



EDUCACIÓN

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Orizaba

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

OPCIÓN I.- TESIS

TRABAJO PROFESIONAL

**“OBTENCIÓN Y APLICACIÓN DE HIDROCHAR DE
RESIDUOS CÍTRICOS Y RESIDUOS SÓLIDOS ORGÁNICOS
URBANOS COMO PRETRATAMIENTO PARA MEJORAR
EL POTENCIAL DE METANIZACIÓN EN
LA DIGESTIÓN ANAEROBIA”.**

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

PRESENTA:

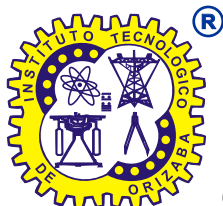
I.Q. Karen Arias Guevara

DIRECTOR DE TESIS:

M.I.Q. Norma Alejandra Vallejo Cantú

CODIRECTOR DE TESIS:

Dr. Alejandro Alvarado Lassman



ORIZABA, VERACRUZ, MÉXICO.

OCTUBRE 2022



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Orizaba
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Orizaba, Veracruz, **25/octubre/2022**
Dependencia: División de Estudios de
Posgrado e Investigación
Asunto: Autorización de Impresión
OPCION: I

C. KAREN ARIAS GUEVARA
Candidato(a) a Grado de Maestro en:
CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA
P R E S E N T E.-

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

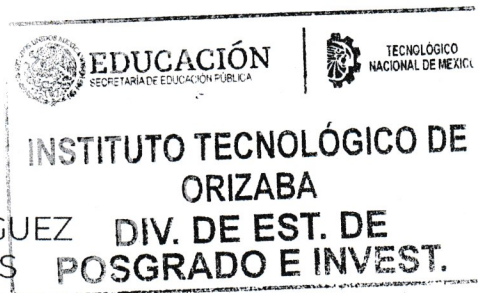
"Obtención y aplicación de hidrochar de residuos cítricos y residuos sólidos orgánicos urbanos como pretratamiento para mejorar el potencial de metanización en la digestión anaerobia".

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

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica®
CIENCIA - TÉCNICA - CULTURA®

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



OG-13-F06



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



2022 Flores
Año de
Magón
PRECURSOR DE LA REVOLUCIÓN MEXICANA



Instituto Tecnológico de Orizaba
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Orizaba, Veracruz, 09/septiembre/2022
Asunto: Revisión de trabajo escrito

C. MARIO LEONCIO ARRIJOA RODRÍGUEZ
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
P R E S E N T E.-

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

KAREN ARIAS GUEVARA

La cual lleva el título de:

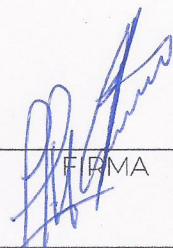
**OBTENCIÓN Y APLICACIÓN DE HIDROCHAR DE RESIDUOS CÍTRICOS Y RESIDUOS SÓLIDOS
ORGÁNICOS URBANOS COMO PRETRATAMIENTO PARA MEJORAR EL POTENCIAL DE
METANIZACIÓN EN LA DIGESTIÓN ANAEROBIA.**

Y concluyen que se acepta.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica®
CIENCIA - TÉCNICA - CULTURA®

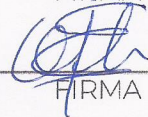
PRESIDENTE: MIQ. NORMA ALEJANDRA VALLEJO CANTÚ


FIRMA

SECRETARIO: DR. ALEJANDRO ALVARADO LASSMAN


FIRMA

VOCAL: DR. JUAN MANUEL MÉNDEZ CONTRERAS


FIRMA

VOCAL SUP.: DRA. OFELIA LANDETA ESCAMILLA


FIRMA

TA-09-18



Declaración de originalidad y cesión de derechos

Orizaba, Veracruz, el día 25 del mes de octubre del año 2022.

La que suscribe

C. Arias Guevara Karen

Declaro que esta tesis, que tiene una extensión de 96 cuartillas, ha sido escrita por mí y constituye el registro escrito del trabajo de la tesis titulada

“OBTENCIÓN Y APLICACIÓN DE HIDROCHAR DE RESIDUOS CÍTRICOS Y RESIDUOS SÓLIDOS ORGÁNICOS URBANOS COMO PRETRATAMIENTO PARA MEJORAR EL POTENCIAL DE METANIZACIÓN EN LA DIGESTIÓN ANAEROBIA” del programa: Maestría en ciencias en Ingeniería Química bajo la asesoría y dirección de la M.I.Q. Norma A. Vallejo Cantú y el Doctor Alejandro Alvarado Lassman y no ha sido sometida en ninguna otra institución previamente.

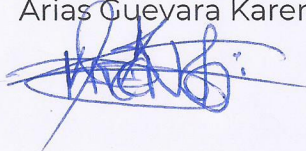
Todos los datos y las referencias a materiales ya publicados están debidamente identificados con su respectivo crédito e incluidos en las notas bibliográficas y en las citas que se destacan como tal y, en los casos que así lo requieran, cuento con las debidas autorizaciones de quienes poseen los derechos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

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

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

Nombre y firma

Arias Guevara Karen



AGRADECIMIENTOS

Me gustaría expresar mi agradecimiento primeramente a Dios por su infinita bondad, amor y por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante todos estos años.

A mi madre Columba por su apoyo incondicional, sus consejos, su amor, por haberme infundido el valor de responsabilidad, gratitud, empatía y porque siempre será mi ejemplo a seguir.

A mi Padre y mis hermanos gracias por sus consejos, ser los pilares fundamentales en mi vida y porque siempre me motivan a seguir adelante.

Por último, quiero agradecer a todos mis compañeros de laboratorio y amigos Alfredo Hernández, Alexa Salgado, Adriana Juárez, Francisco Orduña, Eleuterio Sánchez, y Zaira Delgado por apoyarme aun cuando mis ánimos decaían que siempre estuvieron ahí para darme palabras de apoyo y gracias por permitirme trabajar con ustedes me siento orgullosa de tener amigos así, que Dios las bendiga siempre y permita que alcancen todos sus metas.

Muchas gracias a todos.

RECONOCIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a mi asesora M.I.Q. Norma A. Vallejo Cantú y a mi co asesor el Dr. Alejandro Alvarado Lassman por haberme aceptado a ser parte de este grupo de trabajo quien con sus conocimientos, paciencia y apoyo me guiaron a través de cada una de las etapas de este proyecto para alcanzar los resultados que buscaban.

De igual manera quiero agradecer a mi comité de tesis, al Dr. Juan Manuel Méndez Contreras y a la Dra. Ofelia Landeta Escamilla por compartir sus conocimientos y sugerencias, las cuales enriquecieron este trabajo de investigación.

También quiero agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por brindarme la beca y herramientas que fueron necesarios para llevar a cabo el proceso de investigación.

- Obtención y caracterización de hidrochar a partir de residuos cítricos y residuos sólidos orgánicos urbanos. Encuentro nacional de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química (AMIDIQ) Puerto Vallarta Jalisco. 23-26 de agosto de 2022.
- Hidrocarbonización de RC y RSOU como pretratamiento para la generación de biocombustibles mediante digestión anaerobia Coloquio de Investigación Multidisciplinario (CIM). Instituto Tecnológico de Orizaba, 17-21 de octubre 2022.

RESUMEN

“Obtención y aplicación de hidrochar de residuos cítricos y residuos sólidos orgánicos urbanos como pretratamiento para mejorar el potencial de metanización en la digestión anaerobia”

Elaborado por: I.Q. Karen Arias Guevara

Dirigida por: M.I.Q. Norma A. Vallejo Cantú

Dr. Alejandro Alvarado Lassman

En esta investigación se estudió la obtención de hidrochar a partir de RSOU (residuos sólidos orgánicos urbanos) y RC (residuos cítricos) para ser empleados en la digestión anaerobia, ambos residuos son generados en grandes cantidades en todo el país, siendo un punto importante de contaminación para el medio ambiente, por lo tanto se buscó hacer uso de ellos como material valioso, mediante un pretratamiento como la CHT aplicando dos temperaturas 180 y 200 °C y con diferentes tiempos de retención de 1, 2 y 3 horas, los hidrochar obtenidos de RSOU a 180 °C dieron valores de 13 %ST, 91 %SV y 80 %Humedad, y los hidrochar de los RC 16 %ST, 71 %SV y 83 %Humedad, también se realizaron estudios de espectroscopia infrarroja, análisis elemental, SEM y UV-vis para conocer su estructura y composición. Posteriormente los hidrochar obtenidos se sometieron a pruebas de metanización en reactores batch para verificar si existe una mejora en la producción de biogás con respecto a los residuos son pretratamiento.

Se seleccionó la temperatura de 180 °C para realizar las cinéticas de metanización y se realizaron análisis fisicoquímicos para hacer las relaciones 1:2 de inóculo- sustrato posteriormente se realizaron las cinéticas durante 20 días a 30-35 °C con agitación diaria por 1min., se extrajo muestra cada tercer día para realizar análisis fisicoquímicos y también se extrajo biogás para analizar su composición mediante cromatografía de gases en la cual se pudo apreciar la presencia de metano y dióxido de carbono en diferentes concentraciones y de acuerdo a los análisis de DQO se obtuvo una

remoción mayor al 95% con las cinéticas de hidrochar-bioaceite de RSOU y 90% con cinéticas de hidrochar-bioaceite de RC, de acuerdo con la producción de biogás las mejores cinéticas fueron las que tenían las condiciones de 180 °C con 2 h de tiempo de retención tanto las de RSOU como la de RC.

ABSTRACT

In this work of research, the hydrochar obtained from UOSW (Urban Organic Solid Wastes) and CR (Citric Wastes) were the cases of study and will be used in an anaerobic digestion process, both wastes are generated in large quantities along the country, becoming a very important source of contamination for the environment in consequence was search to use them as valuable material, through a pretreatment such as Hydro Thermic Carbonization HTC applying two temperatures 180 and 200 °C at different retention times of 1, 2 and 3 h, the hydrochar obtained from UOSW at 180 °C gave values of 13 % TS, 91 % VS and 80 % Humidity, and the hydrochar from CW results were 16 % TS, 71 % VS and 83 % Humidity, in addition an infrared spectroscopy, elemental analysis, SEM and UV-vis studies were carried out to determine their structure and composition.

An of 180 °C was selected to perform the methanization kinetics and physicochemical analytics were carried out to make 1:2 ratios of inoculum-substrate, thereafter the kinetics were performed for 20 days at 30-35 °C with daily agitation during 1 min. A sample was extracted every third day for physicochemical analysis and biogas was also extracted to analyze its composition by gas chromatography in which the presence of methane and carbon dioxide in different concentrations could be appreciated and, according to the Chemical Oxygen Demand COD analysis, a removal greater than 95% was obtained with the UOSW hydrochar -bio oil kinetics and 90% with CW hydrochar-bio oil kinetics, according to biogas production, the best kinetics were those with conditions of 180 °C with 2 h of retention time for both, the UOSW and CW kinetics.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABLAS.....	vi
NOMENCLATURA	viii
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	2
CAPÍTULO 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	4
1.1. Residuos cítricos.....	4
1.1.1 Industria citrícola	5
1.2. Residuos sólidos urbanos (RSU).....	7
1.2.1 Residuos sólidos orgánicos urbanos (RSOU).....	8
1.3. Procesos de pretratamiento de los RSOU	9
1.4. Métodos para la conversión de la biomasa en energía.....	11
1.4.1 Grupos lignocelulósicos.....	14
1.5. Carbonización Hidrotérmica	16
1.6. Digestión Anaerobia.....	25
1.6.1 Metanogénesis	29
1.6.2 Potencial bioquímico de metanización	31
CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	35
2.1. Obtención de los residuos cítricos y residuos sólidos orgánicos urbanos	36
2.2. Reducción de tamaño y separación de fase líquido-sólido	36
2.3. Caracterización de la fracción sólida.....	37

2.3.1 Determinación de ST y SV	38
2.3.2 Determinación de pH.....	39
2.4. Carbonización Hidrotérmica	39
2.4.1 Diseño bifactorial	40
2.5. Caracterización del Hidrochar	40
2.5.1 Determinación de sólidos totales y sólidos volátiles	40
2.5.2 Determinación de humedad	41
2.5.3 Determinación de cenizas	41
2.6. Caracterización de Bioaceite	42
2.7. Caracterización de inóculo-sustrato	42
2.8. Potencial bioquímico de metanización	43
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	46
3.1. Obtención y caracterización de RC y RSOU	46
3.2. Reducción de tamaño y separación de fase sólido-líquido	46
3.2.1 Determinación de ST y SV	48
3.3. Carbonización Hidrotérmica	49
3.4. Caracterización fisicoquímica de Hidrochar	51
3.4. Caracterización fisicoquímica del Bioaceite	59
3.5. Caracterización de inóculo-sustrato	62
3.6. Medición del potencial bioquímico de metanización	63
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	82

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Estructura de los cítricos.....	6
Figura 1.2 Producción de RSU en México (SEDESOL, 2018)	8
Figura 1.3 Mercado Emiliano Zapata	9
Figura 1.4 Métodos de conversión de biomasa	12
Figura 1.5 Fuentes de energía.....	13
Figura 1.6 Biomasa Lignocelulósica (Vasco et al., 2016).....	15
Figura 1.7 Grupos Lignocelulósicos.....	15
Figura 1.8 Proceso de Carbonización Hidrotérmica (Ahmed Khan et al., 2018).....	17
Figura 1.9 Diagrama de fases P-T del agua (Cengel et al., 2012)	19
Figura 1.10 Análisis elemental de biomasa (Dong, 2018)	23
Figura 1.11 Diagrama de hidrochar de vaina de chícharo (Dong, 2018)	24
Figura 1.12 Micrografía de hidrochar (Córdoba, 2021)	24
Figura 1.13 Micrografía de hidrochar (Wilk, 2020).....	25
Figura 1.14 Digestión Anaerobia (Villamil, 2019).....	30
Figura 2.1 Metodología	35
Figura 2.2 Obtención de residuos	36
Figura 2.3 Reducción de Tamaño y Centrifugado de los residuos.....	37
Figura 2.4 Reactor para CHT	39
Figura 2.5 Determinación de ST y SV del hidrochar	40
Figura 2.6 Biorreactor Anaerobio	43
Figura 2.7 Cromatógrafo de gases	44
Figura 2.8 Cinéticas de metanización de RSOU	44
Figura 3.1 Recolección de RSOU	46

Figura 3.2 Reducción de tamaño de los residuos	47
Figura 3.3 Proceso de centrifugación	47
Figura 3.4 Hidrochar de RC	49
Figura 3.5 Hidrochar de RSOU	50
Figura 3.6 Rendimiento del Hidrochar a 180°C	50
Figura 3.7 Filtración del hidrochar-bioaceite	51
Figura 3.8 Hidrochar de RSOU a 180 °C a diferentes tiempos de residencia	52
Figura 3.9 Hidrochar de RC a 180 °C a diferentes tiempos de residencia.....	54
Figura 3.10 Hidrochar a 200 °C de RC	54
Figura 3.11 IR de Hidrochar de RSOU a 200 °C	56
Figura 3.12 SEM de Hidrochar de RC a 180 °C	57
Figura 3.13 SEM de Hidrochar de RC a 200 °C	57
Figura 3.14 UV-vis de Hidrochar de RSOU a 200 °C	58
Figura 3.15 Hidrochar de RSOU a 200 °C	59
Figura 3.16 Hidrochar de RSOU a 220 °C	61
Figura 3.17 Cinéticas de metanización	63
Figura 3.18 Hidrochar de RSOU a 220 °C	64
Figura 3.19 Producción de Biogás Hidrochar-Bioaceite	67
Figura 3.20 Producción de Biogás Residuo-Inóculo.....	67
Figura 3.21 Producción acumulada de biogás.....	68
Figura 3.22 Producción acumulada de biogás.....	68
Figura 3.23 Producción acumulada de CH ₄	69
Figura 3.24 Composición inicial del Biogás de hidrochar-bioaceite de RSOU.....	70

Figura 3.25 Composición final del Biogás de hidrochar-bioaceite de RSOU	71
Figura 3.26 Remoción de DQO.....	72
Figura 3.27 Producción de biogás hidrochar-bioaceite de RC	75
Figura 3.28 Producción de biogás de RC-Inóculo	75
Figura 3.29 Producción acumulada de biogás hidrochar-bioaceite de RC	76
Figura 3.30 Producción acumulada de biogás RC-Inóculo	76
Figura 3.31 Producción acumulada de CH ₄ hidrochar-bioaceite de RC	77
Figura 3.32 Composición inicial del Biogás de hidrochar-bioaceite de RC.....	78
Figura 3.33 Composición final del Biogás de hidrochar-bioaceite de RC	78
Figura 3.34 Remoción de DQO.....	79

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1 Composición química de la cáscara de residuos cítricos.....	5
Tabla 1.2 Comparación de Procesos Termoquímicos.....	21
Tabla 1.3 Límite de inhibidores	28
Tabla 2.1. Parámetros Fisicoquímicos.....	37
Tabla 2.2 Diseño bifactorial.....	40
Tabla 2.3 Parámetros fisicoquímicos para inóculo	42
Tabla 3.1 Caracterización y comparación de RSOU y RC	48
Tabla 3.2 Caracterización de hidrochar de RSOU.....	52
Tabla 3.3 Caracterización de hidrochar de RSOU.....	53
Tabla 3.4 Comparación de Resultados de caracterización de hidrochar	55
Tabla 3.5 Resultados de caracterización de hidrochar seco a 200 °C	55
Tabla 3.6 Análisis elemental de los productos.....	58
Tabla 3.7 Balance de materia del hidrochar a 180 °C	59
Tabla 3.8 Balance de materia del hidrochar a 200 °C	60
Tabla 3.9 Caracterización fisicoquímica del Bioaceite de RSOU	60
Tabla 3.10 Caracterización fisicoquímica del Bioaceite de RC	61
Tabla 3.11 Resultados de caracterización del inóculo	62
Tabla 3.12 Resultados de caracterización de los sustratos	62
Tabla 3.13 Caracterización fisicoquímica de las cinéticas de metanización de hidrochar y bioaceite de RSOU.....	65
Tabla 3.14 Caracterización fisicoquímica de las cinéticas de metanización de RSOU-inóculo	66

Tabla 3.15 Caracterización fisicoquímica de las cinéticas de metanización de hidrochar-bioaceite de RC	73
Tabla 3.16 Caracterización fisicoquímica de las cinéticas de metanización de RC-inóculo	74

NOMENCLATURA

DA	Digestión Anaerobia
DQO	Demanda Química de Oxígeno
FAO	Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura
CHT	Carbonización Hidrotérmica
IDEA	Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía
PBM	Potencial Bioquímico de Metanización
RC	Residuos Cítricos
RSOU	Residuos Sólidos Orgánicos Urbanos
RSU	Residuos Sólidos Urbanos
SEMARNAT	Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales
RSFV	Residuos Sólidos de Frutas y Verduras

INTRODUCCIÓN

El uso de las energías renovables forma parte de la estrategia energética del país con una participación creciente, de las cuales este trabajo de investigación se centra en la biomasa residual siendo una de las más flexibles. Este trabajo de investigación se enfoca en el aprovechamiento de los residuos sólidos de la industria citrícola y residuos sólidos orgánicos urbanos ya que estos residuos se generan diariamente en grandes cantidades y que terminan en vertederos contaminando al suelo y a la atmósfera es por eso la importancia de utilizar la CHT para la obtención de hidrochar.

La carbonización hidrotérmica representa una alternativa respetuosa con el medio ambiente, que transforma la biomasa con alto contenido de humedad operando en un rango de temperaturas de 180 a 250 °C; de este proceso se obtuvieron tres productos, uno en fase gaseosa que está constituido por CO₂ y H₂, el segundo en fase sólida denominado hidrochar con una estructura formada por carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno y el tercer producto en fase líquida es conocido como bioaceite que está compuesto por ácido láctico, ácido fórmico y azúcares sin embargo, también contiene inhibidores como fenoles, furfural y furanos.

La Digestión Anaerobia (DA) es un proceso en el cual se transforma la materia orgánica en un biocombustible por medio de microorganismos sin embargo puede presentar algunas ineficiencias en la etapa de metanización por consiguiente se deben cuidar la estabilidad de los factores para poder obtener un valor alto del potencial bioquímico de metanización el cual indica el porcentaje de producción de biogás y que al mismo tiempo va a depender de la biomasa que se suministre por ejemplo si se trata de una biomasa lignocelulósica necesita un pretratamiento para evitar que el tiempo de retención sea muy largo ya que los materiales lignocelulósicos son difíciles de desintegrar en este caso la metodología propuesta es el pretratamiento carbonización hidrotérmica, para ser aplicado como mejorador de la digestión anaerobia también puede ser usado como remediador de suelos.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Aprovechar los residuos cítricos y los residuos sólidos orgánicos urbanos en la producción de biogás, a través de un pretratamiento termoquímico y bioquímico.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar cada uno de los residuos (RC y RSOU)
- Realizar el pretratamiento de los residuos (RC y RSOU), mediante carbonización hidrotérmica aplicando diferentes temperaturas y tiempos de reacción.
- Caracterizar el hidrochar obtenido de cada residuo.
- Realizar cinéticas de metanización a cada hidrochar.

CAPÍTULO 1

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

CAPÍTULO 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1. Residuos cítricos

Los cítricos son productos de alto consumo ya que favorecen a una dieta saludable y contribuyen a la salud humana, su consumo es como fruta fresca, en postres, comidas o elaboración de jugos, en el procesamiento de estos últimos se aprovecha aproximadamente el 30 % del fruto, ya que en Veracruz se destinan 40,000 ton/año de cítricos para la fabricación de jugos dando como residuo cáscaras, semillas y membranas capilares (Solleiro *et al.*, 2019), de éstos sólo se aprovecha una parte que sirve como alimento para ganado lo que permite áreas de oportunidad para su aprovechamiento, el residuo con mayor oportunidad es la cáscara porque está constituida por pectina (que sirve para conservar otros frutos), azúcares, aceites esenciales, vitamina A, B, C, pigmentos y grupos orgánicos.

Los residuos cítricos en su estructura contienen agua en un 75 al 85 % p/p en promedio, monosacáridos y disacáridos como la glucosa, fructosa y sacarosa del 6 al 8 % p/p en promedio, polisacáridos como pectina, celulosa, y hemicelulosa del 1.5 al 3 % p/p en promedio, al tener estos componentes los vuelve un residuo difícil de degradar de manera natural por consecuencia es necesario emplear un pretratamiento termoquímico (Rosas-Mendoza *et al.*, 2018).

Existe poco interés en los residuos cítricos para ser aplicados como fertilizantes, en la producción de carbón vegetal, producción de aceites y obtención de pectina por lo tanto se busca caracterizar estos residuos para su aprovechamiento. Por ejemplo, en la siguiente Tabla 1.1 se muestra los compuestos químicos de los residuos cítricos (Muñoz-Valeriano, 2021).

