de carbonización de biomasa, biogás y aceite vegetal.
Degradación de aceite de oliva (26)	C: 39.70 N: 5.32 O: 50.00 H: 0.37 N: 3.25 N: 3.25 O: 48.45 N: 48.45 H: 1.12 N: 1.12	Tiempo: 5-15 horas Temperatura: 150 °C	Producción de aceite vegetal: 22-27 MJ/kg (por peso seco de uso a grasa seca)	Subproductos líquido: aceite vegetal.

Fuente: elaboración propia.

Nota: Se compilan diferentes materias primas y sus condiciones operacionales para ser sometidas a carbonización hidrotermal asistida por microondas y obteniendo productos de valor energético.

En cuanto a la carbonización hidrotermal convencional, se resalta un estudio en el que se carbonizaron residuos industriales de manzana, con resultados prometedores como enmiendas del suelo, obteniendo hidrocarburos de hasta 96 % de rendimiento energético y 80 % de contenido de carbono, siendo sometido a una temperatura de 180 °C y 230 °C durante 2 y 4 horas. Concluyendo que las características del hidrochar dependerán de la temperatura de reacción y de la duración del proceso [32].

Así mismo los desechos de macroalgas utilizadas para obtener hidrochar, ellos estudiaron el efecto de la temperatura (200 °C y 230 °C) y el tiempo (2 horas y 6 horas) sobre el rendimiento. Se observó que el contenido de carbono y el mayor poder calorífico aumentaban con la carbonización hidrotermal. Además, se obtuvieron rendimientos de hidrochar de hasta 60 % a 230 °C, y luego de 6 horas mostraron un poder calorífico superior de 23,25 MJ/kg, que es similar al del lignito [33].

En otro estudio se obtuvo hidrochar a partir de desechos de cáscara de sandía a temperaturas entre 190 °C y 260 °C durante 1 h, 6 h y 12 h, respectivamente, concluyeron que la temperatura tenía una influencia más notable sobre el rendimiento del hidrochar en comparación con el tiempo de reacción. Aproximadamente el 95 % de la materia seca se convirtió en hidrochar a 190 °C, mientras que el 56 % se convirtió a 260 °C, debido a que las macromoléculas en la biomasa sufrieron una degradación severa y formaron aceite y gases líquidos a alta temperatura. Una temperatura alta también podría causar una degradación secundaria del hidrochar durante el proceso de carbonización y, por lo tanto, reducir su rendimiento [20]. También se investigó sobre cáscaras de sandía, pero realizando una mezcla de cáscaras de piña y sandía en partes iguales sometidas a HTC, proceso también llamado Co-Carbonización Hidrotermal, que permite obtener hidrochar, y utilizarlo como sustituto de leña para calefacción doméstica. Demuestran que el rendimiento del hidrochar disminuye con el aumento de la temperatura y el tiempo de residencia, mientras que el contenido de energía del hidrochar aumenta con el aumento de la temperatura y el tiempo de residencia [35].

En cuanto a este proceso para la biomasa de tallo del tabaco se consiguió que el contenido de carbono del hidrochar aumentara de un 46,5 % a 65,2 %, también aumentó el rendimiento energético con la consiguiente disminución del contenido de hidrógeno y oxígeno. Sin embargo, el rendimiento del hidrochar disminuyó con el aumento de la temperatura y el tiempo, se obtiene un rendimiento de hidrocarburos del 80 % a 180 °C en contraste con un rendimiento del 41 % a 260 °C. Lo cual posiblemente fue causado por la mayor descomposición primaria de las estructuras de biomasa o descomposición secundaria del residuo sólido [34].

2.3 Carbonización hidrotermal asistida por microondas (MAHTC)

La carbonización hidrotermal asistida por microondas (MAHTC) permite la conversión de carbohidratos puros en un material de carbono utilizando temperaturas de procesamiento suaves (por debajo o iguales a 200 °C) que pueden mejorar el rendimiento del hidrochar [36]. Además de esta baja temperatura facilita la



ruptura de enlaces C-H y C-O, disminuyendo el contenido de hidrógeno y oxígeno, y a su vez permitiendo que los enlaces C-C no se rompan, aumentando su porcentaje de carbono [37].

La MAHTC se considera un método potencialmente más rápido que el convencional y los estudios han demostrado que tiene mayor éxito en la recuperación de productos valiosos a partir de carbohidratos puros y desechos orgánicos [38]. Este proceso se da debido a la conversión de la radiación electromagnética (microondas) en energía térmica dentro de la biomasa. Por lo tanto, es un calentamiento homogéneo y rápido que reduce significativamente el tiempo, costo y energía en comparación con los procesos convencionales, siendo un método amigable con el medio ambiente.

Mientras que en un proceso de calentamiento convencional el calor se transfiere a la superficie de un material por conducción/convección o radiación y luego se transfiere hacia las regiones interiores más frías por conducción térmica, en un proceso de calentamiento con microondas sucede lo opuesto, cuando una materia prima se somete a microondas dentro de un campo eléctrico alterno, la energía se absorbe uniformemente desde adentro, eliminando el riesgo de que la superficie del material se sobrecalente y se degrade, sin que la parte interna se haya calentado, como se muestra en la Figura 1. Además el efecto del calentamiento por microondas es casi instantáneo, por ello se ha considerado una de las tecnologías más prometedoras para reemplazar el calentamiento convencional durante la valorización de la biomasa [39].

