

## Carbonización hidrotermal del nejayote de maíz

Yair Yosías Arriola Gil<sup>a</sup>, Eduardo Soto-Regalado<sup>b</sup>, Nancy Elizabeth Dávila-Guzmán<sup>b</sup> y Margarita Loredo-Cancino<sup>b\*</sup>

<sup>a</sup>Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Mecánica, Av. Universidad s/n, Ciudad Universitaria, 66455, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México.

<sup>b</sup>Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Av. Universidad s/n, Ciudad Universitaria, 66455, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México.

\*margarita.loredocn@uanl.edu.mx.

Recibido 17 diciembre 2021, Aceptado 25 enero 2022

### Resumen

Los residuos líquidos del proceso de nixtamalización (nejayote) representan un problema ambiental debido a sus características fisicoquímicas y la disposición inadecuada de estos residuos por parte de algunos molinos. En esta investigación se propone el método de carbonización hidrotermal para el aprovechamiento del nejayote, ya que este método permite trabajar con biomásas que presenten un gran contenido de humedad. El nejayote fue obtenido en condiciones de laboratorio y se introdujo en un reactor hidrotermal con capacidad de 100 mL bajo las condiciones establecidas por un diseño de experimentos central compuesto. Una vez separados los productos resultantes (líquido y sólido), se secó la muestra sólida y se calcularon rendimientos. Posteriormente se buscaron las condiciones experimentales que maximizaran el rendimiento, encontrando el punto óptimo a una temperatura de carbonización de 200 °C, pH de 3.3 y un tiempo en el rango de 12 a 24 horas; a estas condiciones se predice un rendimiento de 30 % con una deseabilidad de 0.919.

**Palabras clave:** Nejayote, síntesis hidrotermal, carbón hidrotermal, hidrocarbón, optimización.

### Abstract

Liquid residues from the nixtamalization process (nejayote) represent an environmental problem due to their physicochemical characteristics and some mills' inadequate disposal of these residues. In this research, the hydrothermal carbonization method is proposed for using nejayote since this method allows working with biomasses with high moisture content. The nejayote was obtained under laboratory conditions and was introduced into a hydrothermal reactor with a capacity of 100 mL under the conditions established by a central composite design of experiments. Once the resulting products (liquid and solid) were separated, the solid sample was dried, and the yield was calculated. Subsequently, the experimental conditions that maximized yield were sought, finding the optimal point at a carbonization temperature of 200 °C, pH of 3.3, and a time in the range of 12 to 24 hours. Under these conditions, a yield of 30% is predicted with desirability of 0.919.

**Keywords:** Nejayote, hydrothermal synthesis, hydrothermal carbon, hydrochar, optimization

## 1. Introducción

El maíz es una pieza fundamental en la alimentación de todos los mexicanos y mexicanas, lo que propicia que la industria de los molinos de este grano sea tan basta en México. El maíz (*Zea Mays L.*) ha tenido varios nombres a lo largo de la historia: los nahuas de Mesoamérica lo llamaban *centli* y durante su propagación por el continente americano adquirió nombres como choclo, jojoto, *corn*, *milho*, elote y finalmente maíz con la llegada de los españoles a través de la adaptación fonética de *mahís*. De acuerdo con la Agencia de Servicios a la Comercialización y Desarrollo de Mercados Agropecuarios [1], en México se concentra el mayor número de variedades de maíz (más de 60) que forman parte de nuestra alimentación diaria.

Por lo anterior, se puede considerar al maíz como el cultivo más representativo de México con un consumo promedio per cápita por año de 194.4 kg de maíz blanco, especialmente en forma de tortillas [2]. Con una población estimada de 119.5 millones de personas [3], una producción potencial de 24.56 millones de toneladas de maíz en 2016 y una estimación de 42.82 millones de toneladas para el año 2030 [2, 3] el consumo de maíz per cápita en México es uno de los más altos del mundo.

Uno de los tratamientos más comunes para el maíz es la nixtamalización; originalmente desarrollado por las civilizaciones Mesoamericanas, es popular en México y centro América [4]. Su nombre proviene del náhuatl *nixtli* (cenizas) y *tamalli* (masa), y en la actualidad se sigue utilizando como en los tiempos prehispánicos. El maíz nixtamalizado molido es utilizado para fabricar la masa a partir de la cual se producen principalmente tortillas [5].