Los residuos cítricos al no ser aprovechados son destinados a vertederos en donde se mezclan con basura orgánica e inorgánica y se convierten en contaminantes del medio ambiente por la producción de CO₂, gases de efecto invernadero, proliferación de

hongos, insectos, bacterias y lixiviados los cuales afectan a cuerpos de agua cercano a los vertederos o a los mantos acuíferos (Obispo, 2017).

Tabla 1.1 Composición química de la cáscara de residuos cítricos

Componente	Cantidad
Azúcares solubles	22.9 g
Celulosa	22 g
Hemicelulosa	11.09 g
Lignina	2.19 g
Pectina	25 g
Proteína	6.07 g
Ceniza	3.73 g
D-Limoneno	3.78

1.1.1 Industria citrícola

La industrialización y comercialización de cítricos es una de las actividades agrícolas más importantes a nivel mundial, siendo México el cuarto lugar como productor y los estados con mayor producción son Veracruz, San Luis Potosí, Michoacán y Tamaulipas. En el año 2018 se generaron 7,870,889 toneladas de cítricos de las cuales 40 mil toneladas se destinaron a la fabricación de jugos de toronja (5 %), naranja (37.4 %), limón (54.7 %) y mandarina (3 %). La demanda de la producción citrícola genera un impacto positivo en la economía del país (Solleiro et al, 2019).

Para Veracruz la citricultura es importantes tanto social como económicamente ya que cuenta con más de 80 empacadoras en todo el estado, destacando a escala nacional en producción de naranja con 2 millones 487 mil toneladas anuales produciendo también 284 mil toneladas de toronja y 717,014 toneladas de limón, uno de los problemas que presenta esta actividad es la presencia de plagas y enfermedades, entre los que destaca el Huanglongbing (HLB) o “dragón amarillo”. Actualmente se

busca la prevención y contención de estas enfermedades para poder mantener la producción de naranja y de otros cítricos en el estado (SEDER, 2018).

Naranja (*Citrus sinensis*)

Pertenece a la familia de las rutáceas, el árbol presenta tallos espinosos, hojas coriáceas, elípticas y flores blancas con pétalos, en cuanto al fruto como se muestra en la Figura 1.1, su estructura está formada por gajos con pulpa de color anaranjado (endocarpio) también posee semillas y estas células están cubiertas por epicarpio coriáceo (cáscara) de color anaranjado cuenta con glándulas llenas de aceites esenciales, en su interior presenta color blanco (mesocarpio) y se utiliza con frecuencia como fruta fresca, jugos y para hacer postres y ensaladas (SAGARPA, 2016; Moncayo, 2018).

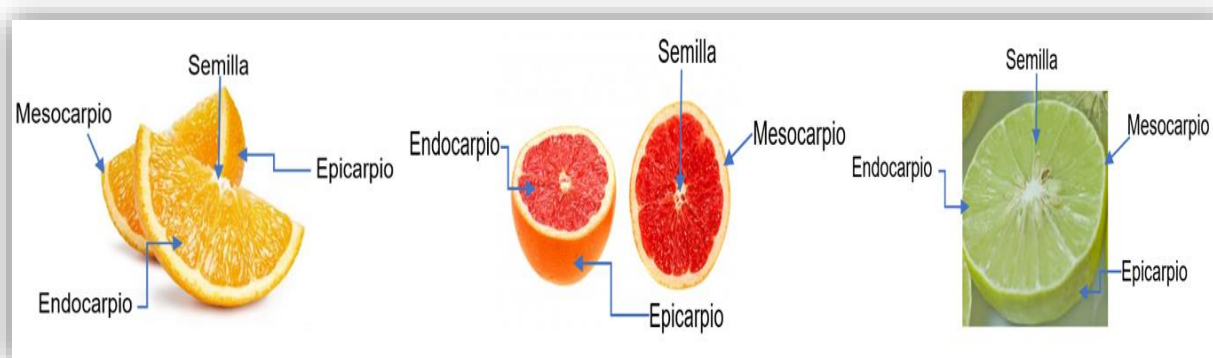


Figura 1.1 Estructura de los cítricos (SAGARPA, 2016)

Toronja (*Citrus paradisi*)

El árbol de pomelo pertenece a la familia de las rutáceas con copa redondeada, el ramaje es poco denso y las ramas tienen espinas y son flexible por su parte el fruto como se muestra en la Figura 1.1, presenta color amarillento en el mesocarpio coriáceo cuyo grosor puede llegar a ser de 1 cm que envuelve los gajos de color rosado con sabor dulce-ácido cuando llega a la madurez, en el interior presenta semillas, el mesocarpio es de color blanco esponjoso con aroma y con sabor amargo al igual que

la membrana con frecuencia se utiliza en jugos naturales, concentrados y como fruta fresca (SAGARPA, 2016).

Limón agrio o mexicano (*Citrus aurantifolia*)

El limonero es un pequeño árbol con ramas delgadas con espinas, hojas redondas de color verde y presenta flores blancas pequeñas, el fruto como se muestra en la Figura 1.1, presenta una cáscara fina y lisa con un grosor de 1.5 a 3 mm de color verde hasta amarillo cuando llega a la madurez, también presenta semillas y la pulpa es muy ácida, es empleado en recetas, elaboración de jaleas, dulces, salsas, bebidas, aceites esenciales, fermentos y jugos (SAGARPA., 2016; Vargas., 2018).

Para la extracción de aceites esenciales de los cítricos se realiza por medio de prensado en frío dejando como residuo la cáscara.

De acuerdo con la secretaria de agricultura y desarrollo rural los cítricos son importantes en la alimentación gracias a que “son alimentos ricos en vitamina C, favorecen la correcta función cognitiva del cerebro, producen antioxidantes que mejoran la piel, reducen colesterol, tienen un gran poder antibacterial y antiviral, los jugos ayudan a sanar heridas de la piel, entre otros beneficios” (SEDER, 2019).

1.2. Residuos sólidos urbanos (RSU)

Los residuos sólidos urbanos son generados por actividades del ámbito doméstico, comercial e industrial, teniendo como resultado desechos de envases, empaques y embalajes, los cuales se clasifican de acuerdo con el material del que están elaborados como se muestra en la Figura 1.2, esto con el objetivo de ser reutilizados o reciclados, para el manejo y disposición de estos residuos está fundamentado en el artículo 10 de la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de Residuos (LGPGIR), el cual dicta que “los municipios tienen a su cargo las funciones de manejo integral de residuos sólidos urbanos, que consisten en la recolección, traslado, tratamiento, y su disposición final”.

Como referencia se tiene que, en el país, en el año 2020 se tuvo una generación estimada en 120,128 ton/d de residuos sólido-urbanos. Asimismo, a nivel nacional se estiman 38,351 ton/d de residuos que son aprovechables mediante el reciclaje y 26,779 ton/d de otros residuos que posiblemente no sean aprovechables (SEMARNAT, 2020).

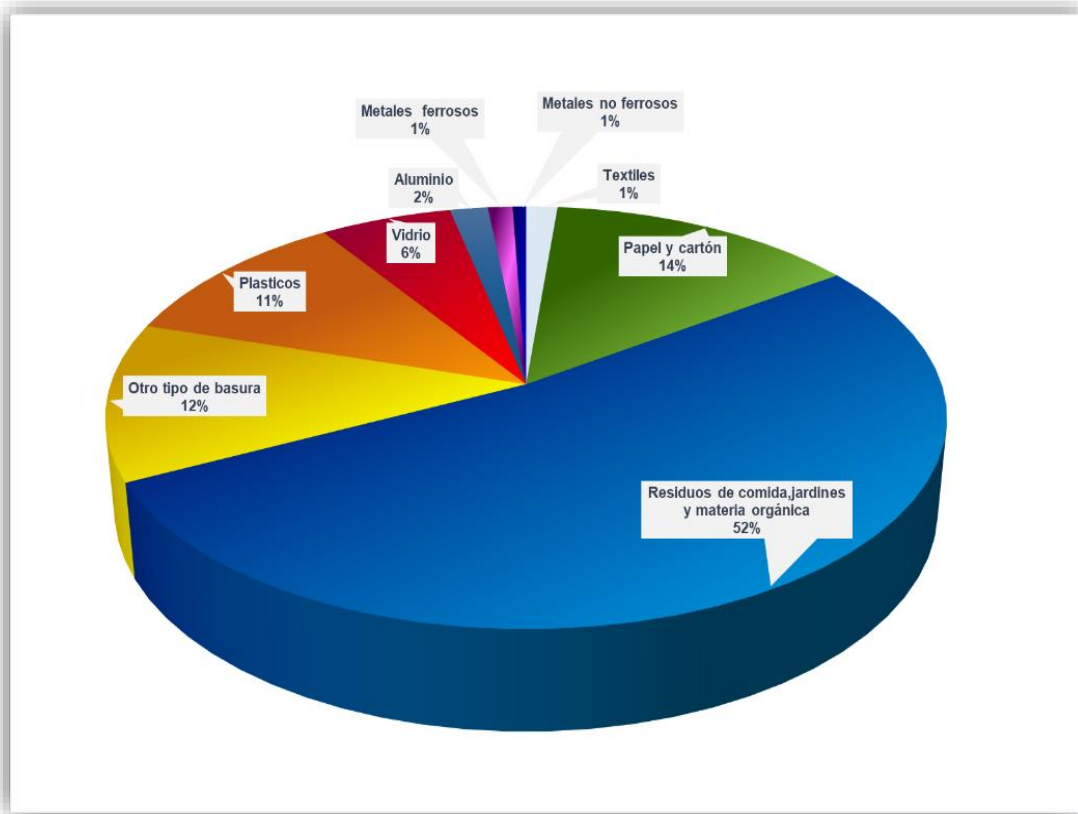


Figura 1.2 Producción de RSU en México (SEDESOL, 2018)

1.2.1 Residuos sólidos orgánicos urbanos (RSOU)

Los residuos orgánicos de acuerdo con la SEDESOL son compuestos o derivados de materia viva, las cuales se descomponen y pueden volver a la tierra (biodegradables), dentro de esta categoría los residuos más representativos son las hojas, flores, ramas,

restos de verduras, hortalizas y frutas. Cuando se descomponen son fuente de contaminación del aire, suelo y agua, llegando a producir agentes infecciosos y plagas.

En todo el país se generan 56,427 ton/d de residuos orgánicos que pueden ser tratados mediante compostaje o digestión (SEMARNAT, 2020). Mientras que en la ciudad de Orizaba la coordinación de limpia pública y ecología (2021) reporta que se generan 3000 toneladas al mes de residuos orgánicos de la cuales el 11 % es generado de los tres mercados de la ciudad que son Cerritos, Melchor Ocampo y Emiliano Zapata la locación de este último se muestra en la Figura 1.3.



Figura 1.3 Mercado Emiliano Zapata

1.3. Procesos de pretratamiento de los RSOU

La gestión de los residuos sólidos orgánicos es fundamental ya que estos se generan en grandes cantidades en todo el país, siendo la mayor preocupación el destino final de estos, en consecuencia, se ha buscado que su aprovechamiento sea sostenible

con el fin de reducir la actividad extractiva y las agresiones ambientales relacionadas con la generación de estos residuos.

Existen diversos procesos para hacer el aprovechamiento de estos recursos, pero para alcanzar la eficiencia en estos es necesario aplicar pretratamientos que faciliten la degradación ya que algunos RSOU (sustratos) pueden generar tiempos de retención hidráulica muy largos, bajo índice de remoción y en algunas ocasiones inestabilidad en la digestión anaerobia. Algunos de los pretratamientos son:

Físicos: dentro de los cuales se encuentran los pretratamientos mecánicos los cuales están enfocados en la reducción y separación de tamaño que puede ser por densidad o por medio de campos electromagnéticos, otro pretratamiento es por ultrasonido el cual tiene un fuerte impacto en los sustratos incrementando la demanda química de oxígeno y con ello se aumenta la biodegradabilidad.

Térmicos: facilitan la hidrólisis solubilizando los sustratos, en el transcurso del proceso térmico disminuye el volumen del digestor y mejora la producción de biogás, también reduce la capa de residuos del secado anterior y así reducir sólidos en el efluente e incrementa los sólidos en los afluentes.

Químicos: Abarcan la hidrólisis alcalina, oxidación húmeda (tratamientos donde se emplea agua, aire u oxígeno), también incluye tratamientos con ozono, sin embargo, la hidrólisis alcalina es la más importante ya que aumenta la solubilidad de la demanda química de oxígeno y la producción de biogás, algunos agentes alcalinos como NaOH, $Mg(OH)_2$ y $Ca(OH)_2$. cuando se utiliza NaOH en residuos celulósicos ayuda al rompimiento de la lignina incrementando el área de contacto de la celulosa y también disminuye la cristalinidad, en general incrementan la fracción de Nitrógeno en la relación C/N durante la digestión anaerobia lo que la hace estable durante todo el proceso.

Biológicos: su principal objetivo es acondicionar los sustratos para realizar la degradación enzimática que va a depender directamente del tipo de sustrato ya que se deben de elegir los microorganismos correctos para la degradación. Estos

pretratamientos necesitan complementarse con algún pretratamiento de los que ya se mencionaron para fortalecer el ataque enzimático.

Combinados: Buscan mejorar la digestión anaerobia impidiendo la formación de inhibidores en la hidrólisis enzimática y los microorganismos, también se busca disminuir la demanda de energía, reducir los costos del fraccionamiento de los sustratos; reducir los costos de los materiales de construcción para el empleo de pretratamientos en el biorreactor, producción de menos residuos y disminuir o anular el uso de químicos contaminantes al medio ambiente y con alto valor económico.

Cuando se presentan dificultades en los pretratamientos es conveniente utilizar métodos combinados con el fin de obtener una biomasa con valor agregado.

1.4. Métodos para la conversión de la biomasa en energía

La biomasa es considerada como toda la porción biodegradable de residuos de diversos orígenes y que es susceptible de aprovechamiento energético (Appa, 2021), la materia orgánica tiene diversos orígenes y propiedades por ejemplo forestal, poda de jardines, residuos agroindustriales, cítricos, residuos de origen animal o humano, la biomasa sufre una transformación bajo diferentes métodos para la obtención de bioenergía.

Cuando se habla de bioenergía se busca el acercamiento a una economía circular a través de pretratamientos para que la biomasa se pueda transformar en materiales útiles con valor agregado y posiblemente portadores de energía (Ischia y Fiori, 2020).

La biomasa se clasifica en biomasa natural que es la que proporciona la naturaleza sin la participación humana, otro tipo de biomasa es residual que se obtiene como subproducto de un proceso o actividad humana como por ejemplo los RSOU, RSU y RC. Esta biomasa es la que se encuentra en mayor proporción en el medio ambiente sin valor agregado y contaminando ahí la importancia de aprovechar esta biomasa

utilizándola en un proceso para generar un producto versátil, Por último, la biomasa producida es el cultivo a gran escala de una especie en específico para su aprovechamiento energético como por ejemplo el sorgo, caña de azúcar y cynara entre otros (Endesa, 2021).

Los métodos para la conversión de la biomasa en energía dependen del estado físico y estructura de esta, se muestran en la Figura 1.4 los métodos más utilizados que se emplean para tratar algunos tipos de biomasa que son difíciles de degradar como es el caso de los RC y RSOU que presentan una estructura formada por grupos lignocelulósicos, a continuación, se describen los métodos mencionados (Endesa, 2021).

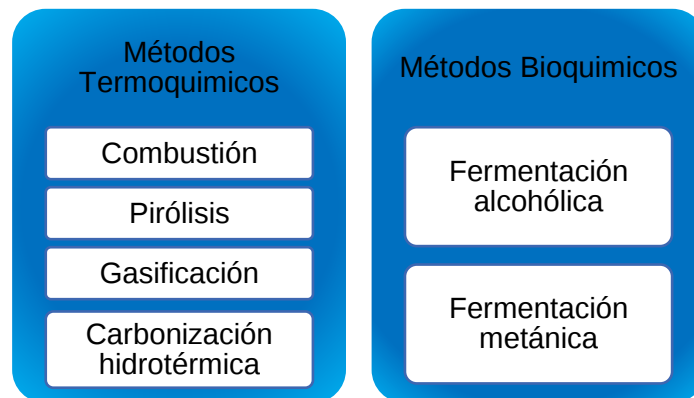


Figura 1.4 Métodos de conversión de biomasa (Endesa, 2021)

- **Combustión:** Es cuando se quema la biomasa en presencia de aire en rango de temperatura de 600 a 1300 °C, este es el método más utilizado ya que con los gases calientes se produce calor y electricidad.
- **Pirólisis:** En este caso para la transformación de la biomasa se emplea una temperatura de 500 °C en condiciones anóxicas, obteniendo como productos una fase líquida (hidrocarbonatos) y una fase sólida carbonosa (biochar).
- **Gasificación:** La combustión se realiza en un rango de temperatura de 700 a 1500 °C, produciendo monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂),

hidrógeno (H_2) y metano (CH_4), si se realiza en presencia de aire al producto se le conoce como gasógeno o gas pobre, si se emplea oxígeno se obtiene un gas de síntesis que se puede transformar en metanol o gasolina.

- Carbonización Hidrotérmica: es un proceso fisicoquímico con un rango de temperatura de 180 - 250 °C en presencia de agua.
- Fermentación Alcohólica: Consiste en la fermentación de hidratos de carbono produciendo etanol el cual es utilizado en la industria o producción de biodiesel.
- Fermentación Metánica: Se lleva a cabo por digestión anaerobia de la biomasa para la producción de biogás.

Por su flexibilidad, la biomasa puede ser utilizada en la obtención de distintas fuentes de energía como se observa en la Figura 1.5.

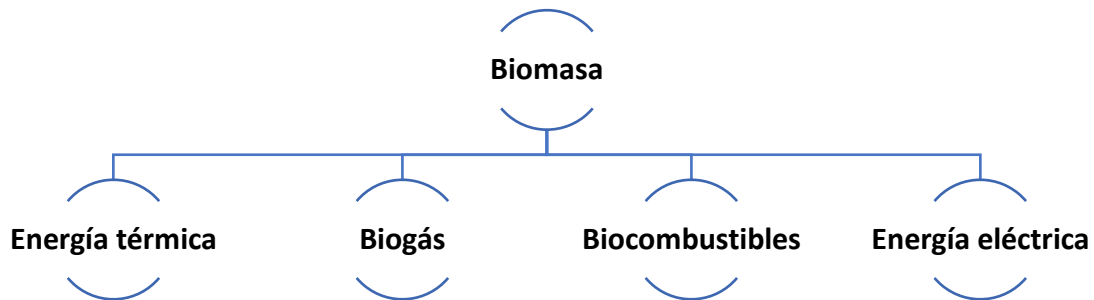


Figura 1.5 Fuentes de energía

Los residuos agroindustriales son una biomasa potencial para la obtención de biocombustibles, por ejemplo, la producción de bioetanol se lleva a cabo en cuatro etapas, primero se realiza un pretratamiento mecánico, químico biológico, el segundo es una hidrólisis enzimática, tercera es detoxificación fisicoquímica y la cuarta es fermentación de hexosas y pentosas.

Por otra parte, cuando se obtiene biogás es a partir de descomposición bacteriana en condiciones anaerobias, este gas está compuesto por metano en proporciones de 50-60 %, dióxido de carbono trazas de hidrógeno y nitrógeno, cuando se obtiene este gas

a partir de residuos agroindustriales se puede emplear en estufas, calentadores, producción de energía eléctrica o térmica, para alcanzar niveles altos de producción de biogás algunas veces es necesario mezclar con otro tipo de residuo.

Aparte de los biocombustibles mencionados se pueden obtener combustible para avión o bio aditivos provenientes de biomasa lignocelulósica (Vargas y Pérez, 2018).

1.4.1 Grupos lignocelulósicos

La biomasa procedente de plantas, frutos o madera presenta grupos lignocelulósicos que tiene en su formación compuestos polisacáridos como celulosa y hemicelulosa, además de la lignina que es un polímero aromático como se observa en la Figura 1.6, la unión de estos grupos presentan resistencia a procesos de degradación enzimática lo que se vuelve un reto para la obtención de bioenergía o biomateriales, la resistencia a ser degradados se podría explicar cómo una oposición a la desestabilización de la celulosa haciendo necesaria la implementación de pretratamientos, las ventajas de estos grupos son que se encuentran en abundancia, en su transformación no afectan al medio ambiente y son renovables (Zoghلامي y Paës, 2019).

Todos los grupos lignocelulósicos tienen en su estructura a la celulosa que es un compuesto orgánico polisacárido formado por glucosa (D-glucosa) ordenada en forma lineal unidas por enlaces glucosídicos β -1.4, la cual puede formar puentes de hidrógeno con otros compuestos proporcionándole una estructura flexible y fuerte al mismo tiempo. Este polímero se puede encontrar también en forma no cristalina y sus propiedades dependen de la polimerización y de su procedencia, este parámetro puede variar de 50 unidades (algodón) a 1,500 unidades. por su parte la Hemicelulosa es un polisacárido que engloba diferentes familias como arabino-xilanos, glucanos galactanos y xilanos, su grado de polimerización no excede las 200 unidades y su función principal es la de unir y envolver a la celulosa y a la lignina dándoles rigidez, y por último se tiene la lignina que es una macromolécula poli fenólica en su estructura tiene compuestos fenólicos y aromáticos también tiene cadenas cortas con uniones de esteres y C-C por lo tanto presenta una fuerte resistencia a cualquier tipo de

degradación desde química hasta microbiana, funcionando como una barrera insoluble (Vasco *et al.*, 2016).

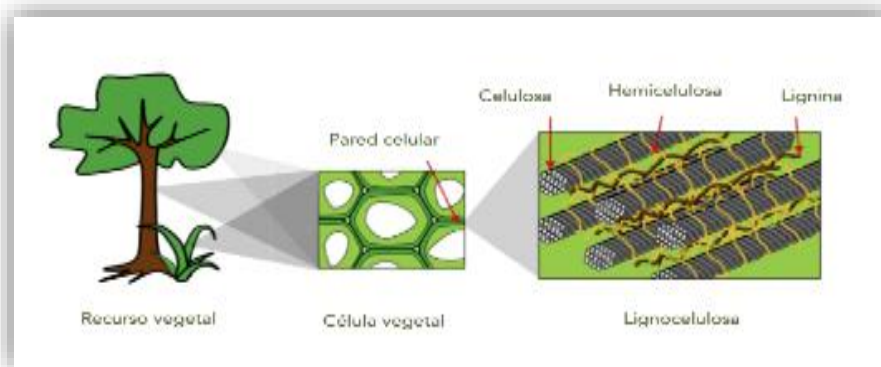


Figura 1.6 Biomasa Lignocelulósica (Vasco *et al.*, 2016)

Para la eliminación de estos compuestos se puede emplear la hidrólisis pero no es muy recomendada porque emplean ácidos fuertes como HCl y H₂SO₄ por lo tanto es necesario controlar los monosacáridos de glucosa de lo contrario se estarían formando furfural e hidroximetilfurfural para evitar que esto suceda se debe realizar una hidrólisis ácida y alcalina en la cual se debe controlar la humedad de la reacción, una vez eliminado este enlace de la celulosa -hemicelulosa se puede acceder a la lignina para exponerla a una hidrólisis enzimática o química y así poder ser degradada como se observar es una reacción inestable y produce residuos tóxicos (Obispo *et al.*, 2017).