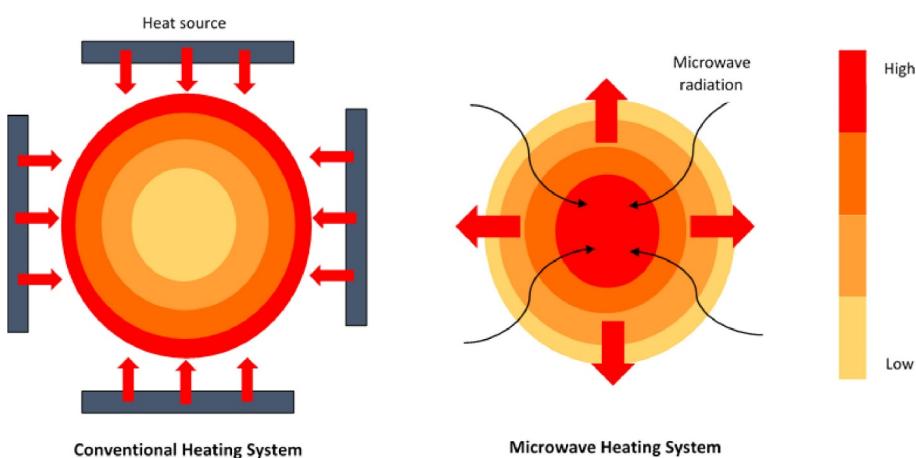


FIGURA 1.
Comparación entre el sistema de calentamiento convencional y microondas
Fuente: [40].

Se estudiaron las ventajas de la carbonización hidrotermal asistida por microondas utilizando hojas secas del árbol de fénix, obtuvieron un hidrochar de alto contenido energético y demostraron que la tecnología de microondas tiene principalmente dos efectos principales, puede mejorar la eficiencia del calentamiento y promover la rápida disolución de biomasa, acelerando el progreso de la carbonización [23].

Incluso se afirma que la carbonización hidrotermal asistida por microondas tiene éxito en la preparación de hidrochars como las preparadas por el método convencional. Por ejemplo, en un estudio realizaron MAHTC a partir de glucosa a 200 °C entre 5 a 60 minutos en un horno microondas, y luego caracterizaron el hidrochar obtenido. Llegaron a la conclusión de que el enfoque hidrotermal asistido por microondas es rápido y sencillo de preparar hidrochar, lo que reduce el tiempo de procesamiento. Además, las propiedades energéticas del hidrochar preparados mostraron un mayor aumento en el poder calorífico, en comparación con el material de partida. En 20 minutos de carbonización hidrotermal asistida por microondas, el contenido de carbono en el hidrochar fue comparable a 240 minutos por carbonización hidrotermal convencional, ambos bajo la misma temperatura, relación sólido-líquido y sin necesidad de aditivos [41].

Estos mismos autores en otro trabajo presentan una investigación con resultados satisfactorios en el uso del calentamiento por microondas para producir materiales carbonosos, señalando que la tecnología de

microondas resulta ser más eficiente que los métodos convencionales, ya que su calentamiento es selectivo, rápido y homogéneo, permitiendo un procesamiento corto y económico. Esto se concluyó debido a las comparaciones entre ambos métodos, aplicados al residuo de cáscara de *Prosopis africana*, obteniendo que se puede lograr una transformación como 200 °C, siendo el proceso asistido por microondas más rápido en la descomposición del residuo, en solo 20 minutos en el horno microondas, en comparación con el patrón de descomposición producido durante 240 minutos en el horno convencional, alcanzó niveles similares de conversión [27].

En otras investigaciones en las que se obtuvo un carbono microporoso a partir de la carbonización hidrotermal asistida por microondas, tomando como biomasa las semillas de *Asaí*, una fruta amazónica. De manera similar, se investigaron las rutas de carbonización hidrotermal convencionales (es decir, la carbonización en horno y la activación química).

En conclusión, se obtuvo, un carbono microporoso renovable, con una densidad aparente bien asociada, y una satisfactoria capacidad de almacenamiento de metano de 140 V/V, que representa un gran potencial para almacenar gas natural [36].

Además, en el caso de la cáscara de canola, un material vegetal de desecho, mediante el estudio de los parámetros del proceso, como la temperatura de reacción y el tiempo de residencia en los rendimientos de masa, y las propiedades energéticas de hidrocarburo. El procedimiento consistió en calentar la materia prima en agua desionizada en un horno microondas a temperaturas de 150 °C a 200 °C durante un período específico. Los resultados indicaron que los rendimientos másicos disminuyeron a medida que aumentaron la temperatura de reacción y el tiempo de residencia, lo que condujo a una mejora en las propiedades energéticas del hidrochar preparado. La reacción fue rápida en los primeros 20 minutos y luego se estabilizó. Las propiedades energéticas de los hidrochars preparados son consistentes con estudios previos, que muestran que los hidrochars tienen el potencial de ser utilizados como combustible sólido [42].

Otros residuos como los tallos de maíz, bajo diferentes condiciones de reacción, su trabajo revela que la carbonización hidrotermal asistida por microondas es un proceso viable para producir hidrochars, que se puede utilizar como combustible sólido directo o combustible auxiliar, también el análisis estadístico mostró que la temperatura de carbonización es el parámetro dominante que determina el rendimiento del producto, así como el poder calorífico y la calidad del hidrocarburo [43].