La industria de los molinos de maíz nixtamalizado contribuye significativamente al deterioro de la calidad del agua en México debido a la alta carga de contaminantes en sus aguas residuales. Existen dos tipos de establecimientos que procesan maíz, los molinos de nixtamal y las fábricas de maíz nixtamalizado que usan grandes cantidades de agua (de 500 a 1500 m<sup>3</sup>/día) para la preparación y lavado del grano [6]. Las aguas residuales generadas del proceso de nixtamalización se conocen como nejayote, y se caracterizan por tener un pH alcalino y temperaturas de descarga elevadas [7]. Las características fisicoquímicas del nejayote descritas por diferentes autores superan los límites máximos permisibles por la norma oficial mexicana NOM-002-ECOL-1996.

Según diversos autores, para procesar una tonelada de maíz se

requieren 2.15 m<sup>3</sup> de agua y se producen 1.64 m<sup>3</sup> de aguas de desecho o nejayote [8]. Si la producción máxima significa el consumo de 600 toneladas de maíz al día, el consumo de agua es de 1290 m<sup>3</sup>/día y la generación de nejayote de 984 m<sup>3</sup>/día; estos datos nos ayudan a dimensionar el impacto ambiental a los acuíferos relacionado con el proceso de nixtamalización. El nejayote con alta carga de materia orgánica y otros contaminantes es depositado en el drenaje o directamente en el suelo, lo que perjudica a los cuerpos de agua. Los procesos convencionales de tratamiento de aguas residuales como centrifugación, sedimentación o filtración no son usados para el tratamiento del nejayote debido a la alta carga orgánica presente en este efluente [9]. Por tanto, es de interés encontrar un tratamiento alternativo para este residuo de alta generación en México.

La fase sólida del nejayote está compuesta de diferentes materiales orgánicos conocidos como biomasa, la cual contiene principalmente carbohidratos como la celulosa, hemicelulosa, lignina y pequeñas cantidades de otras sustancias [10]. La biomasa permite la obtención de productos sólidos, líquidos y gaseosos a través de diferentes procesos; esta investigación se enfocó en la obtención de productos sólidos a través del proceso hidrotermal.

El término de carbonización hidrotermal usualmente se refiere a cualquier reacción heterogénea en presencia de solventes acuosos sometidos a altas presiones y temperaturas [11]. Es conveniente para procesar biomasa con un gran contenido de humedad como desechos de comida y lodos provenientes de plantas de tratamientos, entre otros. Del proceso de carbonización hidrotermal se obtienen principalmente tres productos: sólido (*hydrochar*), líquido (bio-aceite) y gas (principalmente CO<sub>2</sub>). Las condiciones del proceso, tales como temperatura, presión o contenido de humedad pueden favorecer la formación de uno u otro producto [12].

Se le denomina *hydrochar* al producto sólido resultante del proceso hidrotermal para distinguirlo del carbón producido en el proceso de pirólisis [13]. El *hydrochar* es el producto de la descomposición térmica de materiales orgánicos en un medio acuoso con escaso o limitado suministro de oxígeno a bajas temperaturas. Dentro de sus características físicas se tiene que es un sólido carbonoso, de color negro y con una superficie desordenada [14], y puede ser utilizado principalmente en aplicaciones de remediación ambiental.

## 2. Parte experimental

### 2.1. Preparación del nejayote:

Se preparó nixtamal en laboratorio bajo condiciones establecidas [4] y se dejó reposar a temperatura ambiente durante una noche. Posteriormente el nixtamal se lavó con agua; el resultado de la limpieza es un agua alcalina con alta carga de materia orgánica llamada nejayote.

### 2.2 Medición de parámetros:

El pH fue medido con el equipo *OrionStar* A211 pH-meter de la marca *Thermo scientific*. Los sólidos totales de las muestras fueron medidos conforme a lo establecido en la NMX-AA-034-SCFI-2015 a una temperatura de 105 °C ± 2 °C.

### 2.3. Síntesis hidrotermal:

Se colocó nejayote en un cilindro de teflón con capacidad de

100 mL que se introdujo en una coraza de acero inoxidable; posteriormente se introdujo a un horno *Carbolite* CWF-1300 con controlador *Eurotherm* 3216 a presión autógena. Las condiciones fueron dadas por el diseño de experimentos presentada en la Tabla 1.