En la Figura 1.7 se muestran las estructuras de los componentes de la biomasa lignocelulósica.

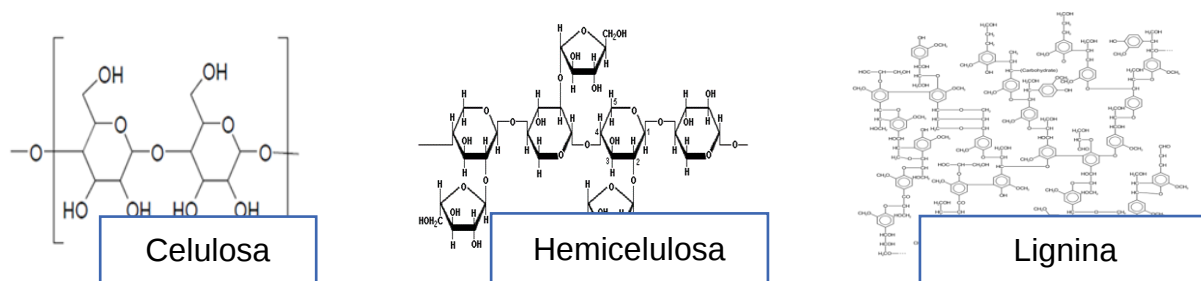


Figura 1.7 Grupos Lignocelulósicos (Obispo *et al.*, 2017)

1.5. Carbonización Hidrotérmica

La carbonización hidrotérmica (CHT) es un proceso termoquímico con un rango de temperatura de 180 a 250 °C en presencia de agua con un aumento de presión que puede llegar a 25 bares (Basso *et al.*, 2018), que transforma la biomasa pura o residual con un alto contenido de humedad, produciendo tres productos, uno en fase sólida llamado hidrochar, un subproducto en fase líquida rico en furfural y por último una fase gaseosa (CO₂) (Rubia *et al.*, 2018).

Durante el proceso CHT pueden suceder variaciones de temperatura que disminuyen la producción de hidrochar favoreciendo la producción de CO₂, (Basso *et al.*, 2018).

Es importante la relación residuo/ agua que se utiliza para el proceso de CHT ya que la transferencia de calor es mayor si hay un volumen superior de agua en comparación con el del residuo, el aumento de la transferencia de calor afecta al contenido de carbono presente en el hidrochar (Minarete y Dutta, 2016).

La CHT es un proceso que consta de cuatro etapas fundamentales que son:

- Hidrólisis, donde se lleva a cabo la descomposición de la celulosa en un rango de temperatura de 100 a 175 °C para formar glucosa mediante una isomerización, por su parte la hemicelulosa se hidroliza a 180 °C y presenta una favorable degradación de glucosa en condiciones ácidas sin embargo para hidrolizar la lignina es necesario alcanzar una temperatura de 200 °C porque tiene en su estructura numerosos enlaces de éter, al separarse las moléculas de éter con moléculas de éster y agua forman compuestos oligo-sacáridos y fragmentos de lignina que permanecen presentes hasta la siguiente etapa.
- Deshidratación, incluye procesos físicos y químicos, la deshidratación física es la eliminación de agua presente en la biomasa y la deshidratación química bajo carbonización de la biomasa reduce los enlaces de H/C y O/C.
- Polimerización, sucede cuando los compuestos insaturados que polimerizan son formados mediante la eliminación de grupos carboxilo y grupos hidroxilo

formando al mismo tiempo CO_2 y fragmentos insaturados de biomacromoléculas.

- Aromatización, con condiciones hidrotérmicas la hemicelulosa puede formar estructuras aromáticas que son un componente fundamental del hidrochar obtenido y estos anillos aromáticos también se encuentran en la estructura del carbón natural dando una similitud entre ellos (Fang *et al.*, 2017; Muñoz-Valeriano, 2021).

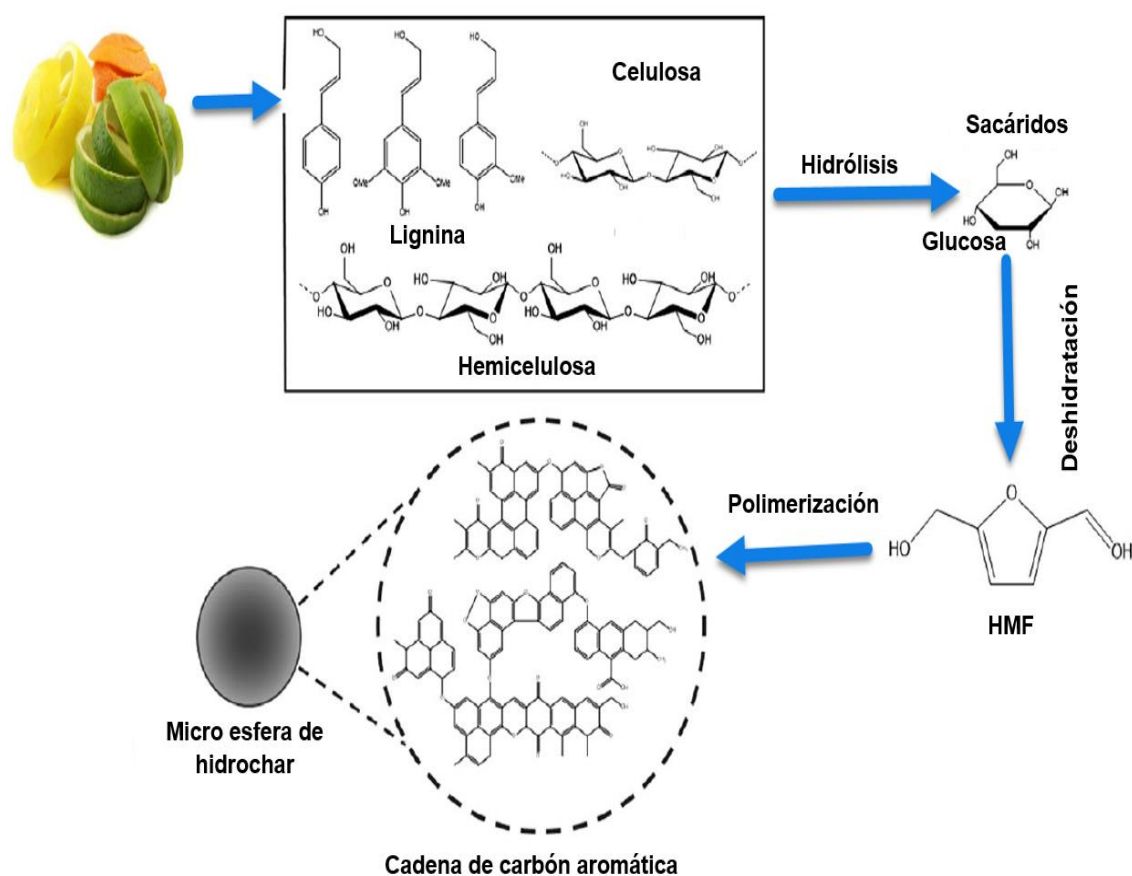


Figura 1.8 Proceso de Carbonización Hidrotérmica (Ahmed Khan *et al.*, 2018)

El proceso de CHT se observa en la Figura 1.8, en el cual influyen los siguientes parámetros

➤ Temperatura

La temperatura ha demostrado ser el parámetro con mayor influencia sobre el producto obtenido y en el número de compuestos que se pueden hidrolizar ya que la temperatura dirige el proceso a velocidades de reacción más altas (Nizamuddin *et al.*, 2017).

➤ Tiempo de residencia

Del tiempo de residencia no se tiene un valor exacto, este puede variar de 1 a 72 h. Existen experimentos con tiempos de 1 h que dan un incremento importante en el poder calorífico del hidrochar obtenido (Nizamuddin *et al.*, 2017).

➤ Presión

Debe de existir un equilibrio entre la presión y temperatura para que siempre se mantenga la fase líquida, por ejemplo, a 100 °C el agua evaporada conducirá a la condensación de vapor de agua llegando a un equilibrio, cuando se aumenta el rango de temperatura de 180 a 220 °C la presión de vapor de agua es presión de vapor saturado entonces la presión varía de 9 a 22 bares, en la siguiente imagen se muestra el diagrama de fases Temperatura-Presión del agua Figura 1.9 (Nizamuddin *et al.*, 2017 ; Parmar y Ross, 2019).

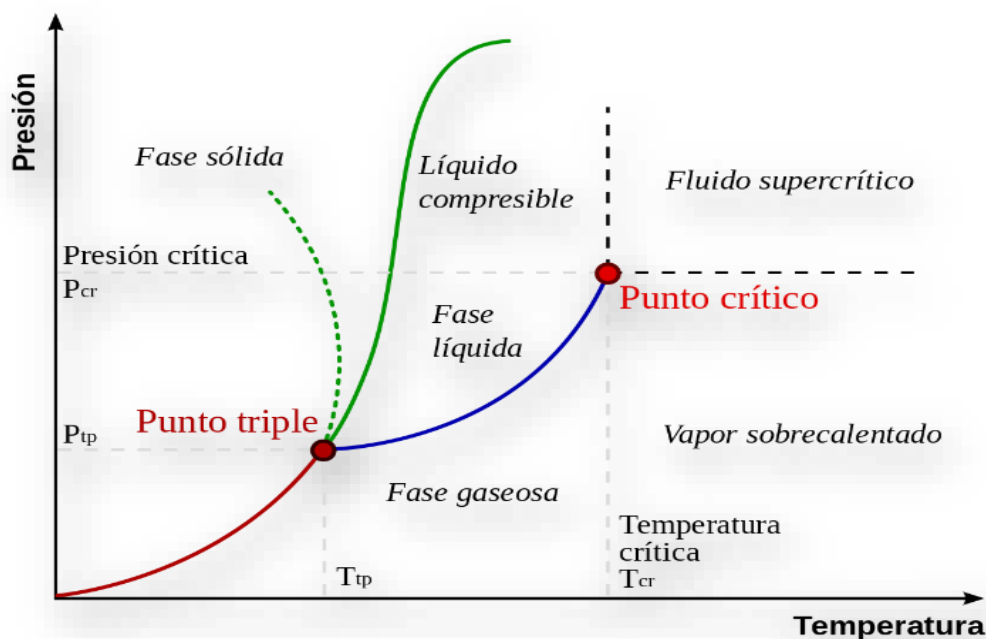


Figura 1.9 Diagrama de fases P-T del agua (Cengel et al., 2012)

➤ pH

La acidez de la biomasa afecta la cinética de la reacción ya que si se trabaja con biomasa con pH ácido aumenta la velocidad de la CHT y el rendimiento y proporción del carbono del hidrochar en cambio cuando se tiene una biomasa neutra tiene un efecto inhibitor en la CHT (Nizamuddin *et al.*, 2017).

➤ Carga sólida

Es la correlación de la biomasa y agua que se emplea en la CHT, se ha demostrado que, si se aumenta la carga sólida y se disminuye el tiempo de residencia, se aumenta la concentración de monómeros haciendo más rápida la polimerización, pero si a esa carga sólida se le agrega suficiente agua se obtendrá mayor cantidad de Hidrochar (Nizamuddin *et al.*, 2017).

Después de la CHT se obtienen 3 tipos de productos en fase sólida, líquida y gaseosa.

Producto sólido. Se obtiene un producto sólido llamado CHT-carbón o hidrochar, el tamaño y el color dependerán de la biomasa utilizada y normalmente se tiene que filtrar el hidrochar para separar las fases sólido-líquido, su estructura es similar a la del carbón convencional. El hidrochar es de forma esférica, de color negro y el tamaño de las partículas dependen de la carbonización y de la biomasa, gracias a sus propiedades puede ser aplicable en la remediación de suelos y como biocombustible (Lucian y Fiori, 2017).

El hidrochar obtenido es una alternativa a fuentes de energía ya conocidas como coque de petróleo, brea y Carbón que contaminan con emisiones de gases efecto invernadero y fomentan la explotación de recursos naturales como la minería, por otra parte, el hidrochar presenta beneficios ya que al ser obtenido de biomasa recalcitrante tiene mayor contenido de carbono de un 59-87 % lo que provoca una mayor capacidad calorífica, los parámetros que ayudan a aumentar el contenido de carbono son tiempos de retención más largos y el aumento en la cantidad de agua ya que es un factor importante porque interviene como reactivo y catalizador en la primera etapa de la CHT acelerando la carbonización de la biomasa (Ahmed Khan *et al.*, 2018 ; Patel *et al.*, 2021).

El contenido general del hidrochar es del 60 % de carbono y sus otras características dependen de la biomasa que se utiliza por ejemplo la porosidad potencializa la retención de nutrientes, agua y también por el carbono presente en el hidrochar es empleado en la remediación de suelos por otra parte también es utilizado como un bioenergético ya que presenta un valor importante de poder calorífico. La composición química del hidrochar se ve afectada por la composición de la biomasa, pero el fósforo es el único que permanece durante todo el proceso y está presente en las cenizas. Otra propiedad del hidrochar es la capacidad de intercambio catiónico que es la capacidad de intercambiar los iones positivos por otros cationes o iones de hidrógeno presentes en la tierra, el rango de esta variable es de 5 a 40 cmol / kg (Muñoz-Valeriano, 2021). Es debido a características estructurales del hidrochar que tiene un campo estudio muy amplio.

En la Tabla 1.2 se realiza la comparación de las diferentes técnicas para obtención de un hidrochar. La CHT presenta ventajas en comparación con las otras ya que necesita menor energía de activación, la presión es autógena y el tiempo de retención es variable (Villamil, 2019).

Tabla 1.2 Comparación de Procesos Termoquímicos

Método térmico	Condiciones de reacción		Rendimiento másico		
	Temperatura(°C)	Tiempo	Carbón	Líquido	Gas
Pirólisis	300 - 650	5 min - 24 h	25 - 35	20 - 30	25 – 35
Gasificación	600 - 900	10 - 20s	<10	<5	>85
CHT	180 - 300	5 min - 24 h	45 - 70	5 - 25	5 – 25

Producto líquido. El agua resultante del proceso después de la filtración tiene compuestos como furfural, hidroximetil furfural, ácido láctico, ácido fórmico y minerales de la biomasa (Schlegel *et al.*, 2018).

Producto gaseoso. El gas que se obtiene durante la CHT es CO₂ en concentraciones del 70 al 90 % esto debido a la descarboxilación del proceso y también presenta otros gases en menor cantidad como CO, CH₄ e H₂ (Muñoz-Valeriano *et al.*, 2021).

La producción de CO₂ sucede cuando se trabajan temperaturas altas y tiempos de residencia largos otro factor que influye en el rendimiento de gas es el equilibrio de la presión del medio que va en aumento y la presión del vapor de agua que permanece constante (Basso *et al.*, 2018).

La CHT es un proceso conveniente para tratar diferentes biomásas en específico con grupos lignocelulósicos en su estructura algunos de estos residuos provienen de algún tipo de madera y también en presencia de humedad por ejemplo cuando el residuo es aserrín de bambú para este residuo se le aplico ácido nítrico y ácido sulfúrico para

facilitar la CHT , dando como resultado un hidrochar con excelentes propiedades absorbentes de contaminantes orgánicos de aguas residuales, se evaluó absorbiendo Congo rojo (9.51 mg/g) y 2-naftol (mg/g) en soluciones acuosas 0.1 mg/mL respectivamente, la adsorción para ambos es un proceso espontaneo sugiriendo que el hidrochar es un excelente absorbente, (Li *et al.*, 2018), otro campo de aplicación muy importante es la digestión anaerobia por lo que se busca el acoplamiento de la misma con residuos recalcitrantes a la biodegradación acuerdo con (Pecchi y Baratieri, 2019), realizaron la DA con la interacción de residuos agrícolas, forestales, de cría, algas y lodos municipales con el carbón obtenido de un pretratamiento para este estudio se incluyeron gasificación, pirolisis y CHT.

El objetivo principal del proceso de CHT es la producción de hidrocarburo con buenas características como combustible, los valores que se reportan son de 15 a 35 MJkg⁻¹ estos valores van a depender de la biomasa de donde provenga por lo tanto se requiere más información sobre los combustibles a partir de CHT (Missaoui *et al.*, 2017).

Con respecto a los otros pretratamientos mostraron mayor dificultad al obtener el carbón por ejemplo el digestato de la Gasificación, su limitante principal es la temperatura esta debe permanecer por debajo de los 800 ° C por el riesgo de que las cenizas se derritan también, limita el poder calorífico del gas de síntesis a 5.3 MJ N⁻³ y la eficiencia al 70 %. Además, la fase de secado debe tenerse en cuenta para el digestato, haciendo este proceso aún más desafiante, aunque no se obtuvieron los resultados esperados este trabajo es punto de partida para futuros estudios (Antero *et al.*, 2019).

Un punto importante de la CHT es el estudio de la estructura del hidrochar obtenido ya que la estructura depende del tipo y calidad de la biomasa puede ser desde biomasa contaminada con metales que dependiendo de la concentración de estos contaminantes ayudan a la formación del hidrochar hasta biomasa natural que normalmente está formada por carbono, nitrógeno, oxígeno e hidrógeno. Los tres últimos dependen de la biomasa de procedencia por ejemplo en la Figura 1.10 se

observan los componentes de una biomasa de vaina de chícharo, sin embargo, este trabajo se enfoca en una biomasa lignocelulósica sin contaminantes para conocer los componentes y la estructura del hidrochar se utilizan la espectroscopia infrarroja y en algunas ocasiones microscopia electrónica de barrido de acuerdo con los autores Dong *et al.*, (2018) se identificó la estructura y características físicas del hidrochar obtenido a partir de la vaina de chícharo utilizando espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier y espectroscopia de fotoelectrones, el hidrochar presentó variaciones en el contenido de carbono al aumentar las condiciones de reacción también aumento el carbono pero disminuyo el contenido de oxígeno ,esto se debe al proceso de deshidratación y descarboxilación, por otra parte también presentan modificaciones del contenido de hidrógeno y los grupos funcionales, al aumentar la severidad de las condiciones se va acercando a un tipo de carbón conocido como bituminoso como se muestra en la Figura 1.11.

Es importante indicar que la estructura y propiedades del hidrochar son afectados por la variación de los parámetros de operación, este trabajo de investigación está enfocado en comprobar la existencia de grupos oxigenados en la superficie del hidrochar lo cual será aplicado en la digestión anaerobia

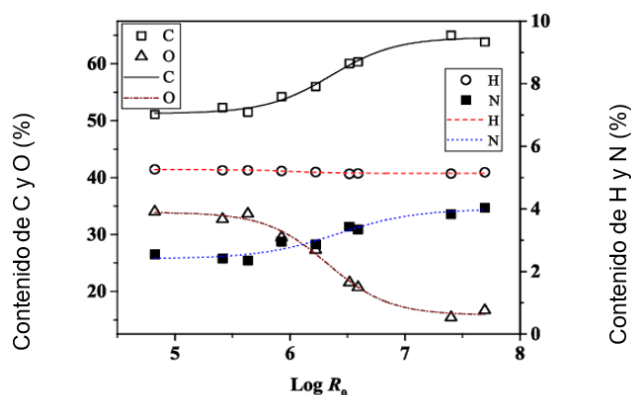


Figura 1.10 Análisis elemental de biomasa (Dong, 2018)

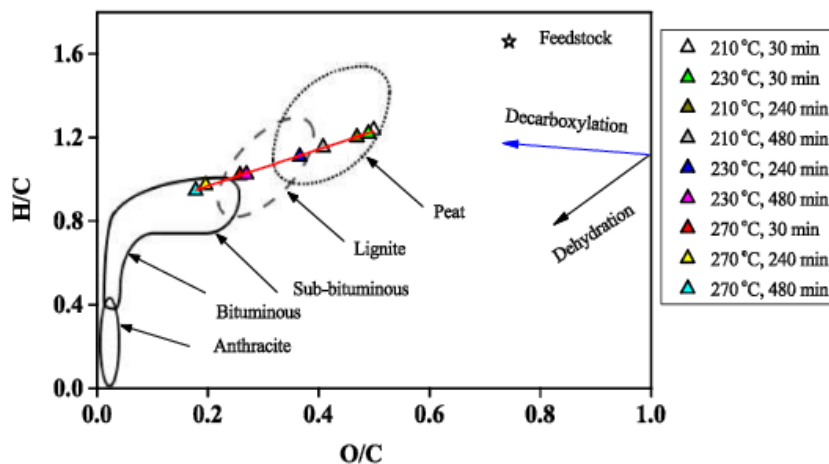


Figura 1.11 Diagrama de hidrochar de vaina de chícharo (Dong, 2018)

La microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) nos brinda información acerca de la naturaleza y estructura de la muestra este estudio se basa en hacer incidir un haz de electrones en la superficie de la muestra sólida para crear una imagen con las características de la misma, de acuerdo con el autor Córdoba, (2021) en la Figura 1.12 se puede observar la presencia de esferas de carbono. Este trabajo de investigación se está empleado como biomasa el residuo de la industria alimentaria para ser expuesto a la CHT y aplicar el producto como un adsorbente de CO_2

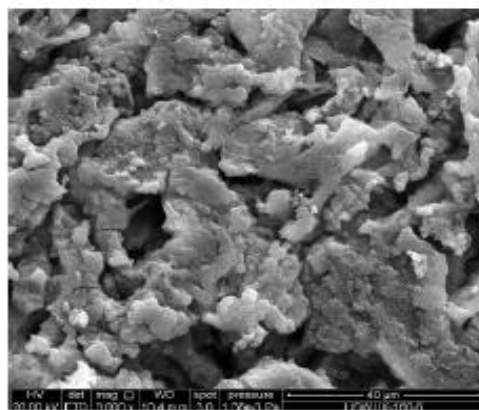


Figura 1.12 Micrografía de hidrochar (Córdoba, 2021)

Para algunos trabajos de investigación la porosidad del hidrochar es importante y mediante este análisis se puede conocer esta propiedad, sin embargo, también va depender de los agentes poro génicos que se utilizan durante el proceso. Uno de los agentes más importantes es el potasio ya que se transforma en diferentes fuentes de potasio que se terminan transformando en potasio metálico que favorece a la porosidad, por otra parte, el autor Wilk *et al.*, (2021) demuestra que, si el tiempo de reacción es mayor, la estructura del hidrochar cambia ya que los agujeros que se forman se vuelven más irregulares y longitudinales esto pasa cuando se libera el gas de la CHT.