Los residuos de paja de arroz mediante tratamiento hidrotermal asistido por microondas. Este producto tenía contenido de carbono de 37,44 % a 43,31 %, ricos en oxígeno, y se observó que el equilibrio de las reacciones de carbonización hidrotermal se podía lograr rápidamente en el entorno de microondas. Además, el hidrochar pudo adsorber eficazmente los contaminantes del modelo utilizados en el experimento. En resumen, sus resultados sugieren que el tratamiento hidrotermal asistido por microondas es un método eficaz para la producción rápida de hidrochar, además aquellos obtenidos de paja de arroz son adsorbentes prometedores para la eliminación de contaminantes del agua, como los orgánicos y los metales pesados [26].

Existen estudios en los que se utiliza un catalizador sobre las algas rojas (*Gracilaria lemaneiformis*), pero no solo para obtener hidrochar; se ha tomado provecho de la fracción líquida ya que se obtuvieron precursores químicos como el ácido levulínico, que se considera como uno de los doce “Productos químicos de mayor valor agregado de biomasa” (Laboratorio Nacional del Noroeste Pacífico (PNNL) y Laboratorio Nacional de Energía Renovable (NREL), 2004). Obtuvieron que el hidrochar resultante mostraba aproximadamente un 45-55 % de rendimiento energético y valores caloríficos más altos de 19-25 MJ/kg, además se produjo el rendimiento más alto de ácido levulínico de 16,3 % en peso [21].

Como se explicó anteriormente, los resultados del proceso MAHTC también dependerán del tipo de biomasa, de hecho, las materias primas lignocelulósicas demuestran mayor contenido de carbono cuando se usa calentamiento por microondas a 200 °C en medios acuosos ácidos para carbonizar aserrín de pino (*Pinus sp.*) y α -celulosa en tres tiempos de reacción diferentes. Obtienen materiales lignocelulósicos carbonizados, y afirman que MAHTC permite la hidrólisis seguida de la carbonización, en menor tiempo y condiciones más

suaves para obtener materiales enriquecidos en carbono [44]. Además, las materias primas ricas en celulosa y hemicelulosa son una biomasa valiosa para usar en MAHTC, como en un estudio en el que se demuestra la influencia de la temperatura, el tiempo de retención y la relación líquido-sólido en el producto cuando los desechos verdes se someten al proceso hidrotermal por microondas. Obtienen microesferas de hidrocarburo a una temperatura de mantenimiento MAHTC de 130 °C, un tiempo de mantenimiento de 1 hora y una relación líquido-sólido de 8:1, además también afirman que los residuos verdes tienen un alto potencial como material absorbente y fuente de energía [45].

En la Tabla 2 se presenta un resumen de las condiciones operacionales de tiempo y temperatura que influyeron en la obtención de productos de valor energético aplicando el tratamiento de carbonización hidrotermal asistido por microondas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Para demostrar la influencia de los parámetros en el contenido de carbono y rendimiento del hidrochar se realiza en este estudio un metaanálisis, que considerara la biomasa como efecto aleatorio para así incorporar datos correspondientes a diferentes estudios, pero con metodología similar y variables comunes. En este orden de ideas se escogen las siguientes biomasas: Aserrín de pino [44], algas rojas [21], bagazo de caña de azúcar [30], bagazo de arroz [26], cáscara de canola [42] y cáscara de prosopis africana [27].

Esta es una estrategia que podría usarse para estimar parámetros del modelo o para estimar el tamaño de la muestra para trabajos futuros a través del análisis estadístico de rendimiento y el contenido de carbono [46] porque la información de varios estudios podría considerarse en un solo modelo, pero considerando los diferentes estudios como “clusters”, a través de efectos aleatorios, debido a las diferencias naturales entre los estudios. Se exploran entonces, dos modelos lineales generalizados mixtos tipo beta, considerando dos respuestas: Rendimiento (rendimiento sólido) y contenido de carbono, y teniendo en cuenta los factores: Tiempo (tiempo de exposición del material en el microondas), temperatura (temperatura dentro del horno), catalizador (si fue utilizado o no en la reacción) y el tipo de biomasa, esta última como efecto aleatorio.

Es importante mencionar que para la variable tiempo se decidió agrupar los diferentes rangos de tiempo de la siguiente forma: Desde 5 minutos hasta 10 minutos se denomina “T1”, desde 15 minutos hasta 20 minutos se denomina “T2”, desde 30 minutos hasta 50 minutos se denomina “T3” y desde 60 minutos hasta 240 minutos se denomina “T4”. Esta información se consideró en el metaanálisis como “tiempo modificado” o “t.m”. Se utiliza el software de procesamiento de datos R [18] y se analiza cada respuesta. Para la primera respuesta rendimiento, se evalúan dos modelos lineales generalizados mixtos tipo beta.

Debido a que la variable de respuesta no se distribuye como una distribución normal, se necesita un modelo lineal generalizado mixto, donde la variable de respuesta sigue una distribución beta, porque asume valores en el intervalo unitario estándar (0, 1) [47], adicionalmente un modelo mixto considera que las condiciones experimentales de cada estudio son diferentes, por lo tanto, asume que la biomasa es un efecto aleatorio.