Tabla 1. Matriz de diseño

Orden	Temperatura (°C)	pH	Tiempo (h)	Rendimiento (%)
1	200	2	12	31.5
2	260	2	12	29.9
3	200	6	12	26.6
4	260	6	12	14.0
5	200	2	24	28.5
6	260	2	24	32.2
7	200	6	24	22.2
8	260	6	24	15.9
9	180	4	18	29.5
10	280	4	18	22.5
11	230	0.6	18	5.8
12	230	7	18	18.1
13	230	4	7.9	23.9
14	230	4	28	28.6
15	230	4	18	27.4
16	230	4	18	26.0
17	230	4	18	27.7
18	230	4	18	24.5
19	230	4	18	26.8
20	230	4	18	25.7

### 2.4. Rendimiento:

El rendimiento máscico del producto se definió como la relación entre la masa de precursor transformada en *hydrochar* y la cantidad de biomasa que se alimentó al proceso, y se seleccionó como variable de respuesta por su importancia en la viabilidad económica del proceso. El rendimiento fue calculado con la siguiente fórmula [8]:

$$Y_i = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (1)$$

Donde m<sub>1</sub> es la masa seca del nejayote y m<sub>2</sub> es el peso del carbón obtenido del proceso.

### 2.5. Optimización del proceso:

Se realizó la optimización del proceso mediante el método de superficie de respuesta utilizando la función con condición de deseable mediante el programa estadístico *Design Expert* 11. Se corrió un diseño de experimentos central compuesto con una réplica en los puntos factoriales y axiales y 6 réplicas en el punto central para saber si las variables de entrada (pH, tiempo de residencia y temperatura) afectan significativamente el rendimiento del carbón.

## 3. Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestran las fotografías de los carbones obtenidos en cada uno de los puntos del diseño (Tabla 1). Se puede observar que los carbones obtenidos a las condiciones estándar 7 y 12 (producidas a 200 y 230 °C, respectivamente) presentan una coloración café, mientras que la muestra 10 (producida a 280 °C) presenta un color negro intenso

característico del carbón. La coloración café de las muestras es indicativa de que el proceso de carbonización no se completó, lo cual sugiere que la temperatura tiene un efecto importante en la producción del *hydrochar*.

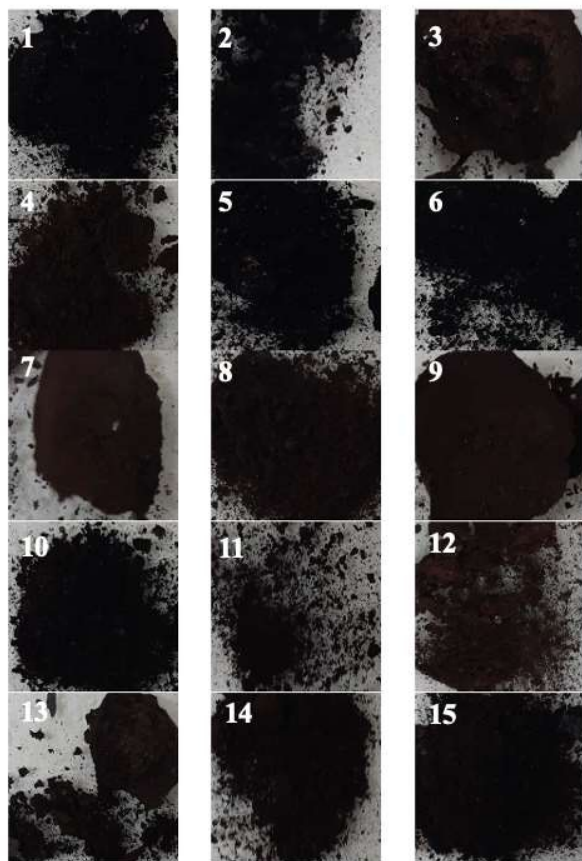


Figura 1. *Hydrochar* obtenido a las condiciones establecidas en el diseño de experimentos. El número indica el orden de corrida estándar establecido en la Tabla 1. La muestra 15 es representativa de las 6 réplicas del punto central.