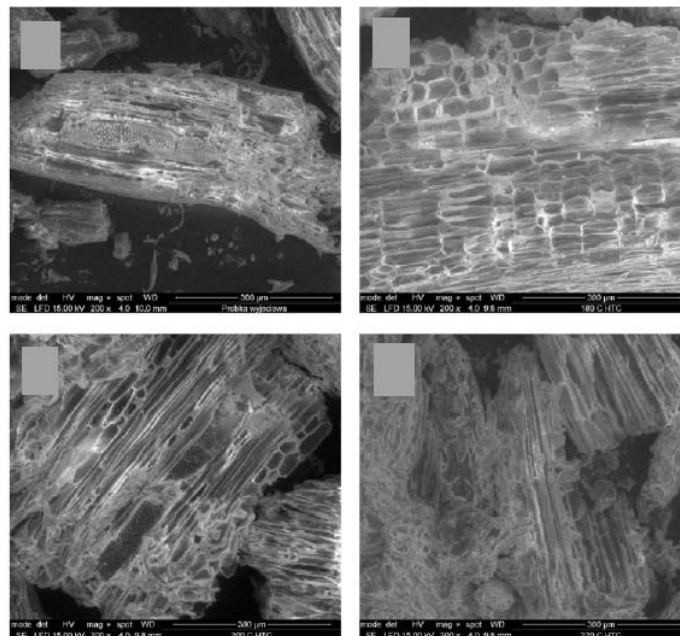


Figura 1.13 Micrografía de hidrochar (Wilk, 2020)

1.6. Digestión Anaerobia

La Digestión Anaerobia (DA) es la descomposición de material orgánico bajo condiciones anóxicas por diferentes grupo de microorganismos, un grupo es productor de ácidos y el otro es productor de metano, estos grupos tiene diferentes tasas de

crecimiento, sensibilidad a las condiciones de operación y también son diferentes fisiológicamente, los organismos metanogénicos son capaces de utilizar el H_2 mientras que otros organismos utilizan el acetato para la producción de metano por lo tanto el proceso requiere de estabilidad en las condiciones de temperatura, pH, presión y la tasa de carga orgánica que afecta directamente a los microorganismos durante el proceso de digestión anaerobia, Un factor de suma importancia durante todo el proceso de la DA es la presencia de ácidos graso volátiles, pero en particular durante la etapa de metanogénesis si se presentan en concentraciones mayores a 60 mg/L esto provoca una desestabilización del proceso y por lo tanto disminuyen la producción de biogás.

Para la realización de la digestión anaerobia se aplican diferentes pretratamientos:

Mecánico: Se desintegran o se muelen partículas sólidas de los sustratos liberando así los compuestos celulares y aumentando el área de superficie y así aumentar el contacto entre el sustrato y la bacteria anaerobia.

Químico: Se lleva a cabo empleando ácidos fuertes alcalinos u oxidantes, para la digestión anaerobia se necesita un aumento de la alcalinidad.

Térmico: Se utiliza un rango de temperatura de 50 a 250 °C donde se eliminan patógenos, mejora el rendimiento de deshidratación, reduce la viscosidad del digestato y mejora la digestión anaerobia principalmente los lodos y sustratos lignocelulósicos.

Biológico: se incluyen métodos anaerobios, aerobios (composta y micro aireación) y adición de enzimas al sistema, por ejemplo, peptidasa, carbohidrolasa y lipasa, este método es muy ocupado en la industria de lodos, celulosa y papel (Paul y Dutta, 2018).

Durante la DA puede surgir alguna inhibición producida por la composición de la biomasa las más comunes son:

Inhibición amoniacal: Cuando se encuentra materia nitrogenada en la biomasa se produce amonio (NH_4) y amonio libre (NH_3) este último es un fuerte inhibidor y ayuda

a la producción de nitrógeno amoniacal libre que varía con respecto al pH de la biomasa por lo tanto afecta a la degradación de la glucosa, sin embargo, para que esto no suceda se debe reducir el pH de la biomasa los valores adecuados son por abajo de 7.

Inhibición por sulfato

Si se encuentra con valores altos de azufre en el sustrato las bacterias reductoras de sulfatos no pueden degradarlo completamente y por lo tanto las bacterias metanogénicas no pueden producir biogás, pero para controlar la producción de sulfatos es importante mantener el pH de 6 – 6.5 del sustrato para que los valores sean menores y pueden ser digeridos (Paul y Dutta, 2018).

Inhibición por metales

Cuando hay presencia de metales como potasio, sodio, magnesio, aluminio y calcio afecta directamente a la DA durante la descomposición de la biomasa o cuando existen cambio de pH los metales pueden eliminar al sustrato y sus cationes causando toxicidad en la DA, esto se torna más complicado cuando la biomasa tiene en su estructura metales pesados ya que estos interrumpen las reacciones enzimáticas impidiendo la generación de biogás.

Inhibición del contenido orgánico

La digestión anaerobia se puede inhibir en presencia de algunos compuestos orgánicos como el ácido nítrico (HNO_3) con una concentración de 0.5 - 1 % y a altas temperaturas produce hidroximetil furfural (HMF) y furfural sin embargo si se trabaja en concentraciones por arriba de 2 % de HNO_3 las concentraciones de HMF y furfural disminuyen y se pueden descomponer en ácido fórmico y ácido levulínico que son menos agresivos pero aún siguen provocando inhibición, para evitar este comportamiento se puede modificar el pH del biomasa con la ayuda de NaOH lo que causará la eliminación del HNO_3 produciendo NO_3 y de esta manera se podrá producir

biogás. Se han sugerido límites de metales presentes en la biomasa que provocan la inhibición, se mencionan en la Tabla 1.3 (Paul y Dutta, 2018).

Tabla 1.3 Límite de inhibidores

Elemento	Moderadamente Inhibidor	Fuertemente Inhibidor
Calcio	1500-4500	8000
Nitrógeno amoniacal	1500-3000	3000
Sodio	3500-5500	8000
Magnesio	1000-1500	3000
Potasio	2500-4500	12000
Azufre	200	200
Zinc	-	1.0 soluble
Cobre	-	50-60 total
Níquel	-	30 total
Cromo	-	180-420 total
Cromo VI	-	200-250 total

Como ya se mencionó la DA requiere de vigilancia y estabilidad durante todo el proceso, en la Figura 1.14 se muestran las cuatro etapas de la DA en las cuales alguna variabilidad puede dañar la calidad del producto es por eso que se debe poner especial atención en la transición de la etapa de acidogénesis a metanogénesis. A continuación, se describen las etapas de la DA.

Hidrólisis

Es la primera etapa donde las moléculas complejas son hidrólizadas por enzimas llamadas hidrolasas que por medio de reacciones oxido-reducción se producen compuestos olosacáridos, azúcares, alcoholes y aminoácidos. Esta etapa está sujeta a la temperatura, el tiempo de retención del proceso, la composición de la biomasa, el volumen de la partícula, pH y de la concentración de NH_4 (Reyes-Aguilera, 2017).

Acidogénesis

Las bacterias acidogénicas fermentan a los compuestos solubles de la etapa anterior en ácido grasos de cadena corta, dióxido de carbono e hidrógeno (Villamil, 2019).

Acetogénesis

Las bacterias acetogénicas transforman los ácidos grasos en ácido acético sin embargo hay algunos compuestos que necesitan oxidarse más como es el caso de butirato, propionato y etanol (Reyes-Aguilera, 2017).

Este trabajo de investigación se enfoca en la última etapa de la digestión anaerobia en la cual las bacterias metanogénicas transforman el ácido acético producido en la etapa de acetogénesis en biogás, este biocombustible está formado por metano y dióxido de carbono en el siguiente subtema se aborda de manera más específica la etapa de metanogénesis.

1.6.1 Metanogénesis

Es la última etapa de la digestión anaerobia donde los microorganismos metanogénicos que se clasifican en el dominio Archeas son bacilos cortos y largos, pueden ser Gram positivos o Gram negativos y su función principal es producir metano a partir de monocarbonados o con dos átomos de carbono con un enlace covalente, la producción de metano puede ser por dos métodos, el primero es la conversión de acetato cuando se rompe la molécula de acetato mediante descarboxilación se reduce el grupo metilo a CH_4 y CO_2 sin afectar la concentración de H_2 en el gas, este grupo de Archaeas acetoclasticas pueden producir 70 % de metano en un reactor anaerobio y por otra parte los grupos Archaea homoacetogenicas producen metano a partir de dióxido de carbono e hidrógeno, evitando la perdida de hidrógeno y CO_2 durante el proceso, este método genera el 50 % de metano proveniente del ácido acético y solo el 3 - 5.3 % de la reducción de CO_2 con H_2 . Por tal razón estos microorganismos son los más importantes en la DA ya que también se encargan de eliminar otros productos presentes en las etapas anteriores (Reyes, 2018).

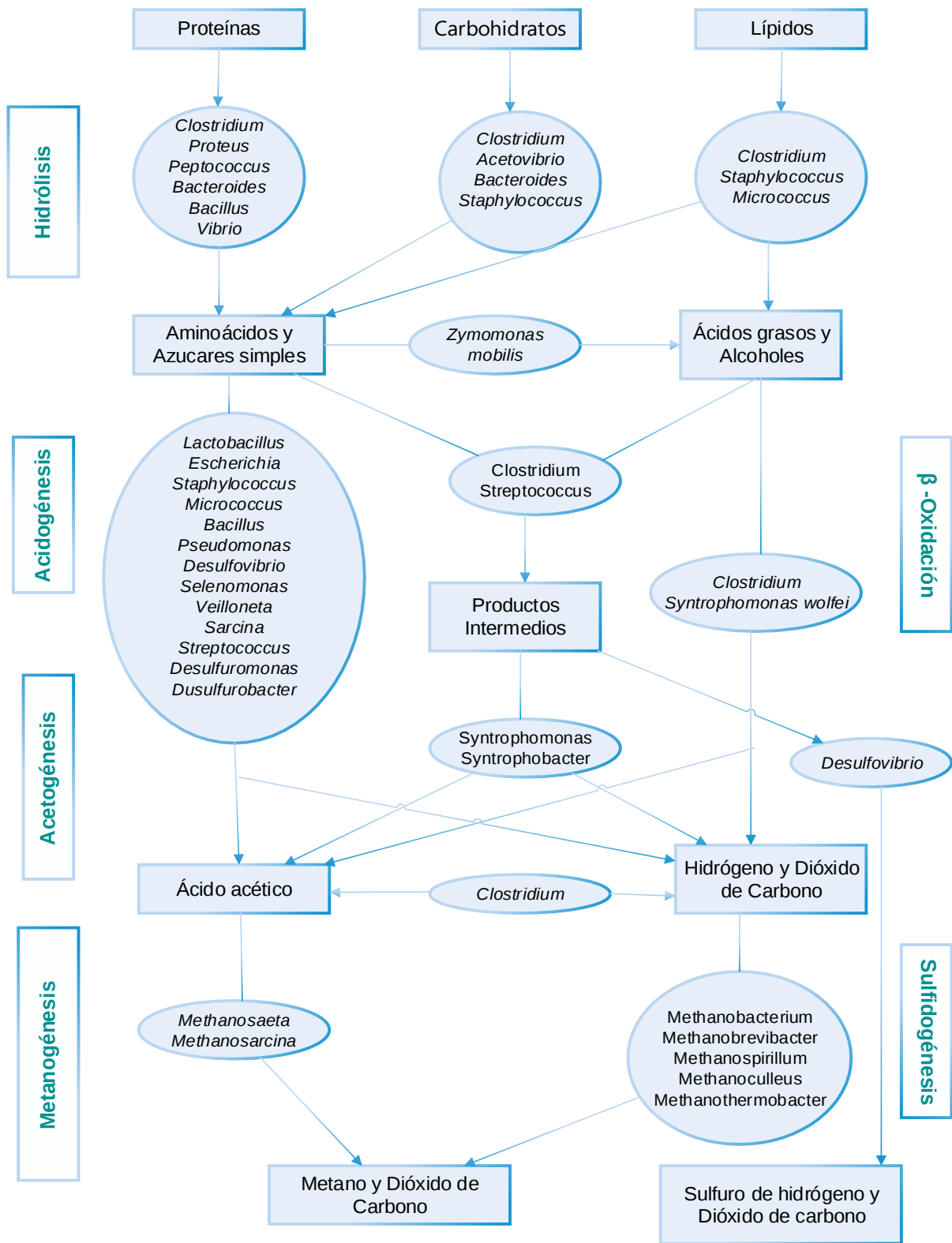


Figura 1.14 Digestión Anaerobia (Villamil, 2019)

1.6.2 Potencial bioquímico de metanización

El potencial bioquímico de metanización (BMP, por sus siglas en inglés), tiene lugar en la última etapa de la DA y se utiliza como medidor de biodegradabilidad de los residuos orgánicos (sustrato) ayudando a determinar el valor experimental de producción de metano (Gómez, 2017).

Es importante identificar alguna inhibición porque existe una reducción de pH, sobre carga orgánica o exceso de ácidos grasos que influyen en las condiciones de las bacterias metanogénicas poniendo en riesgo la producción de biogás (Holliger *et al.*, 2020).

Para la obtención del BMP se emplean diferentes pruebas de laboratorio y gran variedad de sustratos e inóculos, aun ocupando el mismo inóculo existe variabilidad en la obtención de BMP. Por esa razón es importante definir elementos fundamentales para su validación como la elección, calidad y preparación del inóculo también la preparación y almacenamiento del sustrato, la prueba se debe hacer por triplicado y se debe concluir después de tres días consecutivos con un volumen acumulado de metano de <1 % es decir BMP_{1%} (Holliger *et al.*, 2020).

Inóculo

El inóculo debe estar en un digestor anaerobio activo porque proporciona un consorcio microbiano capaz de digerir gran cantidad de materia orgánica, los análisis para la calidad son pH, ácidos grasos volátiles, sólidos totales y sólidos volátiles y debe tener bajo contenido endógeno. De acuerdo con la preparación se incluye tamizado, disolución y pre incubación, en cuanto a almacenamiento debe estar a temperatura ambiente (25 °C) por periodos de menos de cinco días (Holliger *et al.*, 2020 y 2016).

Sustrato

Las características físicas y químicas del sustrato dependen de su origen, almacenamiento, la estructura física es importante porque el tamaño de la partícula

incrementa el contacto entre las enzimas de las bacterias y las macromoléculas del sustrato, por su parte las características químicas como lípidos, carbohidratos, proteínas, celulosa, hemicelulosa y lignina afectan la producción de metano por lo tanto se deben considerar los siguientes parámetros

- pH y alcalinidad: el pH debe mantenerse en un rango neutro de 6.5 a 7.5 si no se mantiene ese rango se pueden adicionar soluciones alcalinas como carbonato de sodio o hidróxido de amonio.
- Nutrientes: Son de gran importancia ya que la presencia de carbono/nitrógeno es fundamental para alimentar a las bacterias metanogénicas.
- Inhibidores: Pueden estar presentes en los residuos, afectando gravemente la estabilidad de la producción de metano, estos compuestos son amonio, ácido sulfhídrico, ácidos grasos, pesticidas o antibióticos (Gómez, 2017).

Las ecuaciones para medir la eficiencia de degradación de residuos orgánicos en la DA son muy utilizadas para obtener los valores del gas medido en la Ecuación 1.1 que es la ecuación para estandarizar el gas obtenido y a partir de esta ecuación podemos calcular la producción de metano.

$$V_{std} = V_{medido} \cdot \frac{(\rho_m - \rho_{H_2O})}{101.325 \text{ kPa}} \cdot \frac{273.15 \text{ K}}{(T_m + 273.15)} \quad (1.1)$$

Donde:

ρ_m = presión del gas (kPa)

T_m = Temperatura del gas (°C)

ρ_{H_2O} = presión parcial de vapor de agua (kPa)

Se utiliza el valor de la presión estándar de 101.325 kPa y el valor de Temperatura estándar de 273.15 K (0 °C) y para el cálculo de ρ_{H_2O} se emplea la ecuación de Magnus utilizando la presión de vapor saturado como se muestra en la siguiente ecuación.

$$\rho_{H_2O} = 0.61094 e^{(17.625 \cdot T_m / (243.04 + T_m))}$$

Para el cálculo de producción de metano se propone utilizar la Ecuación 1.3 (1.2) cual a cada intervalo producido de CH₄ se determina su composición a partir del volumen

suponiendo que solo se produce CH₄ y CO₂, las concentraciones del biogás están normalizadas para que sumados den como resultado 10 (Hafner *et al.*, 2020).

$$x_{CH_4,n} = x_{CH_4} / (x_{CH_4} + x_{CO_2}) \quad (1.3)$$

Donde

x_{CH_4} = concentración de CH₄

x_{CO_2} = concentración de CO₂

n = fracción de volumen de CH₄ normalizada

Para calcular la producción de metano utilizando un intervalo de volumen del biogás estandarizado y medido en ese intervalo y se utiliza la ecuación 1.4

$$V_{CH_4} = x_{CH_4,n} \cdot V_{b,std} \quad (1.4)$$

La producción de CH₄ se toma como la suma acumulativa de valores de los intervalos.

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS

En la Figura 2.1 se muestra la metodología para el cumplimiento de los objetivos.

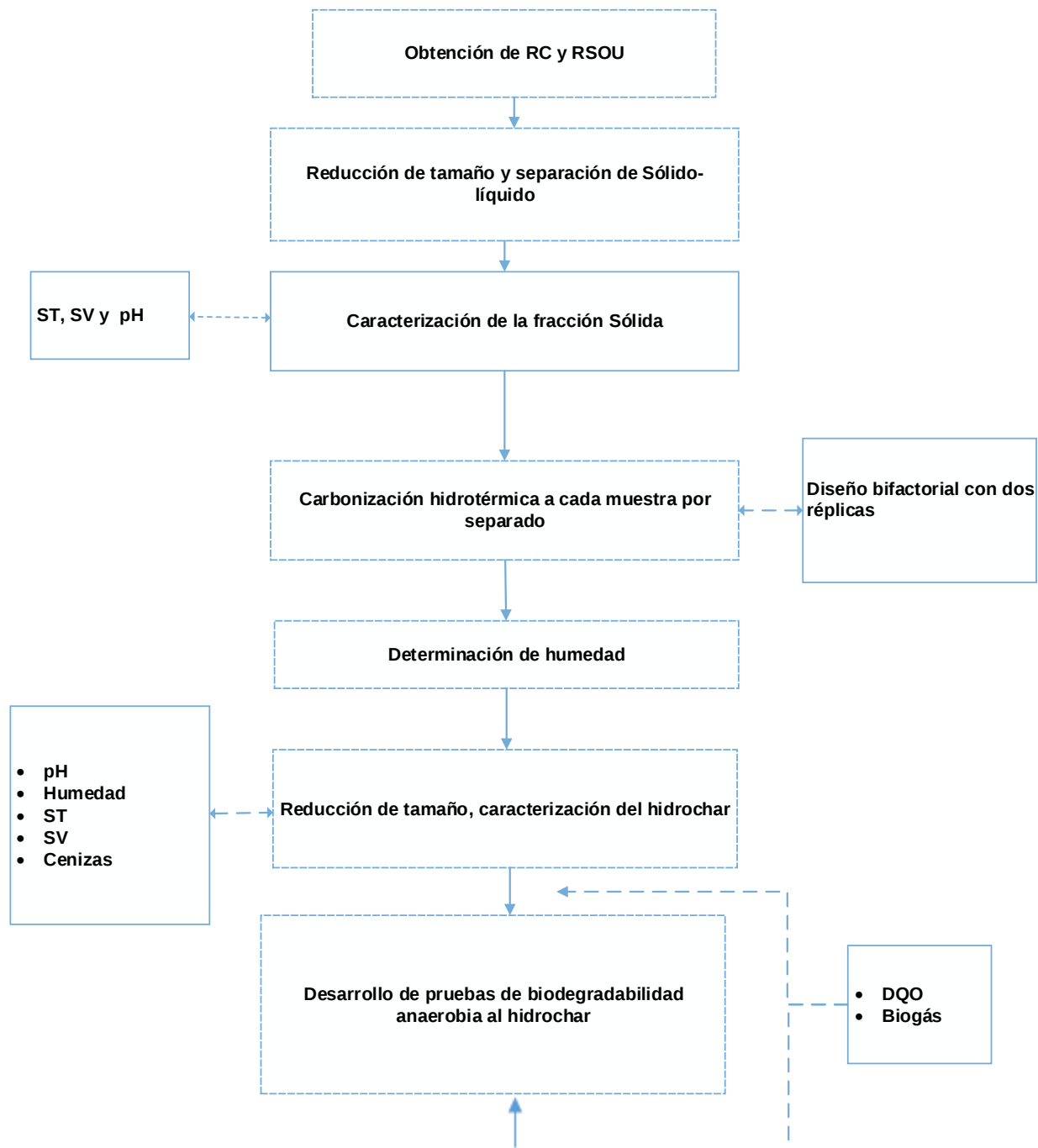


Figura 2.1 Metodología

2.1. Obtención de los residuos cítricos y residuos sólidos orgánicos urbanos

Los residuos cítricos y los residuos sólidos orgánicos urbanos fueron recolectados en el mercado Emiliano Zapata ubicado en la ciudad de Orizaba, se transportaron en un contenedor de 220 L como se observa en la Figura 2.2. Para los RSOU separamos el follaje, los residuos orgánicos e inorgánicos, los RC que son naranja, limón y toronja fueron obtenidos sin contaminantes por lo que no hubo necesidad de hacer separación.



Figura 2.2 Obtención de residuos

2.2. Reducción de tamaño y separación de fase líquido-sólido

Para la reducción de tamaño de los RC y RSOU, se cortaron en trozos pequeños de aproximadamente 10 cm, se hicieron pasar por una trituradora con las siguientes características: molino de cuchillas VEYVO modelo MCV320, con capacidad de 100 kg como se observa en la Figura 2.3 (a).

Una vez triturados los residuos se realizó la separación de la fase sólido-líquido por centrifugado durante 10 min. Se estableció ese periodo de tiempo en base a la experimentación ya que se obtuvo la fase sólida sin exceso de agua que es la condicione adecuada para el proceso (Figura 2.3 (b)), la fase líquida se almacenó para su estudio y la fase sólida se transportó al Laboratorio de Ambiental I de la institución para su caracterización y obtención del hidrochar.



Figura 2.3 Reducción de Tamaño y Centrifugado de los residuos

2.3. Caracterización de la fracción sólida

Una vez obtenida la fase sólida se obtuvieron 500 g de los cuales se tomaron 350 g para realizar la CHT, 50 g para la caracterización mediante los siguientes parámetros fisicoquímicos: pH, ST y SV. Y los 100g restantes se utilizaron para las cinéticas de metanización.