Los parámetros estimados de los dos modelos se obtienen utilizando la función glmmTMB del software R [48], tal y como se observa en (9). La representación del modelo cuando la respuesta es el contenido de carbono se hace de forma análoga.

$$\text{logit}(\text{Rendimiento}) = \beta_{\text{intercept_Biomasa}} + \beta_{\text{tiempo}}(\text{tiempo}) + \beta_{\text{catalizador}}(\text{catalizador}) + \beta_{\text{temperatura}}(\text{temperatura}) + \varepsilon \quad (9)$$

Donde (10) y (11) son:

$$\text{logit}(\text{Rendimiento}) = \log \frac{\text{rendimiento}}{1 - \text{rendimiento}}$$

$$\beta_{\text{intercepto_Biomasa}} = \beta_{\text{intercepto}} + \text{effect_Biomasa} \quad (11)$$

Por lo tanto, el Rendimiento (12) sería igual a:

$$\widehat{\text{Rendimiento}} = \frac{e^{\beta_{\text{intercepto_Biomasa}} + \beta_{\text{tiempo}} * \text{tiempo} + \beta_{\text{temperatura}} * \text{temperatura} + \beta_{\text{catalizador}} * \text{Catalizador}}}{1 + e^{\beta_{\text{intercepto_Biomasa}} + \beta_{\text{tiempo}} * \text{tiempo} + \beta_{\text{temperatura}} * \text{temperatura} + \beta_{\text{catalizador}} * \text{Catalizador}}}$$

A continuación, se presenta en las Tablas 3 y 4 el resumen estadístico de los modelos explorados. La diferencia entre el primer y el segundo modelo es que el primero considera el efecto de la temperatura, mientras que el segundo no. Al realizar el análisis correspondiente se observa que el mejor modelo es aquel que no considera la temperatura, para efectos de esta investigación, ya que la temperatura tiende a ejercer mayor influencia sobre las propiedades fisicoquímicas del sólido, es decir sobre la respuesta contenido de carbono [24] en lugar de la respuesta rendimiento del hidrocarbón.

TABLA 3.
Resumen estadístico del modelo 1 para la respuesta rendimiento

Modelo	Efecto ajustado	Estimativo	Desviación estándar	p-valor	Otros estimativos del modelo
Modelo lineal generalizado mixto tipo beta gbmmTMB ($R \sim t.m + T + (1 - I / B)$)	<i>Intercepto</i>	1,295310	1,478964	0,3811	
	t. mT2	-0,210890	0,136072	0,3811	
	t. mT3	-0,340620	0,159503	0,0327	BIC: -39,31026
	t. mT4	-0,180936	0,260454	0,4872	
	T	-0,007942	0,007836	0,3108	

Fuente: Elaboración propia.

Nota: El resumen estadístico del modelo 1, evidencia que existe significancia estadística en el tiempo de 30 a 40 minutos "t. mT3". Fuente: Elaboración propia

TABLA 4.
Resumen estadístico del modelo 2 para la respuesta rendimiento

Modelo	Efecto ajustado	Estimativo	Desviación estándar	p-valor	Otros estimativos del modelo
Modelo lineal generalizado mixto tipo beta gbmmTMB ($R \sim t.m + (1 - I / B)$)	<i>Intercepto</i>	-0,1912	0,2050	0,3509	
	t. mT2	-0,2123	0,1402	0,1302	
	t. mT3	-0,3250	0,1640	0,0475	BIC: -41,59892
	t. mT4	-0,1675	0,2643	0,5262	

Fuente: Elaboración propia.

Nota El resumen estadístico del modelo 2, evidencia que existe también significancia estadística en el tiempo de 30 a 40 minutos "t. mT3", sin embargo, este modelo 2 presenta mejor ajuste que el modelo 1, al tener un BIC menor.

Es importante mencionar que ninguno de los dos modelos consideró el efecto del catalizador ya que no poseía significancia estadística. Lo anterior en concordancia con estudios en los que el uso de catalizador no tuvo una influencia significativa en el rendimiento del sólido, sin embargo, si afectaba las propiedades de los bioproductos líquidos y gaseosos [26],[28]. Entonces, para el modelo 1 se tiene (13):

$$glmmTMB (R \sim t.m + T + (1| B)) \quad (13)$$

Donde: "R" es Rendimiento, "t.m" es tiempo modificado, "T" es temperatura y "B" es el tipo de biomasa. Por otro lado, el modelo 2, tenemos (14):

$$glmmTMB (R \sim t.m + (1| B)) \quad (14)$$

Donde: "R" es Rendimiento, "t.m" es tiempo modificado y "B" es el tipo de biomasa. Según el índice BIC el mejor modelo para la respuesta de rendimiento es el segundo, es decir el que no considera la temperatura. En la Tabla 4 se observa que el rango de tiempo de 30 a 50 minutos (T3), tiene un efecto significativo sobre la respuesta rendimiento, con un nivel de significancia de 0,05.

Esto también se puede apreciar en la Figura 2, donde los menores rendimientos se dan en el tiempo entre los 30 y 50 minutos (T3), es decir que se puede suponer que a medida que pasa el tiempo el rendimiento disminuye, sin embargo, es importante mencionar que para esta investigación el incremento en el rendimiento del hidrochar presentado en el lapso de 60 a 240 minutos (T4) se debe específicamente a las características de la biomasa de aserrín de pino utilizada en uno de los estudios compilados en el metaanálisis [45].