En la Tabla 2 se muestra el análisis de varianza para la respuesta estudiada (rendimiento). El valor de  $F_0$  para el modelo implica que este es significativo. Además, de acuerdo con dicho análisis, los factores que afectan significativamente a la respuesta son la temperatura y el pH tanto en su forma lineal como cuadrática, e interacciones de segundo y tercer grado. Figueroa Ribón [6], quien también estudió la carbonización hidrotermal del nejayote de maíz, también encontró que la temperatura y el pH afectan significativamente al rendimiento del proceso, mientras que el tiempo no. Una vez realizado el análisis de varianza, se obtuvo un modelo cúbico que fuera capaz de predecir la respuesta a diferentes condiciones de operación, con la finalidad de obtener el punto óptimo de producción de carbón hidrotermal de nejayote, el cual se encontraría en el máximo rendimiento del producto. El modelo obtenido se presenta en la ecuación 2 (modificado) y 3 (real), y las estadísticas de ajuste ( $R^2 = 0.8809$  y  $R^2_{adj} = 0.8259$ ) indican que el modelo es adecuado para la optimización del proceso.

$$\text{Rendimiento} = 26.88 - 2.09 \times \text{Temperatura} + 3.65 \times \text{pH} - 2.62 \times \text{Temperatura} \times \text{pH} + 0.65 \times \text{Temperatura}^2 - 4.33 \times \text{pH}^2 - 9.07 \times \text{Temperatura}^2 \times \text{pH} \quad (2)$$

$$\text{Rendimiento} = 1082.86 - 9.50 \times \text{Temperatura} - 246.13 \times \text{pH} + 2.28 \times \text{Temperatura} \times \text{pH} + 0.02 \times \text{Temperatura}^2 - 1.08 \times \text{pH}^2 - 0.005 \times \text{Temperatura}^2 \times \text{pH} \quad (3)$$

Tabla 2. Análisis de varianza del rendimiento.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	$F_0$	Valor p
<b>Modelo</b>	713.48	6	16.02	<0.0001
A – Temperatura	59.53	1	8.02	0.0141
B – pH	75.53	1	10.18	0.0071
AB	54.80	1	7.38	0.0176
A <sup>2</sup>	6.12	1	0.83	0.3802
B <sup>2</sup>	272.82	1	36.76	<0.0001
A <sup>2</sup> B	272.79	1	36.76	<0.0001
<b>Residual</b>	96.47	13		
Falta de ajuste	89.47	8	7.98	
Error puro	7.00	5		
<b>Total</b>	809.95	19		

Con el modelo presentado en la ecuación 2 se representó gráficamente la respuesta (Figuras 2 y 3) en función de los factores que la afectan significativamente, manteniendo constante el tiempo en 12 h, ya que este factor no afecta significativamente a la respuesta, pero si tiene un efecto en el consumo energético del horno utilizado. Los valores más altos de rendimiento están marcados en colores cálidos mientras que los valores bajos están representados por tonalidades frías.

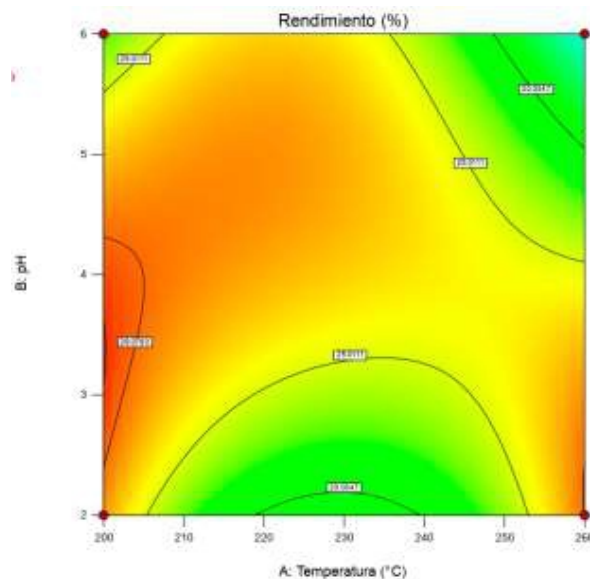


Figura 2. Gráfica de contorno del rendimiento de *hydrochar*. Tiempo de carbonización: 12 h.