Tabla 2.1. Parámetros Fisicoquímicos

Parámetro	Unidad	Método
pH		NMX-AA-013-SCFI-2006 residuos sólidos, determinación de pH
Sólidos Totales	% m/m	Método gravimétrico 2540 B SM Standard Methods
Sólidos Volátiles	%m/m	Método gravimétrico 2540 E SM de Standard Methods

2.3.1 Determinación de ST y SV

Realizamos el análisis de sólidos totales mediante el método gravimétrico 2540 B SM, se tomaron 5 g. de muestra para realizar la evaporación en la estufa marca Riossa modelo H33, mientras que para el análisis de sólidos volátiles se utilizó el método gravimétrico 2540 E SM. La calcinación se realizó en una mufla marca Felisia modelo FE-340. Las muestras se pesaron en una balanza analítica marca Ohaus Adventurer. Los cálculos de las determinaciones se realizaron mediante las siguientes ecuaciones para sólidos totales Ecuación 2.1, para sólidos volátiles la Ecuación 2.2 y para sólidos totales fijos la Ecuación 2.3.

$$ST, \frac{mg}{L} = \frac{(P_2 - P_1) \times 1000}{v} \quad (2.1)$$

$$STV, \frac{mg}{L} = ST - STF \quad (2.2)$$

$$STF, \frac{mg}{L} = \frac{(P_3 - P_1) \times 1000}{v} \quad (2.3)$$

donde:

ST= sólidos totales en mg/L

STF= sólidos totales fijos en mg/L

STV= sólidos totales volátiles en mg/L

P1= peso del crisol en mg

P2= peso del crisol más el residuo seco a 103-105 °C en mg

P3= peso del crisol más el residuo calcinado a 550 °C en mg

V= volumen de muestra tomado en g.

2.3.2 Determinación de pH

La determinación de pH se realizó de acuerdo con el método analítico de la norma mexicana NMX-AA-013-SCFI-2006 residuos sólidos y determinación de pH, Se utilizó un potenciómetro calibrado con disoluciones amortiguadoras, para realizar las lecturas de pH el electrodo estuvo en contacto con la muestra en dilución.

2.4. Carbonización Hidrotérmica

Para la CHT se utilizó un reactor con tapa atornillada, el cual en su interior tiene un recubrimiento de acero inoxidable con capacidad de 500 mL, también cuenta con un termopar y manómetro. Modelo CF-1 se muestra en la Figura 2.4, se utilizó una relación 1:1 residuos/agua de acuerdo con los autores Choe *et al.*, 2021, en el reactor se cargaron 350 g de residuo y 350 g de agua, de cada residuo por separado y previamente caracterizados, para poder realizar el procesamiento de los residuos se calentó el reactor hasta alcanzar la temperatura establecida, cerrado herméticamente para favorecer el incremento y distribución de la temperatura.



Figura 2.4 Reactor para CHT

2.4.1 Diseño bifactorial

Para la obtención del hidrochar utilizamos un diseño bifactorial con dos replicas para los RSOU y por separado los RC. Las diferentes temperaturas y la variabilidad de los tiempos de residencia son los factores que se establecieron para dicha obtención.

Tabla 2.2 Diseño bifactorial

Temperatura (°C)	Tiempo (horas)		
	1	2	3
180	Hidrochar 1	Hidrochar 3	Hidrochar 5
200	Hidrochar 2	Hidrochar 4	Hidrochar 6

2.5. Caracterización del Hidrochar

Para la separación del hidrochar-bioaceite se filtró utilizando una malla de 2 milímetros para poder realizar los análisis fisicoquímicos como se muestra en la Figura 2.8.

2.5.1 Determinación de sólidos totales y sólidos volátiles

Se realizaron bajo el método gravimétrico de Saubedi *et al.*, (2015), utilizando 1 g de hidrochar de los diferentes residuos, para sólidos totales se utilizó la estufa y para la determinación de sólidos volátiles se utilizó la mufla, los cálculos se realizaron utilizando para sólidos totales Ecuación 2.1, para sólidos volátiles la Ecuación 2.2 y para para sólidos totales fijos la Ecuación 2.3, tanto ST y Sv se observan en la Figura 2.5.



Figura 2.5 Determinación de ST y SV del hidrochar

2.5.2 Determinación de humedad

Se realizó la determinación bajo el método propuesto por la norma mexicana NMX-AA-1984 y para el cálculo se utilizó la Ecuación 2.4.

$$\% H = \frac{(G - G1)}{G} \times 100 \quad (2.4)$$

Donde

% H= humedad en porcentaje

G= peso de la muestra húmeda en g.

G1= peso de la muestra seca en g.

2.5.3 Determinación de cenizas

Se realizó la determinación tomando una muestra representativa de los residuos proveniente del rechazo de la incineración, en presencia de oxígeno.

Dentro de la caracterización del hidrochar se realizaron pruebas de espectroscopia infrarroja, UV-vis y microscopia electrónica de barrido (SEM) para conocer su estructura y composición química, estos estudios fueron realizados en el Tecnológico Nacional de México Campus Querétaro mediante los equipos espectrofotómetro infrarrojo, Espectrómetro Bruker Tensor 37 con una resolución de 1 cm⁻¹ Modo ATR, Espectrofotómetro Ultravioleta-Visible HACH DR 5000. Rango 200-900 nm. y Microscopia Electrónica de Barrido: JEOL JSM 5900.

También se realizó el análisis elemental en un micro analizador elemental CHN Perkin Elmer modelo 2400 tanto al residuo fresco como al hidrochar mediante el método de Dumas que consiste en oxidar la muestra mediante la combustión de oxígeno puro a una temperatura de 1000°C durante la combustión se generan CO₂, H₂O y N₂ que se transportan en un tubo de reducción mediante Helio en estado gaseoso para posteriormente ser absorbidos térmicamente y pasar por un detector de conductividad térmica que genera una señal con la concentración de los gases.

2.6. Caracterización de Bioaceite

Después de realizar la CHT se obtiene el Bioaceite que se empleara en la digestión anaerobia por lo tanto es importante conocer sus características fisicoquímicas aplicando las determinaciones de sólidos totales, volátiles, pH y DQO de acuerdo con los métodos y normas mexicanas mencionas en la tabla 2.3.

2.7. Caracterización de inóculo-sustrato

Para llevar a cabo la digestión anaerobia es necesario realizar análisis fisicoquímicos como ST, SV, pH y DQO a los dos diferentes sustratos e inóculo.

Tabla 2.3 Parámetros fisicoquímicos para inóculo

Parámetro	Unidad	Método
pH		NMX-AA-013-SCFI-2006 residuos sólidos, determinación de pH
Sólidos Totales	% m/m	Método gravimétrico 2540 B SM Standard Methods
Sólidos Volátiles	% m/m	Método gravimétrico 2540 E SM de Standard Methods
DQO Soluble	g/L	Método 5220 D Standar Methods

Para la determinación de DQO soluble se realizó una disolución de los RC y RSOU posteriormente se centrifugo por 5 min a 3000 rpm y del sobrenadante se tomó 1 mL y se realizó una dilución en un matraz de 50 mL para posteriormente realizar la DQO.

2.8. Potencial bioquímico de metanización

Se realizaron los cálculos con los datos obtenidos de ST y SV para hacer la relación inóculo-sustrato 2:1 de acuerdo con el autor Holliger *et al.*, (2020)

Una vez hechos los cálculos se procedió al llenado de las botellas con la mezcla y se taparon con un tapón de butilo y para evitar fugas se sellaron con una tapa de aluminio continuando el desplazamiento de oxígeno por nitrógeno gaseoso para tener un ambiente anaerobio y se mantuvieron a una temperatura de 34-35 °C como se muestra en la Figura 2.6.

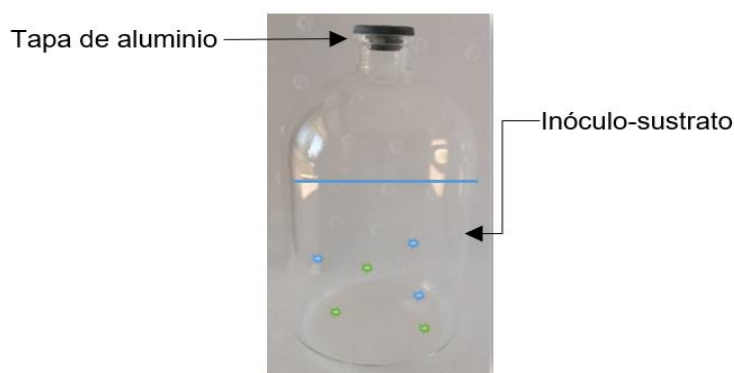


Figura 2.6 Biorreactor Anaerobio

Se estuvo monitoreando y cuantificando cada tercer día la producción de biogás en los biodigestores y para determinar la composición del biogás se utilizó un cromatógrafo de gases Buck 310, utilizando Helio como gas de arrastre, se inyectaron 2.5 mL de muestra para su lectura, en la siguiente Figura 2.7 se muestra el equipo.



Figura 2.7 Cromatógrafo de gases

Paralelamente, se tomó muestra de las cinéticas de metanización para conocer el avance de biodegradabilidad de los residuos frescos del mismo lote del cual se realizó el hidrochar y el bioaceite, esta caracterización se realizó mediante los parámetros fisicoquímicos como se muestra en la Figura 2.8.



Figura 2.8 Cinéticas de metanización de RSOU

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se presentan los resultados obtenidos de la experimentación planteada en el capítulo anterior.

3.1. Obtención y caracterización de RC y RSOU

Los residuos cítricos se recolectaron con una frecuencia de una vez a la semana en el mercado Emiliano Zapata de la ciudad de Orizaba y se transportaron en un recipiente con capacidad de 2 kg, los residuos sólidos orgánicos urbanos se recolectaron con la misma frecuencia y fueron transportados en un contenedor de 220 L al Instituto Tecnológico de Orizaba, como se observa en la Figura 3.1.



Figura 3.1 Recolección de RSOU

3.2. Reducción de tamaño y separación de fase sólido-líquido

Los RC no presentaron contaminantes de otro tipo de residuos por lo tanto el primer paso fue la reducción de tamaño de forma manual para posteriormente ser triturados como se muestra en la Figura 3.2, se continuó con el proceso de centrifugación del cual se obtuvo 1 kg de residuo ya sin exceso de agua, se tomaron 500 g de RC para realizar la

experimentación en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental I de la institución y el residuo sobrante se almacenó en un contenedor a temperatura ambiente.

Para el caso de los RSOU si se hizo separación de otros residuos tanto orgánicos como inorgánicos y se continuó con el mismo procedimiento de trituración y para centrifugar se tomaron 5 kg del residuo, después de esta etapa de centrifugado se obtuvieron 2 kg de los cuales se tomaron 500 g para la experimentación como se muestra en la Figura 3.3, los residuos sobrantes tanto líquido como sólido se almacenaron a temperatura ambiente para ser utilizados posteriormente, para la elaboración de hidrochar se utilizaron 350 g para los análisis fisicoquímicos se utilizaron 50 g y 100 se almacenaron para la elaboración de las cinéticas de metanización.



Figura 3.2 Reducción de tamaño de los residuos



Figura 3.3 Proceso de centrifugación

3.2.1 Determinación de ST y SV

Se realizaron análisis fisicoquímicos a los residuos sólidos orgánicos y residuos cítricos, los valores obtenidos se compararon con otros trabajos de investigación como se observa en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Caracterización y comparación de RSOU y RC

Parámetros	Presente estudio		(Muñoz-Valeriano, 2020)	
	RC	RSOU	RC	RSFV
ST %m/m	11 – 12	17 - 20	8 – 13	30 - 40
SV %m/m	87 – 91	84 - 86	80 – 95	90 - 95
pH	4.40 – 4.46	3.98 – 4.20	4.84 – 5.58	3.85 - 5
Humedad %	87 – 88	84 - 86	90 - 95	80 - 85

De acuerdo con la bibliografía, para este estudio se realizó una modificación específicamente en el método de sólidos totales y volátiles ya que es conocido que tanto los RC y los RSOU tienen en su estructura presencia de aceites esenciales que por su naturaleza son volátiles y livianos lo que provoca que en la determinación de sólidos volátiles se obtengan valores más elevados ya que al liberar estos aceites por su alta volatilidad se evaporan y por ello se hace necesario modificar la temperatura y tiempo de reacción tanto en la estufa como en la mufla, una vez obtenidos estos valores se compararon con el autor Muñoz-Valeriano, (2020) y se observó una variabilidad no representativa ya que las condiciones a las que se sometieron fueron las ideales por su contenido de ácidos grasos volátiles.

3.3. Carbonización Hidrotérmica

En la Figura 3.4 se muestra el hidrochar obtenido a diferentes temperaturas y tiempos de residencia. Posteriormente se realizaron los análisis fisicoquímicos al Hidrochar obtenido de los residuos cítricos.



Figura 3.4 Hidrochar de RC

Por separado se obtuvieron los hidrochar provenientes de Residuos Sólidos Orgánicos Urbanos. En la Figura 3.5 se muestra el hidrochar obtenido de los RSOU a tres distintas temperaturas y tiempos de residencia. En la Figura 3.6 se muestra el rendimiento del hidrochar obtenido a la temperatura de 180 °C.



Figura 3.5 Hidrochar de RSOU

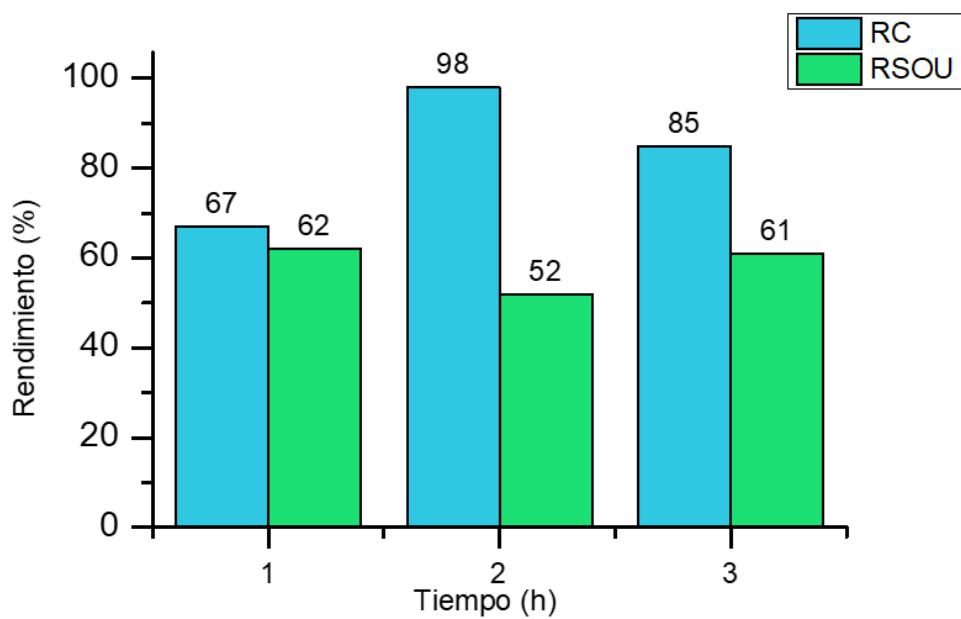


Figura 3.6 Rendimiento del Hidrochar a 180°C

Con respecto al rendimiento del hidrochar obtenido en condiciones de 180 °C, como se muestra en la Figura 3.6 los RC generan un rendimiento húmedo del 98% lo que es mucho mayor al rendimiento de los RSOU del 46% los cuales fueron tratados bajo las mismas condiciones, esto se debe principalmente a la estructura de los RC, los cuales poseen un mayor contenido de fibra, el rendimiento húmedo del hidrochar obtenido en condiciones de 200 °C de los RC es de 91 % mientras que el de los RSOU es de 56 %.

3.4. Caracterización fisicoquímica de Hidrochar

Para realizar los análisis fisicoquímicos primero se filtró el hidrochar para separarlo del bioaceite y se almacenó a temperatura ambiente como se observa en la Figura 3.7.



Figura 3.7 Filtración del hidrochar-bioaceite

Se continuó con los análisis fisicoquímicos a los hidrochar obtenidos bajo la misma condición de temperatura a 180 y 200 °C pero a diferentes tiempos de residencia, estos resultados se presentan en la Tabla 3.2 de los RSOU y en la Figura 3.8 se muestra el hidrochar bajo esas condiciones, estas presentan un color café oscuro, textura carbonosa y un ligero aroma a café.



Figura 3.8 Hidrochar de RSOU a 180 °C a diferentes tiempos de residencia

En la Tabla 3.2 se muestra que el pH se ve afectado por la temperatura, en tanto que el valor de SV disminuye cuanto se aplica mayor tiempo de residencia, lo que posiblemente significa que la presencia de materia orgánica es mayor cuando los tiempos de residencia son más cortos.

Tabla 3.2 Caracterización de hidrochar de RSOU

Parámetro	180 °C			200 °C		
Tiempo de residencia	1 h	2 h	3 h	1 h	2 h	3 h
ST (%m/m)	13.0 ± 0.21	15.93 ± 1.24	13.20 ± 3.53	9.79 ± 0.04	15.57 ± 0.83	11.41 ± 0.09
SV (%m/m)	91.6 ± 4.32	89.82 ± 2.61	88.20 ± 8.81	95.43 ± 1.09	71.30 ± 2.87	85.76 ± 12.8
Humedad (%m/m)	80.97 ± 0.2	84.06 ± 1.24	86.79 ± 3.53	90.20 ± 0.04	84.42 ± 1.24	88.56 ± 0.09
Cenizas (%m/m)	8.39 ± 4.32	10.17 ± 2.62	11.76 ± 8.81	4.56 ± 1.09	28.6 ± 2.87	14.23 ± 12.8
pH	3.95 ± 0.62	3.93 ± 0.25	4.23 ± 0.56	4.24 ± 0.62	4.2 ± 0.25	4.11 ± 0.56

Con relación a la CHT a 200 °C bajo tres distintos tiempos de residencia, se observaron algunos cambios en los hidrochar obtenidos, se obtuvo una mejor carbonización de los residuos.

La caracterización del hidrochar de RC a diferentes tiempos de residencia y con las temperaturas de 180 y 200 °C se muestra en la Tabla 3.3

Tabla 3.3 Caracterización de hidrochar de RSOU

Parámetro	180 °C			200 °C		
	1 h	2 h	3 h	1 h	2 h	3 h
Tiempo de residencia						
ST (%m/m)	16.61 ± 0.41	11.35 ± 0.63	9.84 ± 0.19	5.70 ± 8.07	13.54 ± 0.63	11.49 ± 0.42
SV (%m/m)	71.23 ± 3.29	82.14 ± 10.57	87.01 ± 5.47	79.70 ± 18.02	85.14 ± 10.57	80.97 ± 12
Humedad (%m/m)	83.38 ± 0.43	88.64 ± 0.63	90.15 ± 0.19	94.29 ± 8.07	89.64 ± 0.63	88.50 ± 0.42
Cenizas (%m/m)	28.76 ± 3.29	17.85 ± 10.57	12.98 ± 5.47	20.29 ± 18.02	15.85 ± 10.57	19.02 ± 12
pH	3.93 ± 0.41	3.98 ± 0.10	3.89 ± 0.21	4.12 ± 0.41	4.5 ± 0.10	4.11 ± 0.21



Figura 3.9 Hidrochar de RC a 180 °C a diferentes tiempos de residencia



Figura 3.10 Hidrochar a 200 °C de RC

Con los resultados del presente trabajo se obtuvieron valores altos de % SV y humedad en comparación con Nava, (2021) que trabajó con residuos de limón y de naranja por separado, el único parámetro que no presentó variaciones es el pH, sin embargo, los datos de % ST fueron menores a los del autor, como se observa en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4 Comparación de Resultados de caracterización de hidrochar

Parámetros	Presente estudio		Nava, (2021)	
	RC	RSOU	RSL	RSN
ST %m/m	5.70 ± 8.07	9.79 ± 0.04	62.42 ± 2.35	23.6 ± 3.29
SV %m/m	79.70 ± 18.02	95.43 ± 1.09	61.48 ± 2.54	85.2 ± 5.24
pH	4.12 ± 0.41	4.24 ± 0.62	4.84 ± 5.58	4.65 ± 0.04
Humedad %	94.29 ± 8.07	90.20 ± 0.04	37.58 ± 2.35	76.3 ± 3.29

En ambos trabajos se utilizó hidrochar húmedo sin embargo Bento *et al.*, (2018) trabajó con hidrochar seco proveniente de caña de azúcar por lo tanto sus valores presentan diferencias significativas, es muy interesante ver cómo la temperatura y la biomasa de origen afectan en la estructura del hidrochar y su composición química, en la Tabla 3.5 se muestran los valores de ese trabajo.

Tabla 3.5 Resultados de caracterización de hidrochar seco a 200 °C

Parámetros	Bento <i>et al.</i> , (2018)
Cenizas %m/m	24.39
SV %m/m	75.61
pH	3.54
Humedad	1.83

análisis estructural realizado al hidrochar obtenido de los RC y de los RSOU por medio de espectroscopia infrarroja (IR), microscopia electrónica de barrido (SEM) y UV-vis se obtuvieron los resultados de transmitancia como se muestra en la Figura 3.11, la espectroscopia infrarroja ayuda a identificar los grupos funcionales a través de las bandas tanto en la intensidad como en frecuencia como por ejemplo en el rango 3000 cm⁻¹ hay enlaces de metilo, en el rango de 2300 a 2100 existen enlaces de CH₂ asimétricos, como se muestra en la Figura 2 en cual se pueden observar los picos en los números de onda de 3000 y 2200 indicándonos la presencia de los enlaces antes mencionados de acuerdo con Sliz *et al.*, (2020).

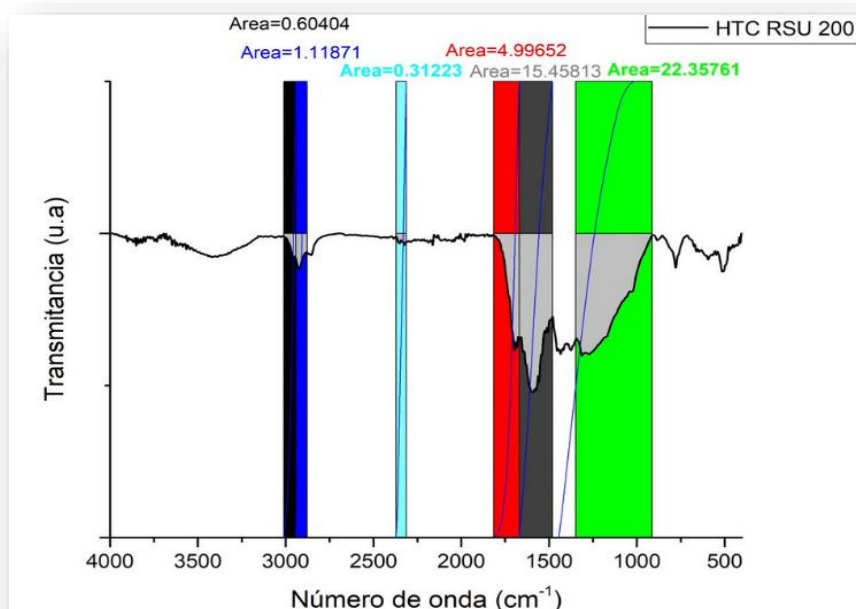


Figura 3.11 IR de Hidrochar de RSOU a 200 °C

También se realizaron análisis de microscopía electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés) en la micrografía obtenida que se presenta en la Figura 3.12 (a) se observa la estructura porosa que se forma durante el proceso de CHT lo que quiere decir que hay presencia de potasio lo cual es fundamental para la porosidad del hidrochar, mientras que en la Figura 3.12 (b) se observa la presencia de micro esferas de carbono que de acuerdo con el autor Córdoba, (2021). las micro esferas se forman conforme a la temperatura que se le aplique por ejemplo a mayor temperatura durante la CHT mayor número de micro esferas y mayor diámetro.