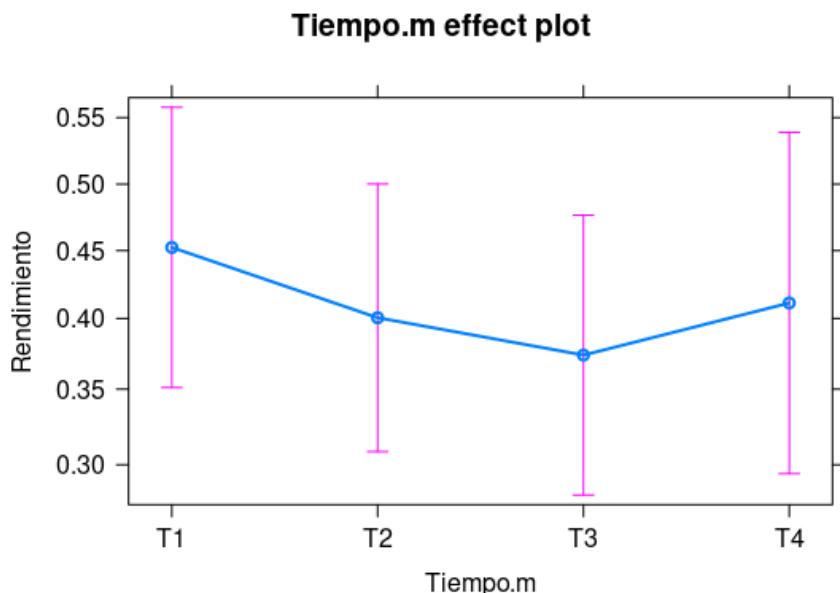


FIGURA 2.
Efecto del tiempo sobre la respuesta rendimiento.
Fuente. Elaboración propia.

Ahora para la segunda respuesta Contenido de Carbono, se evalúa un modelo lineal generalizado mixto tipo beta, debido a que la variable de respuesta no se distribuye como una distribución normal, utilizando para ello la función *glmmTMB* del software R en (15):

$$glmmTMB (C \sim t.m + T + (1| B)) \quad (15)$$

Donde: "C" es Contenido de carbono, "t.m" es tiempo modificado, "T" es temperatura y "B" es el tipo de biomasa.

En la Tabla 5 se observa que el rango de tiempo de 15 a 20 minutos (T2), tiene un efecto significativo sobre la respuesta contenido de carbono, al igual que la temperatura la cual fue muy significativa, con un nivel de significancia de 0,05. Es decir que la temperatura juega un papel importante en el contenido de carbono del hidrochar, esto también se corrobora en la Figura 3, en la cual el contenido de carbono incrementa a medida que aumenta la temperatura en el microondas. En cuanto al tiempo, se observa que, a partir del tiempo de 15 minutos en adelante, se empieza a dar un incremento progresivo en el contenido de carbono del hidrochar.

TABLA 5.
Resumen estadístico del modelo para la respuesta contenido de carbono"

Modelo	Efecto ajustado	Estimativo	Desviación estándar	p-valor	Otros estimativos del modelo
Modelo lineal generalizado mixto tipo beta glmmTMB ($C \sim t.m + T + (1 - t.B)$)	Intercepto	-2,266993	0,539780	2,67e-05	
	t. mT2	0,134290	0,052725	0,0109	BIC: -92,47067
	t. mT3	0,118449	0,061769	0,0552	AIC: -101,8
	t. mT4	0,208449	0,099387	0,0360	
	T	0,011981	0,002829	2,28e-05	

Fuente: Elaboración propia.

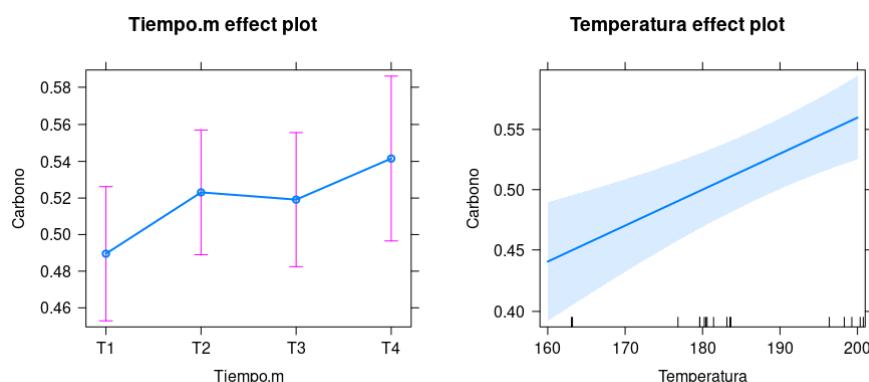


FIGURA 3.
Efecto de los factores tiempo y temperatura sobre la respuesta contenido de carbono
Fuente. Elaboración propia

4. CONCLUSIONES

Se concluye que en la carbonización hidrotermal asistida por microondas (MAHTC), el rendimiento del hidrochar está influenciado por el tiempo y el contenido de carbono del hidrochar, esta influenciado por la temperatura, y el tiempo.

A medida que avanza el tiempo de reacción se produce la carbonización de la biomasa provocando la formación de compuestos orgánicos y reduciendo el rendimiento, pero con ello permitiendo el desarrollo de reacciones de condensación y re-polimerización, que aumentan el contenido de carbono del hidrochar. En todo caso, la influencia del tiempo dependerá del tipo de biomasa y sus características.