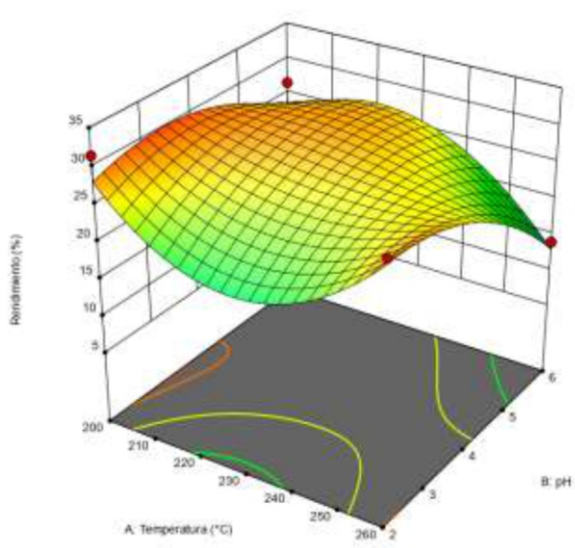


Figura 3. Superficie de respuesta del rendimiento de hydrochar. Tiempo de carbonización: 12 h.

Las regiones donde el rendimiento alcanza valores altos (mayores a 29 %) se observan en color rojo, y se encuentran en temperaturas bajas (menores a 210 °C y pH menor a 5). Esto coincide con lo reportado por otros investigadores tales como Kambo y Dutta [12], ya que a temperaturas altas se favorece la formación de las fases líquida y gaseosas por la liberación de material volátil, reacciones de descarboxilación y deshidratación y la descomposición secundaria del sólido. Además, a pH bajo los iones hidronio actúan como catalizador en las reacciones de deshidratación y degradación de la hemicelulosa y celulosa presentes en el nejayote. Por otra parte, los valores más bajos de rendimiento (menores a 25 %) están representados en tonalidades verdes, y se encuentran en los extremos del espacio estudiado, esto es, cuando el pH es menor a 3, o cuando la temperatura se encuentra en los extremos estudiados, es decir, a 200 y 260 °C a un pH superior a 4.

Es importante mencionar que, si bien es cierto que para fines de viabilidad económica del proyecto se busca obtener un rendimiento alto, esto también podría significar que el proceso de carbonización de la biomasa no se ha completado, por lo que el producto obtenido con alto rendimiento no es realmente un *hydrochar*. Esto se puede observar en las muestras 1, 2 y 9 (Tabla 1 y Figura 1) que presentan altos valores de rendimiento, pero una coloración café indicativa de que la muestra no se carbonizó completamente. Por el contrario, la muestra 11 tiene el rendimiento más bajo, pero tiene el color negro intenso característico del *hydrochar*.

Además de la coloración, otros autores han reportado una relación entre el rendimiento del *hydrochar* y el área superficial, característica importante para la aplicación de este material en la remediación ambiental. Por ejemplo, Guachi Cabrera [15] reporta rendimientos cercanos al 60 % para la carbonización hidrotermal del bagazo de caña, con un área superficial del *hydrochar* obtenido de 16.45 m<sup>2</sup>/g. Por el contrario, Dominguez Mendoza [16] reporta un rendimiento del 32 % al carbonizar bagazo de agave, pero obtiene un *hydrochar* con área superficial de 306 m<sup>2</sup>/g, similar incluso a algunos carbones activados producidos a partir de biomásas. Si bien el presente trabajo tuvo

como principal objetivo verificar la viabilidad de la producción de *hydrochar* a partir de nejayote, es recomendable tomar en cuenta como variable de respuesta no solamente el rendimiento, sino también alguna otra variable indicativa de la calidad del producto o incluso de la sustentabilidad de este, tal y como lo han hecho otros autores [6, 8, 17-19].