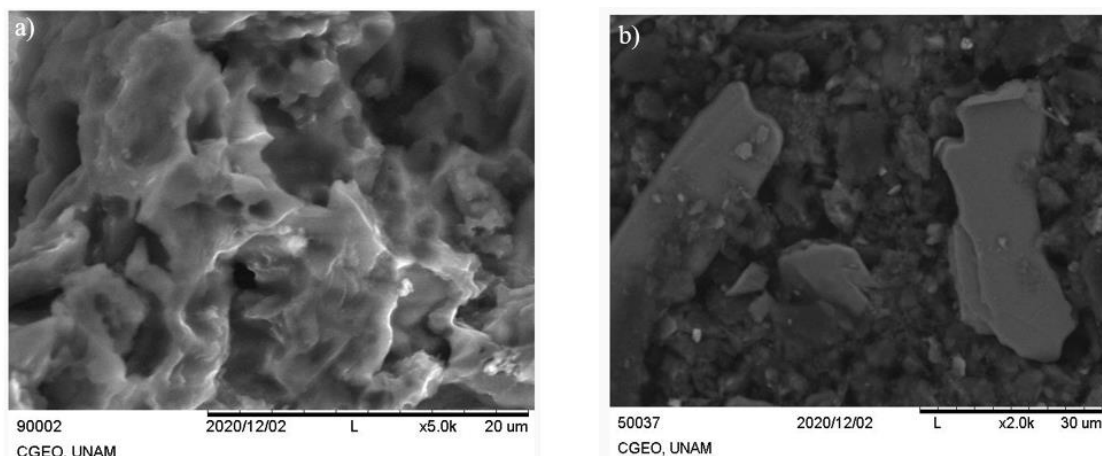


Figura 3.12 SEM de Hidrochar de RC a 180 °C

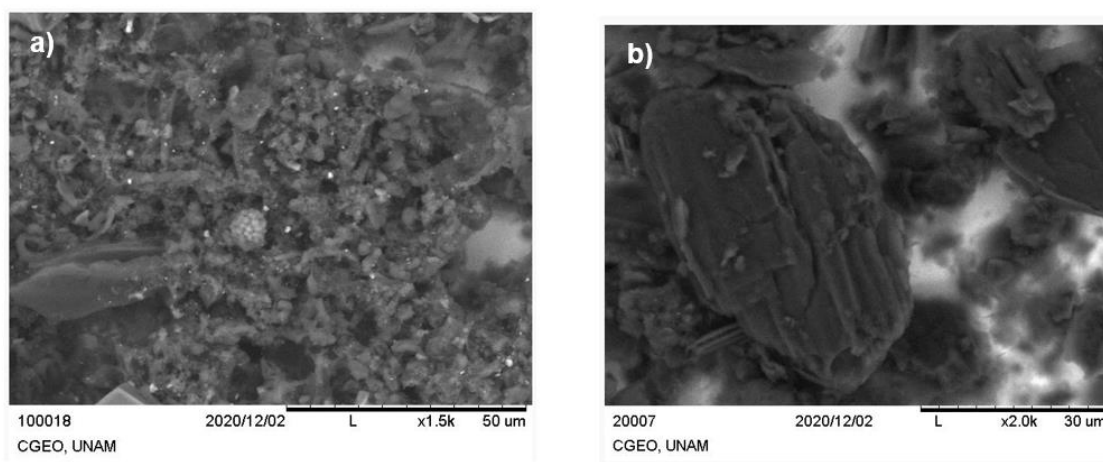


Figura 3.13 SEM de Hidrochar de RC a 200 °C

En la Figura 3.13 (a) se observa la presencia de una partícula de celulosa, esto se debe a que proviene de residuos lignocelulósicos, mientras que en la Figura 3.13 (b) se observa una estructura fibrosa la cual depende del tipo de residuo, por lo que se tienen fibras mucho más marcadas y bien definidas.

Los resultados de espectroscopia UV-vis se muestran en las Figuras 3.14 donde se observa la formación de picos no definidos, esto se debe al tipo de biomasa que se utilizó para la CHT, por otro lado, también se observan los enlaces C_{sp2} y C_{sp3} , los cuales están

presentes en carbones de minas por lo tanto el hidrochar obtenido presenta las características de un carbón convencional.

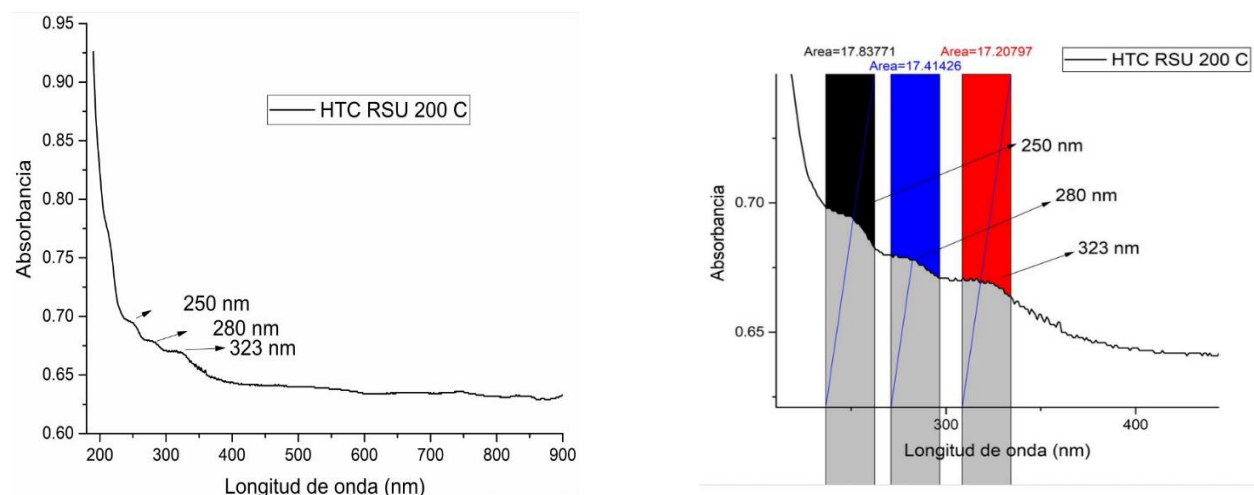


Figura 3.14 UV-vis de Hidrochar de RSOU a 200 °C

Los resultados del análisis elemental se muestran en la siguiente Tabla 3.6 en la cual se observa que todas las muestras de hidrochar presentan un contenido de carbono y en particular el hidrochar de RC a 200 °C durante 2 h, es el que presenta un mayor contenido de carbono, es importante esta información ya que estos son elementos que se encuentran en la superficie del hidrochar, lo cual favorecen la adhesión de las bacteria al hidrochar, y beneficia la producción de biogás en el proceso de la digestión anaerobia

Tabla 3.6 Resultados del análisis elemental de los productos

Producto	C %	H %	N %	O %
RC	44.77	5.46	1.15	34.69
RSOU	47.42	6.57	2.28	35.24
HRSOU180-1	50.51	6.47	2.05	23.58
HRC180-1	46.86	5.67	1.35	8.37

3.4. Caracterización fisicoquímica del Bioaceite

Del proceso de CHT se obtuvo el bioaceite que se muestra en la Figura 3.15, de cada una de las corridas de hidrochar se caracterizó el bioaceite, en la Tabla 3.7 se muestra la relación de RSOU y de los productos obtenidos en las condiciones de 180 °C con diferentes tiempos de residencia



Figura 3.15 Hidrochar de RSOU a 200 °C

También se realizó el balance de materia de los RSOU y RC bajo las mismas condiciones de temperatura y tiempo de residencia, como se muestran en la Tabla 3.7 y 3.8.

Tabla 3.7 Balance de materia del hidrochar a 180 °C

	Temp/tiempo	Residuo (g)	Agua (g)	Hidrochar (g)	Bioaceite (g)	Gases (g)
RC	180 °C-1 h	350	350	236	437	27
	180 °C-2 h	350	350	343	340	17
	180 °C-3 h	350	350	300	383	17
RSOU	180 °C-1 h	350	350	218	422	60
	180 °C-2 h	350	350	184	483	33
	180 °C-3 h	350	350	214	454	32

Tabla 3.8 Balance de materia del hidrochar a 200 °C

	Temp/tiempo	Residuo (g)	Agua (g)	Hidrochar (g)	Bioaceite (g)	Gases (g)
RC	200 °C-1 h	350	350	141	510	49
	200 °C-2 h	350	350	180	486	34
	200 °C-3 h	350	350	197	475	28
RSOU	200 °C-1 h	350	350	321	345	34
	200 °C-2 h	350	350	320	342	38
	200 °C-3 h	350	350	302	355	43

Los análisis fisicoquímicos se le realizaron al bioaceite obtenido en condiciones de 180 y 200 °C a diferentes tiempos de residencia, los resultados obtenidos de los RSOU se muestran en la Tabla 3.9. y para los RC se muestran en la tabla 3.10

Tabla 3.9 Caracterización fisicoquímica del Bioaceite de RSOU

Parámetro	180 °C			200 °C		
	1 h	2 h	3 h	1 h	2 h	3 h
Tiempo de residencia						
ST (%m/m)	1.98 ± 0.02	1.45 ± 3.6	1.85 ± 0.57	1.23 ± 0.04	1.93 ± 0.28	1.02 ± 0.24
SV (%m/m)	78 ± 5.32	70.44± 14.0	55.73 ± 16.85	63 ± 0.26	88.51± 2.61	67.33 ± 5.87
Humedad (%m/m)	98 ± 0.02	98.54 ± 3.6	98.14 ± 0.57	98.7 ± 0.04	84.26 ± 0.24	98.6 ± 0.17
Cenizas (%m/m)	21.9 ± 5.32	29.5 ± 14.02	44.2 ± 16.8	36.9 ± 0.26	35.14 ± 0.78	32.6 ± 5.7
pH	4.2 ± 0.62	4.2 ± 0.25	4.21 ± 0.56	4.54 ± 0.62	3.93 ± 0.25	4.54 ± 0.56

Tabla 3.10 Caracterización fisicoquímica del Bioaceite de RC

Parámetro	180 °C			200 °C		
	1 h	2 h	3 h	1 h	2 h	3 h
Tiempo de residencia						
ST (%m/m)	2.86 ± 0.01	4.82 ± 0.09	2.2 ± 0.10	1.62 ± 0.16	1.54 ± 0.85	1.36 ± 0.03
SV (%m/m)	85.31 ± 0.63	75.5 ± 1.15	85.53 ± 0.09	75.10 ± 1.53	81.4 ± 10.48	73.8 ± 4.33
Humedad (%m/m)	97.13 ± 0.03	95.17 ± 0.09	97.78 ± 0.10	98.3 ± 0.16	98 ± 0.31	98.6 ± 0.03
Cenizas (%m/m)	14.68 ± 0.63	24.4 ± 1.15	14.4 ± 0.04	24.8 ± 53	35.2 ± 0.04	26.13 ± 4.33
pH	4.2 ± 0.41	4.35 ± 0.10	4.17 ± 0.21	4.41 ± 0.52	4.58 ± 0.10	4.52 ± 0.21

En las condiciones de 200 °C con la variabilidad de los tiempos de residencia se observó cambio en el color del bioaceite de RC y de RSOU como se muestra en la Figura 3.16.

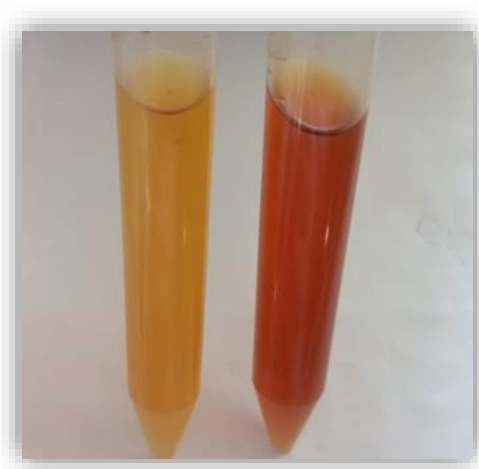


Figura 3.16 Hidrochar de RSOU a 220 °C

3.5. Caracterización de inóculo-sustrato

Se realizaron los análisis fisicoquímicos al inóculo que fue obtenido del Reactor Hidrolítico que se encuentra en la Planta de Tratamiento de Residuos Sólidos para lo cual se emplearon 2 L de inóculo, también se caracterizaron los dos sustratos para obtener la relación 1:2 de acuerdo con Holliger *et al.*, (2020). Es importante conocer la procedencia del inóculo y propiedades del mismo, puesto que se pueden presentar variaciones afectando directamente a la digestión anaerobia, comparando las propiedades del inóculo con el utilizado en el trabajo de investigación de Gómez, (2017) el cual fue obtenido de un reactor anaerobio con agitación y en condiciones mesófilas, los resultados se muestran en la Tabla 3.11

Tabla 3.11 Resultados de caracterización del inóculo

Parámetro	Presente estudio	Gómez, (2017)
ST (%m/m)	5.56 ± 0.07	1.69
SV (%m/m)	61.53 ± 0.48	58.90
pH	8.08	8.61
DQO soluble g/L	9.74	-
DQO total g/L	45.74	-

En la Tabla 3.12 los resultados de los sustratos y se realiza una comparación con el trabajo de investigación ya antes mencionado, en el cual también se realizó la digestión anaerobia utilizando los sólidos orgánicos urbanos de un mercado, como se puede observar los valores no difieren mucho ya que ambos provienen del mismo tipo de biomasa.

Tabla 3.12 Resultados de caracterización de los sustratos

Parámetro	RC	RSOU	Gómez, (2017)
ST (%m/m)	14.97 ± 0.52	9.34 ± 0.06	9.35
SV (%m/m)	94.60 ± 2.47	90.39 ± 2.47	80.43
pH	4.11	4.94	4.90
DQO soluble g/L	18.54	10.41	-

3.6. Medición del potencial bioquímico de metanización

Una vez realizados los cálculos mediante los datos de inóculo-sustratos se realizaron las cinéticas de metanización, en una primera etapa se hicieron las mezclas de los residuos frescos de RSOU más el inóculo, éstos se incorporaron a los biorreactores etiquetados como RSOU-1, RSOU-2 y RSOU-3 paralelamente se realizó la mezcla de hidrochar y bioaceite de los RSOU en condiciones de 180 °C con los diferentes tiempos de residencia y se incorporó el inóculo, se ajustó el pH, se etiquetaron como RSOU1-180-1, RSOU2-180-2 y RSOU3-180-3 se aforaron todos los biorreactores a un volumen de 200 mL y se sellaron los biorreactores, por último se realizó el desplazamiento de oxígeno mediante suministro de gas nitrógeno y se colocaron en una placa de agitación a temperatura de 33 a 35 °C durante 20 días, durante los cuales se estuvo monitoreando cada tercer día para cuantificar la producción de biogás y se tomaron 3 mL de muestra para realizar los análisis fisicoquímicos a la fase gaseosa. En la Figura 3.17 se muestra el proceso de preparación de los biorreactores.



Figura 3.17 Cinéticas de metanización

En la siguiente Figura 3.18 se observa el muestreo de biogás y de la extracción de la muestra.



Figura 3.18 Hidrochar de RSOU a 220 °C

En la siguiente Tabla 3.13 se muestran los valores obtenidos de las cinéticas de metanización utilizando el hidrochar y bioaceite a 180 °C con diferentes tiempos de residencia, identificadas como 180-1, 180-2 y 180-3

En la siguiente Tabla 3.14 se muestran los resultados de las cinéticas de metanización de los RSOU e inóculo, si comparamos estos resultados de producción de biogás con los resultados de una co-digestión anaerobia empleada en el trabajo de investigación Gómez, (2017) en el que se trabajó con la misma temperatura, 15 días como tiempo de residencia y se agregó estiércol bobino para potenciar la DA, se reportó el valor máximo de producción de 354.16 mL CH₄, podemos decir que él fue un valor alto gracias a la presencia del estiércol

Tabla 3.13 Caracterización fisicoquímica de las cinéticas de metanización de hidrochar y bioaceite de RSOU

Fecha	Cinetica: hidrochar +bioaceite								
	Muestra	ST(%)	SV(%ST)	Cenizas	Humedad	DQO	pH	Area-Biogás	Biogás(mL)
Dia 1	180-1	0.81	82.6	17.3	99.1	52.7	9	503	30.91
	180-2	0.33	67.7	32.3	99.6	29.6	8.25	527	22.32
	180-3	0.62	30	69	99	70.8	8.37	775	14.59
	Blanco	0.58	76	34	98.3	20.5	8.35	627	2.57
Dia 3	180-1	0.59	75.38	24.61	99.41	42.4	8.37	455	21.4
	180-2	0.35	54.4	45.5	99.6	42.8	8.62	442	33.4
	180-3	0.41	39.8	60.1	99.5	50.2	9.09	340	21.4
	Blanco	0.49	72	28	98.7	25	8.15	310	2.5
Dia 6	180-1	0.33	79.8	20.1	99.6	36	8.08	464	16.3
	180-2	0.57	54.19	48.8	99.4	38	8.23	424	21.4
	180-3	0.51	21.2	78.7	99.5	57.7	8.67	469	15
	Blanco	0.58	75	35	98.4	16	8.47	205	4.2
Dia 9	180-1	0.27	55.07	44.9	99.7	24	8.33	574	13.7
	180-2	0.41	74.2	25.7	99.6	18	8.21	597	23.1
	180-3	0.58	33.7	66.2	99.4	43	8.56	519	9.87
	Blanco	0.7	73	36	99.1	13	8.41	230	2.57
Dia 12	180-1	1.57	38.3	61.6	98.4	16	8.45	658	12.8
	180-2	0.56	29.25	70.74	99.43	7	9.27	756	30.9
	180-3	1.85	66.2	33.79	98.14	32.8	9.12	572	6.8
	Blanco	0.89	71	38	98.17	18	8.34	366	3
Dia 15	180-1	1.11	45.9	54	98.8	4.05	8.1	597	10.3
	180-2	0.85	45.5	54.4	99	7	7.87	579	25.76
	180-3	1.76	47.2	52.7	98.2	26.05	8.19	450	7.72
	Blanco	0.59	69	41	98	12	7.92	476	2.14
Dia 18	180-1	0.6	43.2	56.7	99.3	-3	8.54	623	11.16
	180-2	0.6	47.6	52.3	99.4	3.8	8.61	546	24.04
	180-3	0.61	35.2	64.8	99.4	14	8.42	559	7.29
	Blanco	1.09	61.5	38.5	98.9	9.4	8.46	403	2.14
Dia 20	180-1	0.32	54.54	45.45	99.67	-4	8.61	463	12.45
	180-2	1.9	54.2	45.79	99.09	-1.8	8.75	483	20.18
	180-3	0.59	32.48	42.85	99.27	-2.78	8.59	427	4.29
	Blanco	0.72	57.14	42.85	99.27	8	8.48	287	0

Tabla 3.14 Caracterización fisicoquímica de las cinéticas de metanización de RSOU-inóculo

Cinetica: residuo + inóculo								
Muestra	ST(%)	SV(%ST)	Cenizas	Humedad	DQO	pH	Area-Biogás	Biogás
RSOU-1	0.36	46.1	53.8	99.6	36.3	8.35	859	26.6
RSOU-2	0.55	70	29.9	99.4	55.3	9.08	810	18.8
RSOU-3	0.58	39.1	60.9	99.4	66.7	8.98	863	17.17
RSOU-1	0.26	74.2	25.7	99.7	44.1	8.34	451	17.17
RSOU-2	0.85	78.7	21.2	99.1	161	8.34	460	20.6
RSOU-3	0.55	60.7	39.2	99.44	25.4	8.32	459	17.17
RSOU-1	0.48	89.6	10.6	51.1	24	8.41	643	10.3
RSOU-2	0.61	54.6	45.3	99.3	44.2	9.01	591	18
RSOU-3	0.46	61.6	38.3	99.5	12.3	9.65	582	13.7
RSOU-1	0.46	80	20	99.5	16	8.43	608	11.16
RSOU-2	0.78	76.8	23.1	99.2	36.1	9.12	590	15.45
RSOU-3	0.54	60	40	99.4	9.5	8.72	527	4.29
RSOU-1	0.54	27.7	72.2	99.4	12	8.53	500	9.44
RSOU-2	0.65	34.21	65.78	99.34	32	8.62	614	13.74
RSOU-3	1.85	66.2	33.7	98.1	5.2	9.1	776	10.3
RSOU-1	0.91	50.3	48.7	99	4.8	8.09	596	13.74
RSOU-2	0.7	42.2	57.7	99.2	29	8.23	528	9.44
RSOU-3	0.7	26.8	73.1	99.2	-4.5	8.06	570	7.72
RSOU-1	0.37	40.1	59.8	99.6	-1.7	8.35	403	9.44
RSOU-2	0.58	35.2	64.8	99.4	17.7	8.62	474	4.29
RSOU-3	0.78	42.8	57	99.2	1.8	8.03	576	5.15
RSOU-1	0.53	44.44	55.55	99.46	-2	8.67	345	10.3
RSOU-2	1.6	56.54	43.45	98.39	14	8.98	282	2.57
RSOU-3	1.18	63.12	36.87	98.81	-1.5	8.05	331	2.14

Con los datos obtenidos de la cromatografía de gases se puede deducir que al inicio de la experimentación las cinéticas generaban poca cantidad de biogás y se tenía más una mezcla de gases con N₂, por tal motivo cuando se hizo la cuantificación se obtuvieron

valores elevados de gases, pero no todo era biogás, conforme fueron transcurriendo los días el N_2 se fue desplazando y la cantidad de biogás aumentó, con los valores obtenidos se graficó la producción de biogás durante los 20 días de producción y el monitoreo cada tercer día como se muestra en la Figura 3.19 y 3.20.