En términos generales la temperatura de reacción es considerado el factor más importante en la carbonización hidrotermal, ya que determina las propiedades fisicoquímicas del hidrochar, es decir influye

directamente en el contenido de carbono de esta, al permitir que se rompan los enlaces químicos dentro de la biomasa, lo que a su vez disminuye las cantidades de oxígeno e hidrógeno y aumenta las cantidades de carbono.

Adicionalmente la información revisada en este artículo sobre diferentes estudios en los que se realiza MAHTC permite concluir el gran potencial que tiene este método termoquímico para obtener productos y subproductos de alto valor energético, debido a que el hidrochar posee características similares al carbón; esto se corrobora en las Tablas 2 y 3 en las que se presentan estudios con productos de alto poder calorífico superior a 21 MJ/kg valor por encima del lignito cuyo poder calorífico es de aproximadamente 19 MJ/Kg. En este sentido realizar este proceso con los residuos procedentes de la agroindustria representa una gran oportunidad de mejora en la sociedad y el ambiente, ya que el hidrochar puede reemplazar el uso de combustibles obtenidos a partir de recursos no renovables (como el carbón bituminoso y el lignito), disminuyendo los problemas de demanda del recurso, satisfaciendo las necesidades de la sociedad y minimizando las emisiones de dióxido de carbono, por lo tanto, contribuye a la lucha contra el cambio climático, reduciendo la dependencia a los combustibles fósiles y compensando las emisiones de CO₂ al tratarse de un material obtenido a partir de biomasa (que alguna vez fue desecho). La información presentada en este trabajo es un gran insumo para que en América Latina se aprovechen energéticamente los residuos procedentes de la agroindustria, ya que la metodología de MAHTC puede implementarse a gran escala para posibles aplicaciones comerciales.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo es un producto económicamente financiado por el Instituto Tecnológico Metropolitano (Colombia) bajo el programa de “Jóvenes Talento” en el proyecto de investigación No. 21112, así mismo es soportado por la Universidad de la Frontera (Chile) en el proyecto FONDECYT N°11180752.

REFERENCIAS

- [1] A. Savino, G. Solórzano, C. Quispe, M. C. Correal, *Perspectiva de la Gestión de Residuos en América Latina y el Caribe*, Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, 2018. <https://www.unep.org/es/resources/informe/perspectiva-de-la-gestion-de-residuos-en-america-latina-y-el-caribe>
- [2] R. Rithuparna, V. Jittin, A. Bahurudeen, “Influence of different processing methods on the recycling potential of agro-waste ashes for sustainable cement production: A review”, *J. Clean. Prod.*, vol. 316, p. 128242, Sep. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128242>
- [3] Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, *El estado mundial de la agricultura y la alimentación 2019*, vol. 32. Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, 2019. <https://doi.org/10.4060/CA6030ES>
- [4] Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, *Pérdidas y Desperdicios de Alimentos en América Latina y el Caribe*, 2016. <https://www.fao.org/publications/card/es/c/I5504S/>
- [5] Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, *El estado mundial de la agricultura y la alimentación 2020*, vol. 32. Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, 2020. <https://doi.org/10.4060/cb1447es>
- [6] The United Nations Environment Programme, “Emissions Gap Emissions Gap Report 2019”, 2019. <https://www.unep.org/resources/emissions-gap-report-2019>
- [7] M. Pateiro *et al.*, “Evaluation of the protein and bioactive compound bioaccessibility/bioavailability and cytotoxicity of the extracts obtained from aquaculture and fisheries by-products”, in *Advances in Food and Nutrition Research*, Elsevier, 2020, vol. 22, pp. 97–125. <https://doi.org/10.1016/bs.afnr.2019.12.002>
- [8] S. Kamiloglu, M. Tomas, T. Ozdal, P. Yolci-Omeroglu, E. Capanoglu, “Bioactive component analysis”, in *Innovative Food Analysis*, Elsevier, 2021, pp. 41–65. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819493-5.00002-9>