Finalmente, se realizó la optimización numérica de la respuesta utilizando el método de la superficie de respuesta con la función con condición de deseable. En los criterios de optimización se estableció que tanto la temperatura como el pH podían tomar cualquier valor dentro del rango estudiado, mientras que el tiempo debería minimizarse, ya que este factor no afecta significativamente a la respuesta, pero un valor bajo representa un menor gasto e impacto ambiental. La ponderación y la importancia de cada factor en el cálculo de las deseabilidades individuales fueron fijadas equitativamente [16]. También se estableció el criterio de que el rendimiento debería maximizarse dentro del rango estudiado, con la finalidad de estudiar la viabilidad económica del producto. La superficie de respuesta y la gráfica de contornos para la deseabilidad global se presentan en las figuras 4 y 5, respectivamente. Valores altos de deseabilidad (cerca de uno) están representados con tonalidades cálidas, mientras que los valores bajos (cerca de cero) se representaron con tonalidades frías. En ambas gráficas se puede observar que las condiciones experimentales que se acercan a la deseabilidad máxima (marcada en rojo) están a temperaturas bajas y pH entre 3 y 4. Caso contrario, los valores de deseabilidad más bajos (representados en verde) se encuentran a temperaturas superiores a 210 °C y pH en nivel bajo cuando la temperatura está en el punto medio, o alto cuando la temperatura está en nivel alto. También podemos observar en la Figura 4 que no existe un punto máximo, sino más bien una región de operabilidad donde se puede obtener un rendimiento alto del *hydrochar* (30 %), y dicha región se encuentra a temperatura de 200 °C, pH 3.3 y tiempo en el rango de 12 a 24 horas, con una deseabilidad de 0.919.

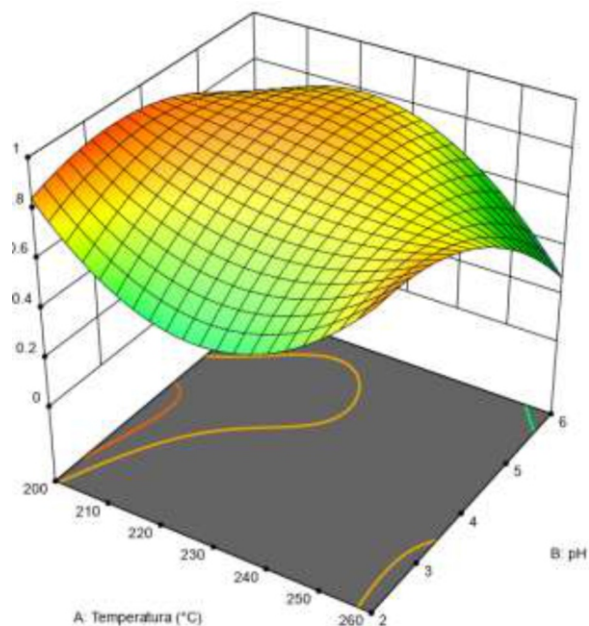


Figura 4. Superficie de respuesta de la deseabilidad global.

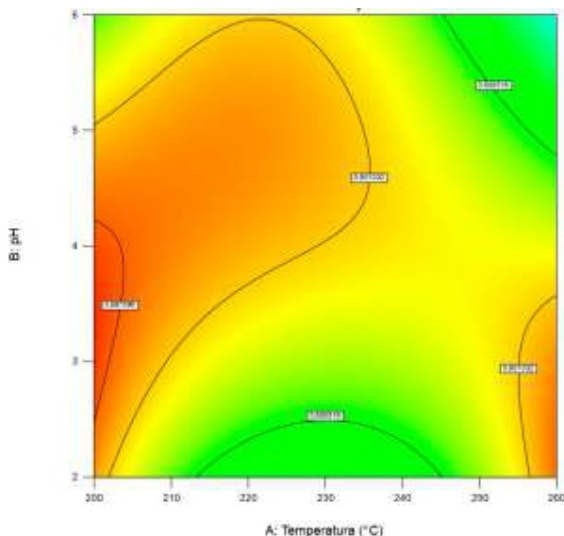


Figura 5. Gráfica de contorno de la deshabilitación global.

#### 4. Conclusiones

Aprovechar los residuos del proceso de nixtamalización nos ofrece diversas ventajas, en este caso, utilizando el método de carbonización hidrotermal se logró obtener un sólido carbonoso con rendimientos similares a los reportados por otros autores para la producción de *hydrochar* a partir de residuos lignocelulósicos. La aplicación del proceso de carbonización hidrotermal nos permitió aprovechar el nejayote como precursor para la obtención de un producto con valor agregado como lo es el *hydrochar* y a su vez nos permitió hacer más eficiente el proceso por la capacidad de los reactores hidrotermales de trabajar biomásas con altos contenidos de humedad, lo cual permitió evitar el secado de la muestra lo que conlleva impactos ambientales y económicos importantes. Aprovechar los residuos altamente contaminantes de procesos que son cotidianos ayuda a prevenir el daño ambiental y promueve los procesos sustentables.