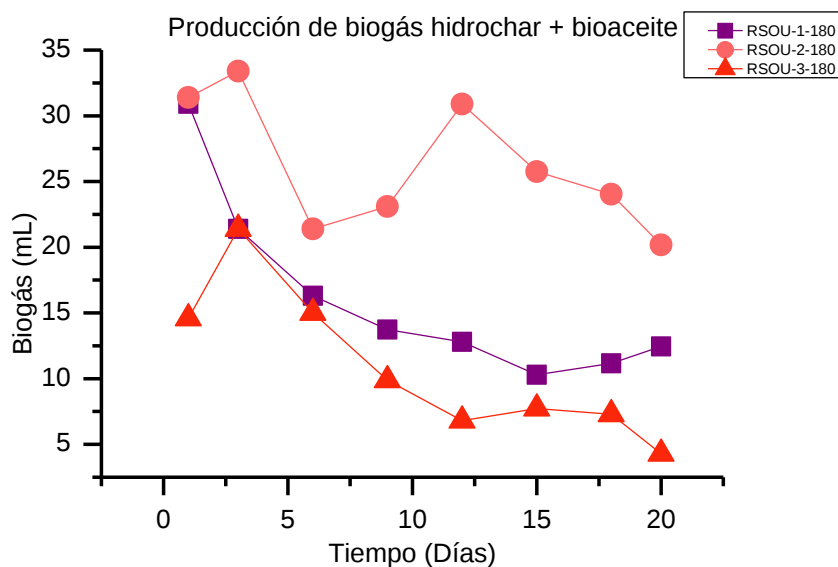


Figura 3.19 Producción de biogás hidrochar-bioaceite

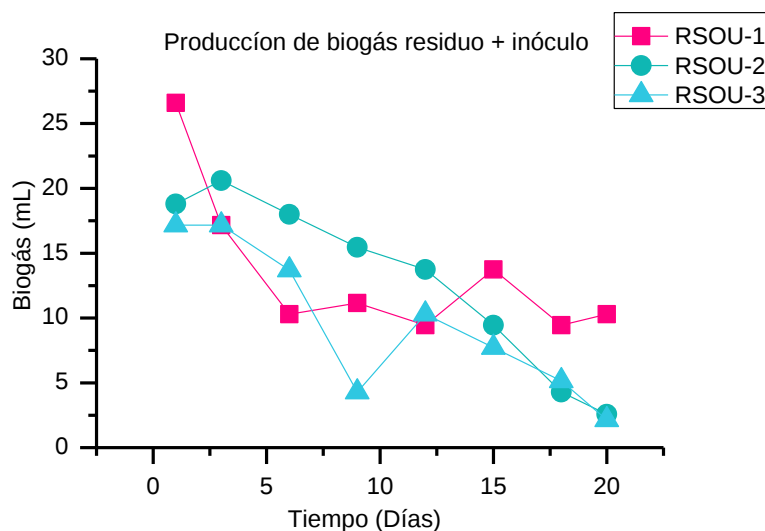


Figura 3.20 Producción de biogás Residuo-Inóculo

Con los resultados obtenidos del muestro de biogás se realizó el cálculo para el potencial bioquímico de metanización y se graficó la producción acumulada de biogás y de CH₄

En la Figura 3.21 se puede observar que la mejor condición de hidrochar y bioaceite es la de 180 °C durante 2 h ya que presenta una mayor producción de biogás en comparación con las cinéticas de residuo fresco más inóculo como se muestra en la Figura 3.22

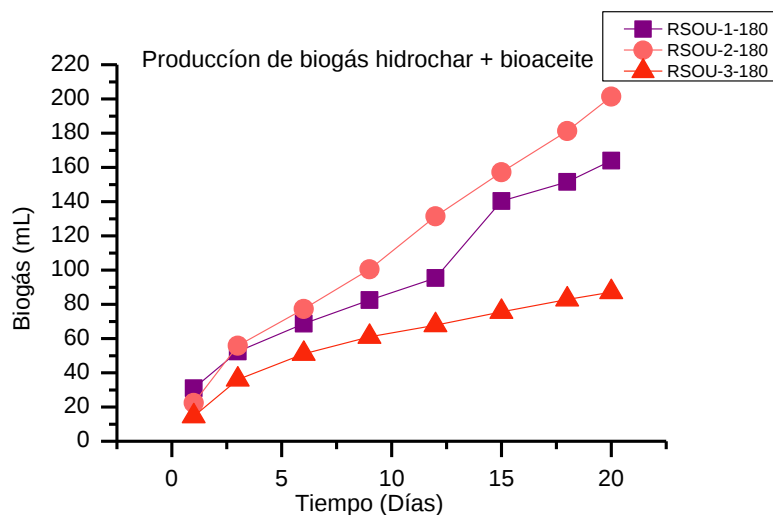


Figura 3.21 Producción acumulada de biogás

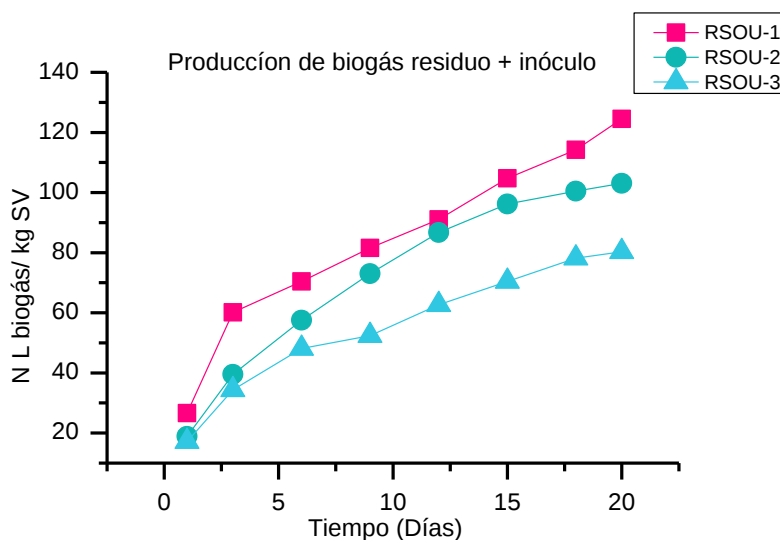


Figura 3.22 Producción acumulada de biogás

El biogás está compuesto de una mezcla de metano y dióxido de carbono en la siguiente Figura 3.23 se muestran los resultados para las pruebas con RSOU frescos y sus respectivos residuos a los que se aplicó la CHT. Se puede observar que la mayor producción de metano se logró con los residuos a los que le fue aplicada la carbonización en condiciones de 180 °C durante 2 h, además de que se logró un incremento del 34.5% de metano producido en la cinética del CHT+bioaceite a diferencia de las cinéticas de 180 °C a 1 y 3 h en las que se observa una pequeña diferencia en la producción de metano de 7.24 y 8.04 % respectivamente.

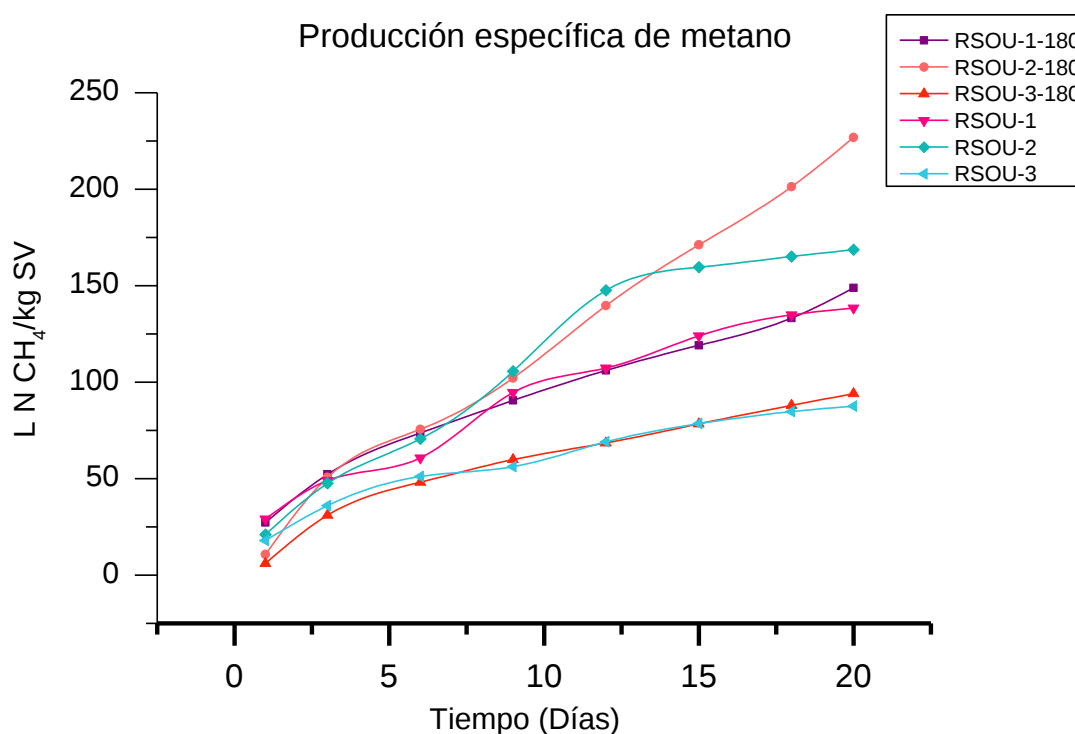


Figura 3.23 Producción acumulada de CH₄

En el caso de la cinética de RSOU con inóculo presento producción de metano sin embargo el volumen de producción fue bajo en comparación con las cinéticas en la que se empleó hidrochar y bioaceite.

Las cinéticas de residuo en mezcla con el inóculo al inicio producían mayor cantidad de bioaceite sin embargo después del tercer día la producción se observó una disminución, por otro lado, y en forma contraria la cinética de hidrochar empezó en forma lenta la producción, pero se mantuvo constante durante el tiempo de la digestión anaerobia. La mejor condición de la cinética de residuo-inóculo fue la de 180 °C-2h.

Para conocer la composición del biogás de las pruebas de biodegradabilidad anaerobia de cada muestra, el biogás fue analizado mediante cromatografía de gases. Los valores obtenidos para las cinéticas finales con las condiciones 180-1 fueron 55.7 % de metano y 44.3 % de dióxido de carbono, para la cinética 180-2 se obtuvo 55.6 % de metano y 44.4 % CO₂ y por último para la condición de 180-3 se obtuvo 62.7 5 % de metano y CO₂

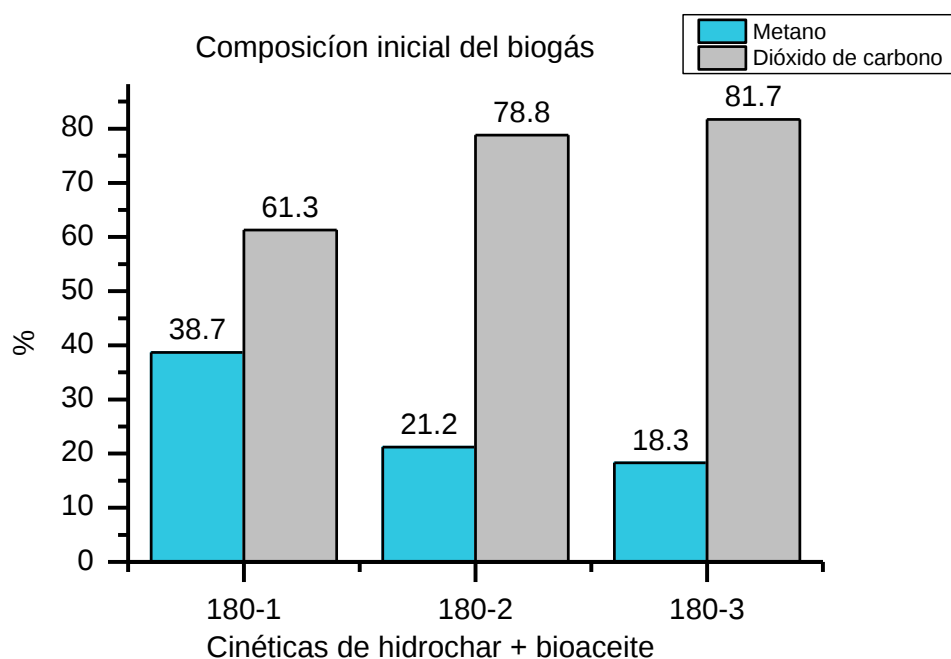


Figura 3.24 Composición inicial del biogás de hidrochar-bioaceite de RSOU

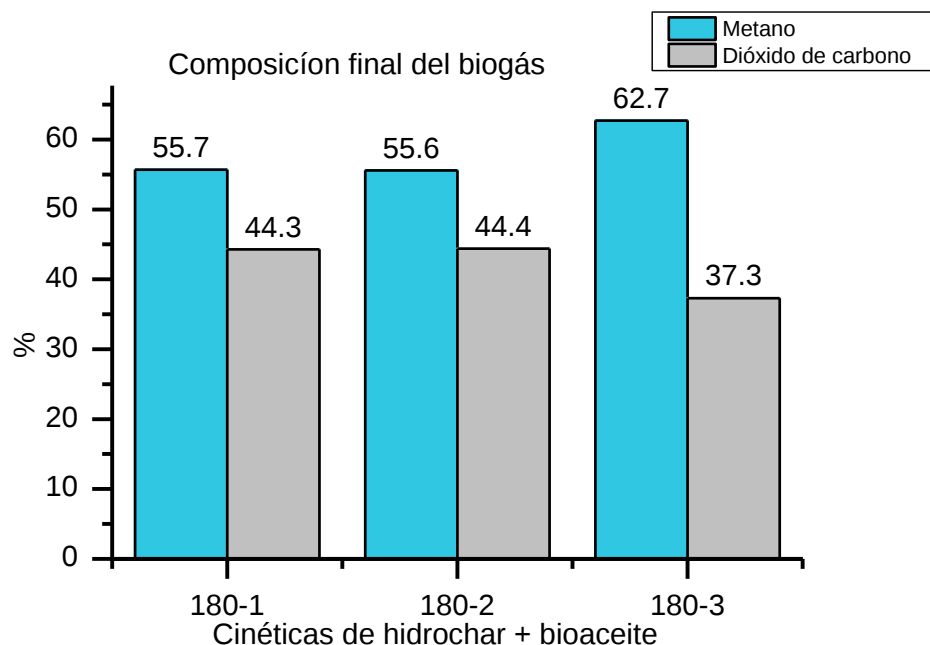


Figura 3.25 Composición final del Biogás de hidrochar-bioaceite de RSOU

En la Figura 3.24 se muestra la composición del biogás de la cinética de hidrochar-bioaceite, al inicio de la digestión anaerobia como se puede observar el volumen del metano es bajo, pero conforme se va desarrollando la DA el volumen de metano va aumentando en la Figura 3.25 se observa el volumen final de producción de metano.

Con los resultados del análisis de DQO se calculó la remoción de la misma siendo esta una medida de contaminación orgánica, he ahí la importancia de obtener valores altos en la remoción después de un tratamiento, en este caso DA.

El porcentaje de remoción más alto corresponde a las cinéticas de hidrochar-bioaceite lo que indica que la degradación de la materia orgánica con el pretratamiento de CHT se favorece en comparación con las cinéticas de residuos frescos como se muestra en la Figura 3.26.

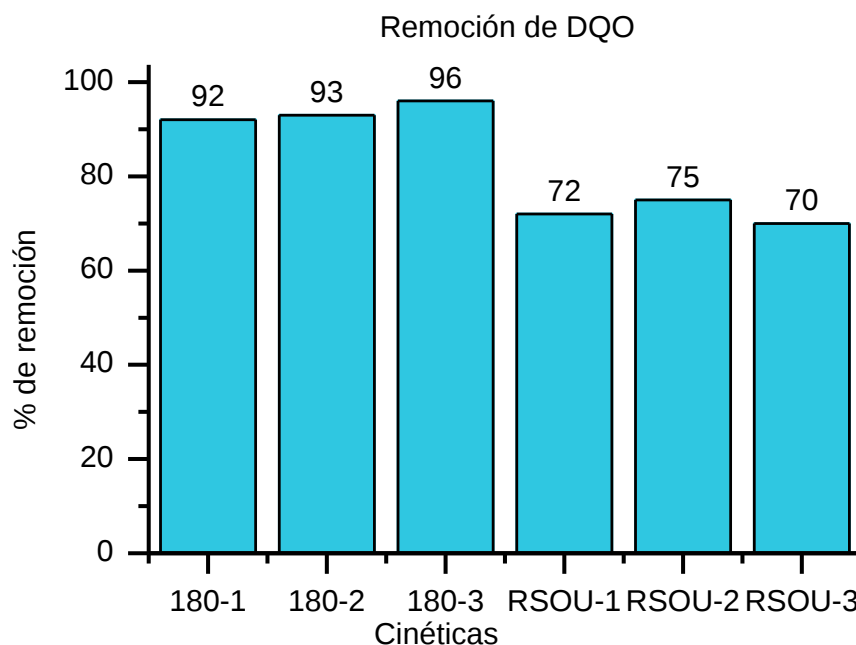


Figura 3.26 Remoción de DQO

Al igual que para los RSOU también se realizaron las cinéticas de metanización para los RC en la siguiente Tabla 3.15 se muestran los resultados obtenidos de la cinéticas de la mezcla de hidrochar y bioaceite obtenido en condiciones de 180 °C con diferentes tiempos de residencia

El rendimiento acumulado de metano que se obtuvo de estas cinéticas difiere con los del trabajo de investigación de Villamil 2017 que trabajó con diferentes tipos de sustratos(orujo de uva y lodos de depuradora de aguas residuales) y solo se utilizó la fracción líquida de la CHT (bio aceite) sin embargo importante menciona dichos valores para tener conocimiento de cómo se desarrolla la DA en diferentes condiciones, los valores PBM fueron 300 y 213 mL STP CH₄/ DQO, estos valores son superiores a los obtenidos de una DA de solo residuos fresco, 144-177 mL STP/DQO

Tabla 3.15 Caracterización fisicoquímica de las cinéticas de metanización de hidrochar-bioaceite de RC

Fecha	Cinetica: hidrochar +bioacete								
	Muestra	ST(%)	SV(%ST)	Cenizas	Humedad	DQO	pH	Area-Biogás	Biogás(mL)
Dia 1	180-1	0.85	90.49	9.5	99.14	3.2	8.63	483	72
	180-2	0.57	91.06	8.93	99.42	2.5	8.62	441	81
	180-3	0.72	82.6	17.39	99.27	3.03	8.72	398	54
	Blanco	0.61	75.06	24.93	99.38	1.4	8.67	627	0
Dia 3	180-1	1.99	57.6	42.39	98	8	8.84	230	97
	180-2	0.55	37.5	62.5	99.44	33.9	8.44	403	112
	180-3	1.35	37.98	72.01	98.47	49.3	8.5	404	108
	Blanco	0.59	58.6	52.36	98.4	1	8.6	33	0.9
Dia 6	180-1	1.29	48.9	59.35	98.26	15.25	8.05	403	29
	180-2	0.42	35.43	64.56	99.57	55.9	8.35	443	117
	180-3	0.66	36.63	68.36	99.33	56.5	8.19	350	63
	Blanco	0.64	36.87	63.12	99.35	30.8	8.56	199	0.9
Dia 9	180-1	0.6	45.69	54.3	99.39	11.7	8.21	543	36
	180-2	0.62	37.36	62.63	99.37	18.2	8.09	599	89
	180-3	0.7	32.57	67.42	99.29	26.8	8.23	566	64
	Blanco	0.65	43.25	36	99.1	3.7	8.21	210	1.8
Dia 12	180-1	0.59	46.14	53.85	99.4	28.5	8.11	583	31
	180-2	0.38	59.85	60.14	99.61	4.7	8.21	764	72
	180-3	0.97	47.44	52.55	99.2	-0.1	8.05	581	55
	Blanco	0.24	56.58	43.71	99.75	1.4	8.23	366	0.9
Dia 15	180-1	0.34	77.23	32.76	99.65	25	8.15	610	27
	180-2	0.56	79.52	22.47	99.43	28.8	8.12	589	53
	180-3	0.71	89.88	10.11	99.28	28.1	8.11	456	36
	Blanco	0.33	56.76	43.23	99.66	1	8.03	476	0.9
Dia 18	180-1	0.11	36.92	73.07	99.82	8.4	8.12	559	19
	180-2	0.88	32.06	67.93	99.11	28.3	8.05	557	25
	180-3	0.39	26.66	73.33	99.6	4.3	8.21	594	32
	Blanco	1.28	49.07	59.21	98.71	8.8	8.04	379	0.9
Dia 20	180-1	0.75	54.42	45.57	99.24	4	8.06	449	17
	180-2	0.49	39.31	69.31	99.5	-45.5	8.04	458	18
	180-3	0.8	34.73	65.26	99.19	-29.7	8.22	380	25
	Blanco	0.9	34.73	75.26	99.2	-41.5	8.05	278	1

Paralelamente se desarrollaron las cinéticas de metanización utilizando el residuo más el inóculo, los resultados se muestran en la siguiente Tabla 3.16

Tabla 3.16 Caracterización fisicoquímica de las cinéticas de metanización de RC-inóculo

Cinetica: residuo + inóculo								
Muestra	ST(%)	SV(%ST)	Cenizas	Humedad	DQO	pH	Area-Biogás	Biogás
RC-1	0.92	74.89	51.06	98.07	44.9	8.6	464	18
RC-2	1.19	92.22	77.01	98.8	40.4	8.78	414	36
RC-3	1.31	51.11	48.88	98.68	16.4	8.62	478	37
RC-1	1.63	34.1	65.89	98.36	5.6	8.87	251	81
RC-2	1.64	42.35	57.64	98.35	9.8	9.04	403	X
RC-3	0.85	59.4	68.54	99.214	15.4	8.7	403	44
RC-1	1.25	36.25	65	98.74	24	8.41	536	66
RC-2	1.23	39.22	77.1	98.76	44.2	9.01	526	72
RC-3	1.26	54.69	49.53	98.73	12.3	9.65	457	37
RC-1	1.1	42.9	77.09	98.89	26.3	8.31	622	0
RC-2	1.27	33.55	66.44	98.72	18.1	8.65	514	72
RC-3	1.25	48.6	65.28	98.89	1.5	8.45	424	27
RC-1	1.02	33.37	76.62	98.97	30.3	8.32	614	48
RC-2	0.01	65.41	74.12	98.25	12.1	8.56	614	70
RC-3	1.04	32.91	77.08	98.95	-0.5	8.23	751	24
RC-1	1.04	71.05	52.35	98.86	26.1	8.12	586	27
RC-2	1.37	57.64	62.35	98.62	24	8.32	530	75
RC-3	1.13	78.35	21.64	98.86	17.2	8.21	575	18
RC-1	0.14	35.29	64.7	99.85	4	8.05	503	20
RC-2	1.07	47.72	52.28	98.99	24.9	8.21	488	63
RC-3	0.12	35.71	64.28	99.87	1.5	8.15	602	18
RSOU-1	0.65	52.67	47.32	98.34	-38.7	8.06	332	18
RSOU-2	1.36	55.29	54.7	98.36	-37.9	8.24	277	54
RSOU-3	0.7	53.99	46	98.29	-47	8.14	293	16

Durante la DA se generó biogás y la cinética que tuvo mayor producción y se mantuvo estable a lo largo del tiempo fue la DA que fue sometida con condiciones de 180 °C 2 h como se muestra en la Figura 3.27, también se puede observar que la cinética 180-3 produjo biogás sin embargo después del día 10 la producción bajo radicalmente, esto se puede deber a un factor externo como la temperatura.