- [9] S. Petrulyte, D. Petrulis, "Modern textiles and biomaterials for healthcare", in *Handbook of Medical Textiles*, Elsevier, 2011, pp. 1-35. <https://doi.org/10.1533/9780857093691.1.3>
- [10] M. Kumar, A. O. Oyedun, A. Kumar, "A review on the current status of various hydrothermal technologies on biomass feedstock", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 81, part. 2, pp. 1742-1770, Jan. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.270>
- [11] Z. Anwar, M. Gulfraz, M. Irshad, "Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review", *J. Radiat. Res. Appl. Sci.*, vol. 7, no. 2, pp. 163-173, Apr. 2014, <https://doi.org/10.1016/j.jrra.s.2014.02.003>
- [12] T. P. T. Pham, R. Kaushik, G. K. Parshetti, R. Mahmood, R. Balasubramanian, "Food waste-to-energy conversion technologies: Current status and future directions", *Waste Manag.*, vol. 38, pp. 399-408, Apr. 2015, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.12.004>
- [13] A. Pandey, T. Bhaskar, M. Stöcker, R. K. Sukumaran, *Recent Advances in Thermo-Chemical Conversion of Biomass*. Elsevier, 2015. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-00403-3>
- [14] K. Tekin, S. Karagöz, S. Bektaş, "A review of hydrothermal biomass processing", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 40, pp. 673-687, Dec. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.216>
- [15] D. A. Iryani, S. Kumagai, M. Nonaka, K. Sasaki, T. Hirajima, "Hydrothermal carbonization kinetics of sugarcane bagasse treated by hot compressed water under variable temperature conditions", *ARPN J. Eng. Appl. Sci.*, vol. 11, no. 7, pp. 4833-4839, Apr. 2016. http://repository.lppm.unila.ac.id/1111/1/jeas_0416_4033_Publikasi%20Dewi.pdf
- [16] M.-M. Titirici, M. Antonietti, N. Baccile, "Hydrothermal carbon from biomass: a comparison of the local structure from poly- to monosaccharides and pentoses/hexoses", *Green Chem.*, vol. 10, no. 11, p. 1204, May. 2008. <https://doi.org/10.1039/b807009a>
- [17] R. Bolaños Díaz, M. Calderón Cahua, "Introducción al meta-análisis tradicional", *Rev. Gastroenterol. del Perú*, vol. 34, no. 1, pp. 45-51, Ene. 2014. http://www.scielo.org.pe/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1022-51292014000100007&lng=es&nrm=iso
- [18] The R Development Core Team, *R: A Language and Environment for Statistical Computing*. Proyecto GNU, 2008. <http://softlibre.unizar.es/manuales/aplicaciones/r/fullrefman.pdf>
- [19] H. Saygılı, "Hydrothermal synthesis of magnetic nanocomposite from biowaste matrix by a green and one-step route: Characterization and pollutant removal ability", *Bioresour. Technol.*, vol. 278, pp. 242-247, Apr. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.103>
- [20] X. Chen, Q. Lin, R. He, X. Zhao, G. Li, "Hydrochar production from watermelon peel by hydrothermal carbonization", *Bioresour. Technol.*, vol. 241, pp. 236-243, Oct. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.04.012>
- [21] L. Cao *et al.*, "Microwave-assisted low-temperature hydrothermal treatment of red seaweed (*Gracilaria lemaneiformis*) for production of levulinic acid and algae hydrochar", *Bioresour. Technol.*, vol. 273, pp. 251-258, Feb. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.11.013>
- [22] T. Werpy, G. Petersen, "Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume I -- Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas", Office of Scientific and Technical Information, Golden, Aug. 2004. <https://doi.org/10.2172/15008859>
- [23] J. Xu, J. Zhang, J. Huang, W. He, G. Li, "Conversion of phoenix tree leaves into hydro-char by microwave-assisted hydrothermal carbonization", *Bioresour. Technol. Reports*, vol. 9, p. 100353, Feb. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100353>
- [24] Y. Gao, J. Remón, A. S. Matharu, "Microwave-assisted hydrothermal treatments for biomass valorisation: a critical review", *Green Chem.*, vol. 23, no. 10, pp. 3502-3525, 2021. <https://doi.org/10.1039/D1GC00623A>
- [25] L. Zhan, L. Jiang, Y. Zhang, B. Gao, Z. Xu, "Reduction, detoxification and recycling of solid waste by hydrothermal technology: A review", *Chem. Eng. J.*, vol. 390, p. 124651, Jun. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124651>

- [26] Y. Li *et al.*, "Microwave assisted hydrothermal preparation of rice straw hydrochars for adsorption of organics and heavy metals", *Bioresour. Technol.*, vol. 273, pp. 136–143, Feb. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.10.056>
- [27] S. E. Elaigwu, G. M. Greenway, "Microwave-assisted and conventional hydrothermal carbonization of lignocellulosic waste material: Comparison of the chemical and structural properties of the hydrochars", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 118, pp. 1–8, Mar. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jaat.2015.12.013>
- [28] J. Remón, J. Randall, V. L. Budarin, J. H. Clark, "Production of bio-fuels and chemicals by microwave-assisted, catalytic, hydrothermal liquefaction (MAC-HTL) of a mixture of pine and spruce biomass", *Green Chem.*, vol. 21, no. 2, pp. 284–299, 2019. <https://doi.org/10.1039/C8GC03244K>
- [29] T. Longprang, D. Jaruwat, P. Udomsap, N. Chollacoop, A. Eiad-ua, "Influence of Acid Additive on Nanoporous Carbon Materials via HTC for Catalyst Support", *Mater. Today Proc.*, vol. 23, part. 4, pp. 762–766, Jul. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.271>
- [30] W.-H. Chen, S.-C. Ye, H.-K. Sheen, "Hydrothermal carbonization of sugarcane bagasse via wet torrefaction in association with microwave heating", *Bioresour. Technol.*, vol. 118, pp. 195–203, Aug. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.101>
- [31] S. Nizamuddin *et al.*, "An overview of microwave hydrothermal carbonization and microwave pyrolysis of biomass", *Rev. Environ. Sci. Bio/Technology*, vol. 17, pp. 813–837, Dec. 2018. <https://doi.org/10.1007/s11157-018-9476-z>
- [32] L. Suárez, I. Benavente-Ferraces, C. Plaza, S. de Pascual-Teresa, I. Suárez-Ruiz, T. A. Centeno, "Hydrothermal carbonization as a sustainable strategy for integral valorisation of apple waste", *Bioresour. Technol.*, vol. 309, p. 123395, Aug. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123395>
- [33] A. Méndez, G. Gascó, B. Ruiz, E. Fuente, "Hydrochars from industrial macroalgae 'Gelidium Sesquipedale' biomass wastes", *Bioresour. Technol.*, vol. 275, pp. 386–393, Mar. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.12.074>
- [34] J. Cai, B. Li, C. Chen, J. Wang, M. Zhao, K. Zhang, "Hydrothermal carbonization of tobacco stalk for fuel application", *Bioresour. Technol.*, vol. 220, pp. 305–311, Nov. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.08.098>
- [35] L. Azaare, M. K. Commeh, A. M. Smith, F. Kemausuor, "Co-hydrothermal carbonization of pineapple and watermelon peels: Effects of process parameters on hydrochar yield and energy content", *Bioresour. Technol. Reports*, vol. 15, p. 100720, Sep. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100720>
- [36] O. F. Cruz Jr, J. Silvestre-Albero, M. E. Casco, D. Hotza, C. R. Rambo, "Activated nanocarbons produced by microwave-assisted hydrothermal carbonization of Amazonian fruit waste for methane storage," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 216, pp. 42–46, Sep. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.05.079>
- [37] Z. Liu, A. Quek, S. Kent Hoekman, R. Balasubramanian, "Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization", *Fuel*, vol. 103, pp. 943–949, Jan. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.07.069>
- [38] J. Zhang *et al.*, "Process characteristics for microwave assisted hydrothermal carbonization of cellulose", *Bioresour. Technol.*, vol. 259, pp. 91–98, Jul. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.010>
- [39] E. T. Kostas, D. Beneroso, J. P. Robinson, "The application of microwave heating in bioenergy: A review on the microwave pre-treatment and upgrading technologies for biomass", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 77, pp. 12–27, Sep. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.135>
- [40] M. F. Zulkornain *et al.*, "Microwave-assisted Hydrothermal Carbonization for Solid Biofuel Application: A Brief Review", *Carbon Capture Sci. Technol.*, vol. 1, p. 100014, Dec. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ccst.2021.100014>
- [41] S. E. Elaigwu, G. M. Greenway, "Chemical, structural and energy properties of hydrochars from microwave-assisted hydrothermal carbonization of glucose", *Int. J. Ind. Chem.*, vol. 7, pp. 449–456, Dec. 2016. <https://doi.org/10.1007/s40090-016-0081-0>