#### 5. Agradecimientos

Yair Yosías Arriola Gil agradece al programa del XXIV verano de Investigación Científica y Tecnológica del Pacífico por las facilidades prestadas durante su estancia.

#### 6. Referencias

1. ¿Conoces el origen del maíz? <https://www.gob.mx/aserca/articulos/conoces-el-origen-del-maiz?idiom=es> (accesado el 11 de enero de 2022).
2. Planeación agrícola nacional 2017 – 2030. <https://www.gob.mx/agricultura/documentos/planeacion-agricola-nacional-2017-2030?state=published> (accesado el 11 de enero de 2022).
3. García, B.; Muñoz, H.; de Oliveira, O. (2018). *Hogares y Trabajadores En La Ciudad de México*; El Colegio de México, 1982; pp 170–173.
4. Valderrama-Bravo, C.; Domínguez-Pacheco, F.; Hernández-Aguilar,

- C.; Flores-Saldaña, N.; Villagran-Ortíz, P.; Pérez-Reyes, C.; Sánchez-Hernández, A.; Oaxaca-Luna, A. J. *Food Process. Preserv.* 2016, 41(1).
5. Paredes López, O.; Guevara Lara, F.; Bello Pérez, L. A. *Ciencias* 92, octubre-marzo, 60-70. [En línea].
6. Figueroa Ribón, E. del C. Revalorización del nejayote a partir del proceso de síntesis hidrotermal para la producción de carbón activado. Tesis de maestría, Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, Septiembre de 2021.
7. Salmerón-Alcocer, A.; Rodríguez-Mendoza, N.; Pineda-Santiago, V.; Cristiani-Urbina, E.; Juárez-Ramírez, C.; Ruiz-Ordaz, N.; Galíndez-Mayer, J. *Environ. Eng. Sci.* 2003, 2(5), 401–406.
8. Loya-González, D.; Loredo-Cancino, M.; Soto-Regalado, E.; Rivas-García, P.; Cerino-Córdova, F. de J.; García-Reyes, R. B.; Bustos-Martínez, D.; Estrada-Baltazar, A. J. *Clean. Prod.* 2019, 219, 316–325.
9. Reyes-Vidal, M. Y.; Diez, Á. A.; Martínez-Silva, A.; Asaff, A. *Estudios sociales.* 2012, 2, 203-216.
10. Manals-Cutiño, E. M.; Salas-Tort, D.; Penedo-Medina, D. C. M. *Tecnología química.* 2018, 38(1), 169-181.
11. Byrappa, K.; Yoshimura, M. *Handbook of Hydrothermal Technology*, 2da. ed.; Elsevier, 2013.
12. Kambo, H. S.; Dutta, A. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2015, 45, 359–378.
13. Cheng, F.; Li, X. *Catalysts.* 2018, 8(9), 346.
14. Escalante Rebolledo, A.; Pérez López, G.; Hidalgo Moreno, C.; López Collado, J.; Campo Alves, J.; Valtierra Pacheco, E.; Etchevers Barra, J. D. *Terra Latinoamericana.* 2016, 34, 367-382.
15. Guachi Cabrera, P. E. Obtención de carbón mediante carbonización hidrotermal utilizando bagazo de caña. Tesis de licenciatura, Universidad Central del Ecuador, Quito, Ecuador, 2019.
16. Domínguez Mendoza, J. Obtención de materiales carbonosos y furanos a partir de Bagazo de agave por carbonización hidrotermal. Tesis de maestría, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Chihuahua, Chih., Febrero de 2018.
17. Loredo-Cancino, M.; Soto-Regalado, E.; Cerino-Córdova, F. J.; García-Reyes, R. B.; García-León, A. M.; Garza-González, M. T. J. *Environ. Manage.* 2015, 125, 117-125.
18. Sepúlveda-Cervantes, C.V.; Soto-Regalado, E.; Rivas-García, P.; Loredo-Cancino, M.; Cerino-Córdova, F. J.; García-Reyes, R. B. *Waste Manag. Res.* 2018, 36(2), 121-130.
19. Kang, K.; Nanda, S.; Sun, G.; Qiu, L.; Gu, Y.; Zhang, T.; Zhu, M.; Sun, R. *Energy.* 2019, 186, 115795.