- [42] S. E. Elaigwu, G. M. Greenway, "Microwave-assisted hydrothermal carbonization of rapeseed husk: A strategy for improving its solid fuel properties", *Fuel Process. Technol.*, vol. 149, pp. 305–312, Aug. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.04.030>
- [43] K. Kang *et al.*, "Microwave-assisted hydrothermal carbonization of corn stalk for solid biofuel production: Optimization of process parameters and characterization of hydrochar", *Energy*, vol. 186, p. 115795, Nov. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.07.125>
- [44] M. Guiotoku, C. R. Rambo, F. A. Hansel, W. L. E. Magalhães, D. Hotza, "Microwave-assisted hydrothermal carbonization of lignocellulosic materials", *Mater. Lett.*, vol. 63, no. 30, pp. 2707–2709, Dec. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.09.049>
- [45] Y. Shao, Y. Long, H. Wang, D. Liu, D. Shen, T. Chen, "Hydrochar derived from green waste by microwave hydrothermal carbonization", *Renew. Energy*, vol. 135, pp. 1327–1334, May 2019. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.09.041>
- [46] L. Kumle, M. L.-H. Võ, D. Draschkow, "Estimating power in (generalized) linear mixed models: An open introduction and tutorial in R", *Behav. Res. Methods*, vol. 53, pp. 2528–2543, Dec. 2021. <https://doi.org/10.3758/s13428-021-01546-0>
- [47] S. Ferrari, F. Cribari-Neto, "Beta Regression for Modelling Rates and Proportions", *J. Appl. Stat.*, vol. 31, no. 7, pp. 799–815, Aug. 2010. <https://doi.org/10.1080/0266476042000214501>
- [48] M. E. Brooks *et al.*, "glmmTMB Balances Speed and Flexibility Among Packages for Zero-inflated Generalized Linear Mixed Modeling", *RJ.*, vol. 9, no. 2, pp. 378–400, 2017, <https://doi.org/10.32614/RJ-2017-066>

NOTAS

- CONFLICTOS DE INTERÉS

Se declara que no existe ningún conflicto de intereses económicos, profesionales o personales que puedan influir de forma inapropiada en los resultados obtenidos en este artículo.

- CONTRIBUCIONES DE LOS AUTORES

El reconocimiento de la autoría de este artículo se basa en la contribución de cada uno de los autores, cuyos aportes fueron importantes para el desarrollo del documento. En este orden de ideas, Pinto-Altamiranda, Aristizábal Restrepo y Barrera-Causil aportaron al diseño del estudio, revisión bibliográfica y el análisis de los datos (metaanálisis), así como González y Gutiérrez participaron en el desarrollo de la idea u objetivo del estudio, la interpretación de datos y revisión crítica del contenido, Pinto-Altamiranda realizó la redacción del manuscrito el cual fue completamente revisado, ajustado y aprobado en su versión final por todos los autores.

INFORMACIÓN ADICIONAL

Cómo citar / How to cite: S. Pinto-Altamiranda; J. S. Aristizábal-Restrepo; M. E. González; O. D. Gutiérrez; C. Barrera-Causil, "Influencia de los parámetros operacionales de carbonización hidrotermal asistida por microondas en la obtención de productos de valor energético: una revisión," *Tecnolóxicas*, vol. 25, nro. 54, e2265, 2022. <https://doi.org/10.22430/22565337.2265>