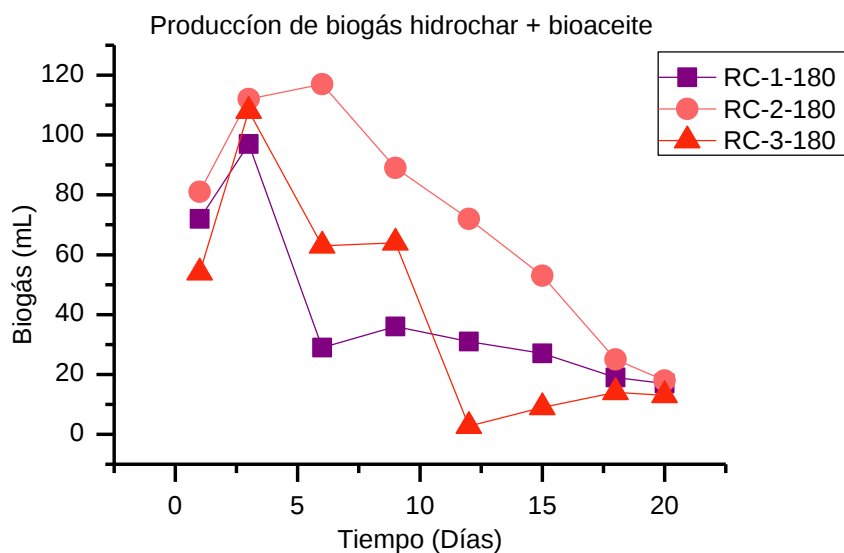


Figura 3.27 Producción de biogás hidrochar-bioaceite de RC

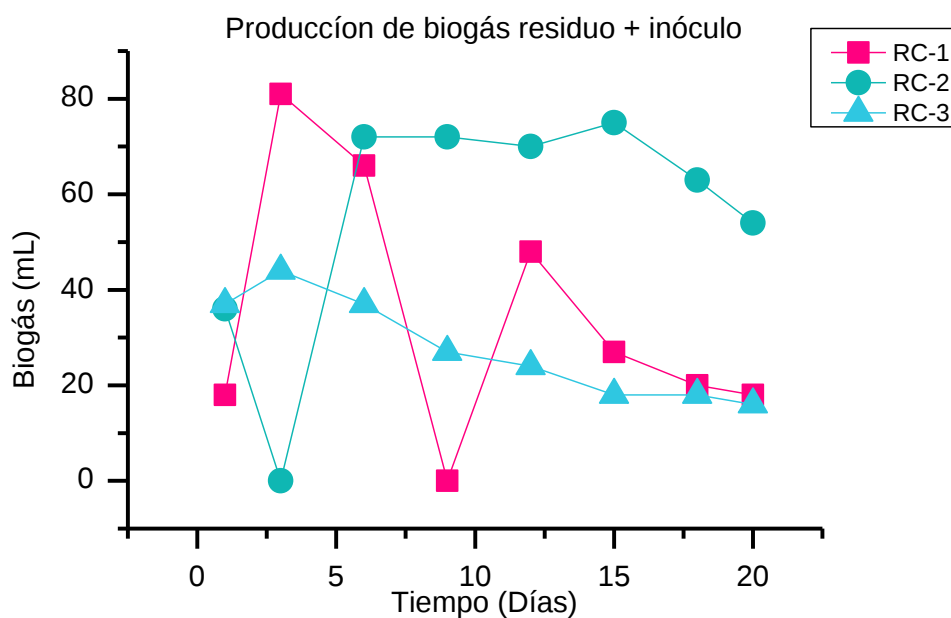


Figura 3.28 Producción de biogás de RC-Inóculo

La producción de biogás en las cinéticas de residuo fue baja e inestable en comparación con las cinéticas de hidrochar-bioaceite como se muestra en la Figura 3.28. Este comportamiento se puede presentar por el alto contenido de grupos lignocelulosos.

Si hablamos de la producción de biogás acumulado durante los 20 días de la DA se confirma que la mejor cinética es 180-2 con la mayor producción y en cuanto a las cinéticas de residuos cítricos tuvieron baja producción como se muestra en la Figura 3.29 y 3.30.

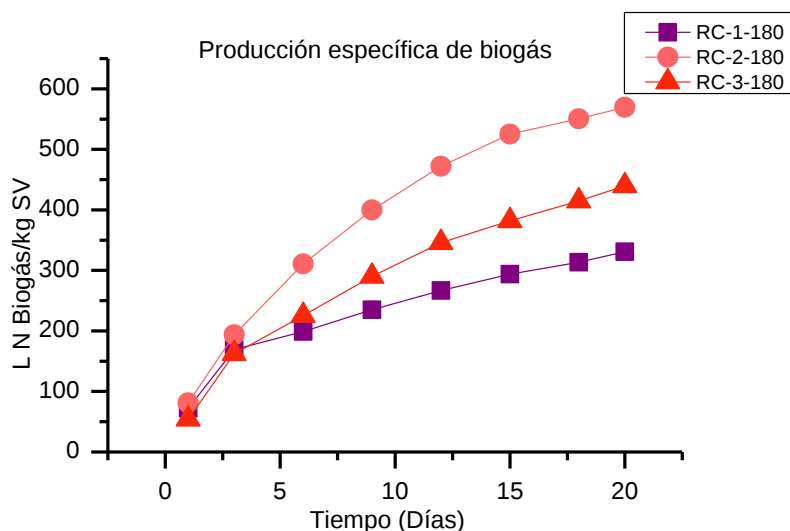


Figura 3.29 Producción acumulada de biogás hidrochar-bioaceite de RC

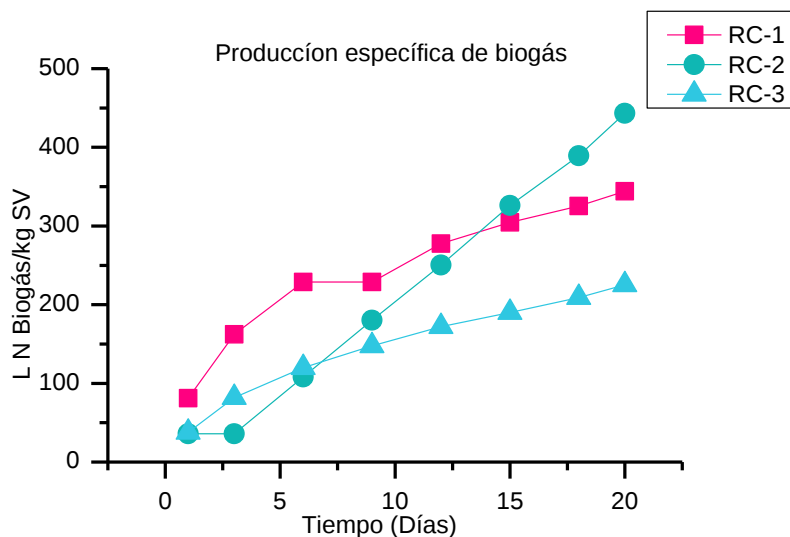


Figura 3.30 Producción acumulada de biogás RC-Inóculo

El biogás está conformado por metano y dióxido de carbono, en las cinéticas de hidrochar podemos observar que esas fueron las de mayor producción de metano como se muestra en la Figura 3.31 se muestran los resultados obtenidos de la producción de biogás provenientes de las cinéticas de la mezcla de hidrochar y bioaceite obtenido en condiciones de 180 °C a diferentes tiempos de residencia, la mejor cinética en cuanto a producción fue la obtenida a 180-2, a diferencia de los RSOU, los RC pre tratados mediante la carbonización hidrotérmica, presentan en todos los casos incrementos importantes en la producción de metano en comparación con los residuos frescos. El mejor de los casos corresponde a los RC sometidos a carbonización a 180 °C y 3 h con un 99.2 % de incremento en la producción de metano.

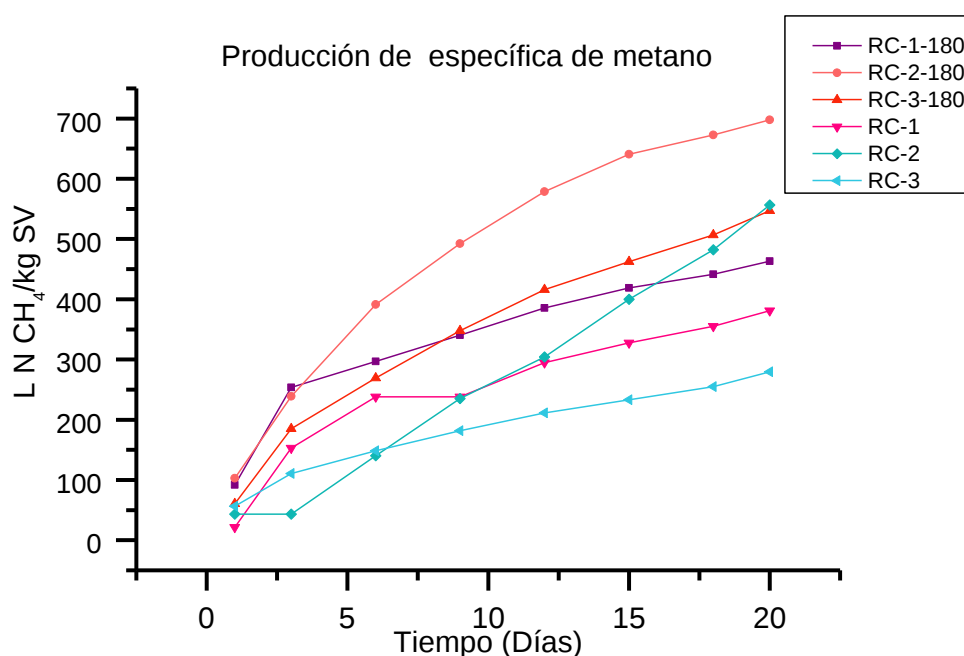


Figura 3.31 Producción acumulada de CH₄ hidrochar-bioaceite de RC

La relación entre la hidrochar – bioaceite que se emplea para las cinéticas es un factor muy importante ya que puede inhibir la DA por la presencia de ácidos grasos volátiles como es el caso del trabajo de investigación Villamil, (2020) donde se utilizó la fracción líquida de la CHT, las proporciones utilizadas impidieron la mejor producción de biogás reportando valores más bajos en comparación con la DA de residuos frescos, se podría

considerar que la relación que se utilizó en este trabajo de investigación fue la más favorable ya que se obtuvo una mejora en la etapa de metanización.

En la Figura 3.32 se muestra la composición del biogás de la cinética de hidrochar-bioaceite desde el inicio de la DA presenta un volumen significativo de metano en las tres cinéticas y como se puede observar en la Figura 3.33 el volumen final de metano fue un valor importante.

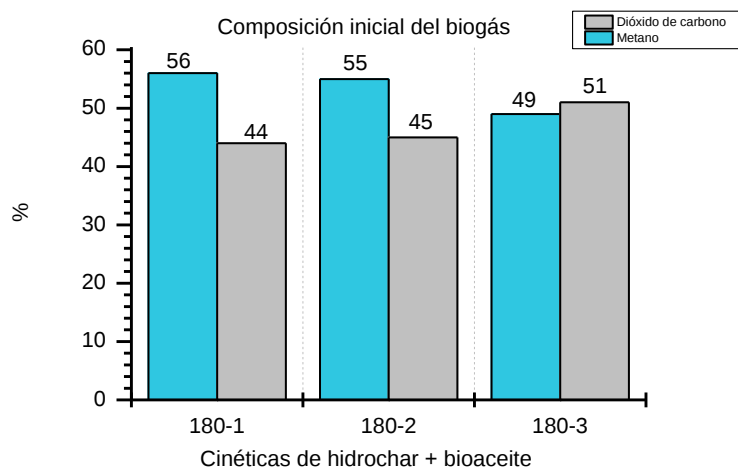


Figura 3.32 Composición inicial del biogás de hidrochar-bioaceite de RC

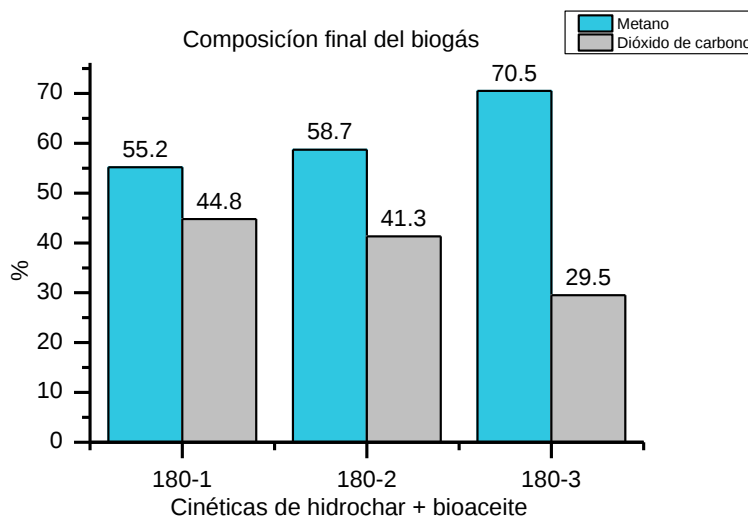


Figura 3.33 Composición final del biogás de hidrochar-bioaceite de RC

Otro parámetro importante es la remoción de la DQO como se plateó anteriormente la remoción que se obtuvo con estas cinéticas de hidrochar-bioaceite de RC son considerablemente altas sin embargo las cinéticas de RC fresco son bajas ya que en su estructura presentan alto contenido de lignina haciéndolos resistentes a la degradación , de acuerdo con Fonseca et al., 2021 aparte de la presencia de la lignina pueden estar presentes otros compuestos que se pueden solubilizar en condiciones naturales y por eso necesitan un pretratamiento, los valores de porcentaje de remoción se pueden observar en la Figura 3.34.

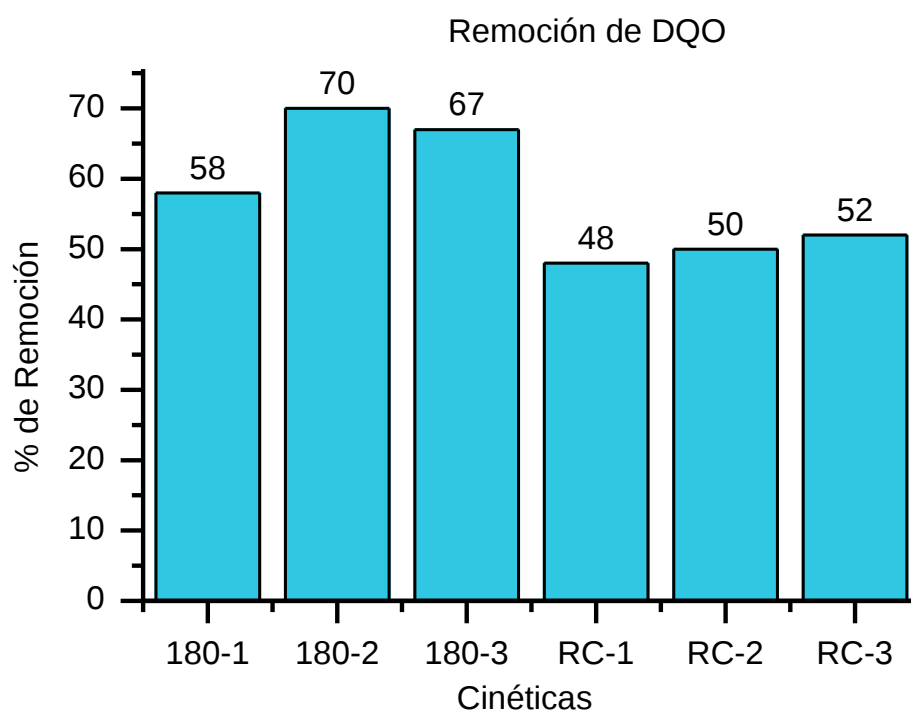


Figura 3.34 Remoción de DQO

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Tanto los residuos RC y RSOU presentan un pH ácido que puede ser un inhibidor en la digestión anaerobia, también contienen aceites esenciales por lo que se establecieron las condiciones adecuadas para no alterar los valores de % SV, en cuanto a la estructura de los residuos que está formada por grupos lignocelulósicos se concluye que la mejor condición para romper los enlaces de lignina y hemicelulosa es a una temperatura de 180 °C y pueden llegar a ser más rápida la degradación sin contaminar al medio ambiente.

En cuanto al hidrochar obtenido presenta una mejor carbonización en los tiempos de retención de 2-3 h y de acuerdo con el rendimiento del hidrochar de RC se obtiene mayor rendimiento a partir de las 2 h de tiempo de retención con temperatura de 180 °C, esto se debe a su estructura fibrosa.

De acuerdo con las determinaciones fisicoquímicas del hidrochar y bioaceite, es notable la reducción de humedad de la muestra cuando son sometidos a alta temperatura y un tiempo de residencia de 3 h, en cuanto al pH de la fracción sólida no se ve influenciado por la temperatura, sin embargo, el pH de la fracción líquida si se ve afectado con tendencia a incrementarse hasta 4.4 por evaporación de los ácidos que contiene. Adicionalmente al hidrochar se le realizó un análisis de espectroscopia ultravioleta-visible, infrarrojo y microscopia electrónica de barrido para identificar los grupos funcionales presentes como C=N y C=C que ayudan a potencializar la digestión anaerobia principalmente durante la metanogénesis, refiriendo se a la estructura se confirmó que se obtuvo un hidrochar con las características similares a las de un carbón de mina.

Con base a las experimentaciones y resultados obtenidos de este trabajo de investigación, se concluye que la obtención de hidrochar y bioaceite a partir de los RC y RSOU es viable, ya que se están generando un hidrochar con propiedades similares a las de un carbón de mina y un bioaceite rico en propiedades combustibles, durante la CHT se aplican variaciones de temperatura y tiempo de residencia, se observó que estos

afectan la estructura y propiedades de los mismos. Los productos obtenidos poseen un alto potencial como combustible y potenciador de la digestión anaerobia.

Acerca de la producción de biogás durante la DA se obtuvieron resultados importantes para las cinéticas de hidrochar-bioaceite de cada uno de los residuos, lo que nos confirma que son más fáciles de degradar estos residuos si les aplica un pretratamiento como la CHT, ya que las cinéticas de residuos fresco e inculo tuvieron una producción baja e inestable de biogás.

Las mejores condiciones para la producción de biogás fueron de los hidrochar y bioaceite obtenidos a 180 °C durante 2 h (180-2) de ambos residuos.

Para trabajos futuros se recomienda ajustar el pH de los residuos antes de realizar la CHT ya que el pH alcalino favorece la formación del hidrochar, al realizar análisis y cálculos de los ácidos grasos volátiles al hidrochar y bioaceite obtenidos confirman que los AGV afectan durante la digestión anaerobia a la producción de biogás y por último sería conveniente trabajar las cinéticas de metanización con los hidrochar y bioaceite obtenidos a 200 °C con los diferentes tiempos de retención.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Ahmed Khan, T., A. Kim, A. Gupta, S. Jamarib y R. Josec. 2018. Synthesis and characterization of carbon microspheres from rubber wood by hydrothermal carbonization. *J Chem Technol Biotechnol*. 94. 1374-1383.
- Antero, R., A. Alves, S. Oliveira, S. Ojala y S. Brum. 2019. Challenges and alternatives for the adequacy of hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass in cleaner production systems: a review. *ELSEVIER*. 99.
- Antwi, E., N. Engler, M. Nelles y M. Schüch. 2019. Anaerobic digestion and the effect of hydrothermal pretreatment on the biogas yield of cocoa pods residues. *ELSEVIER*. 88. 131-140.
- Appa. 2021. La Asociación de empresas de energías renovables. Biomasa <https://www.appa.es/appa-biomasa/que-es-la-biomasa/> (consultada agosto, 2021)
- Basso, D., F. Patuzzi, D. Castello, M. Baratieri, C. Rada, E. Weiss-hortala, L. Fiori, D. Basso, F. Patuzzi, D. Castello, M. Baratieri, y E. Rada. 2018. Agro-industrial waste to solid biofuel through hydrothermal carbonization To cite this version : HAL Id : hal-01609111 carbonization.
- Bento, L. R., Castro, A. J., Moreira, A. B., Ferreira, O. P., y Melo, M. C. 2018. Release of nutrients and organic carbon in different soil types from hydrochar obtained using sugarcane bagasse and vinasse. *Geoderma*. **334**:24-32.
- Coordinación de Limpia publica y ecología. 2021. Nuevo sistema de recolección de residuos sólidos urbanos. de Limpia publica y ecología de Orizaba Sitio web: <http://www.orizaba.gob.mx/Dependencias/Limpia-p%C3%BAblica>
- Córdoba, F.C. 2021.Desarrollo de absorbentes de CO₂ sostenibles a partir de residuos de la industria alimentaria. Universidad de Oviedo.
- Choe, U., A.M. Mustafa, X. Zhang, K. Sheng, X. Zhou, y K. Wang. 2021Effect of hydrochar pretreatment and bamboo hydrochar addition on anaerobic digestion of tofu residue for biogas production. *ELSEVIER*.336.
- Dong, X., S. Guo, H. Wang, Z. Wang y X. Gao. 2018. Physicochemical characteristics and FTIR-derived structural parameters of hydrochar produced by hydrothermal

- carbonisation of pea pod (*Pisum sativum* Linn.) waste. Springer.
- Endesa.2021.<https://www.fundacionendesa.org/es/centrales-renovables/a201908-central-de-biomasa>
- Fang, J., L. Zhan, Y. Sik-ok y B. Gao. 2017. Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass.ELSEVIER.75.7
- Fonseca,A.Y, S.S.C.Silva, , B.A.Camargos, S.Q. Silva,H.J.L.Wandurraga,L.V.A.Gurgel y B.E.L.Baeta.(2021).Influence of hidrothermal pretreatment conditions,typology of anaerobic digestion system and microbial profile in the production of volatile fatty acids from olive mill solid waste.ELSEVIER,2213-3437.
- Gómez,M.A. 2017.Determinación del Potencial Bioquímico de Metano y del Potencial de Suministro Eléctrico Neto de la Fracción Orgánica de los Residuos Sólidos Urbanos de Mercados de Abasto del Distrito de Arequipa.Universidad Catalica de San Pablo.
- Holliger, C., M. Alvez, I. Angelidaki y A. Pauss. 2020 Towards a standardization of biomethane potential tests. Water Science y Technology, 74, 2515-2522.
- Ischia, G. y L. Fiori. 2020. Hydrothermal Carbonization of Organic Waste and Biomass: A Review on Process, Reactor, and Plant Modeling. Waste and Biomass Valorization, 89.
- Li, Y., A. Meas, S. Shan, R. Yang, X. Gai, H. Wang y N. Tsend. (2018). Hydrochars from bamboo sawdust through acid assisted and two-stage hydrothermal carbonization for removal of two organics from aqueous solution. Bioresource Technology, 261, 257–264
- Lucian, M. y L. Fiori. 2017. Hydrothermal carbonization of waste biomass: Process design, modeling, energy efficiency and cost analysis. Energies, 10(2).
- Minaret, J. y A. Dutta. 2016.Comparison of liquid and vapor hydrothermal carbonization of corn husk the use as a solid fuel.ELSERVIER.804-811.
- Moncayo, R. 2018 Aprovechamiento de subproductos agronómicos. Revista academica de investigacion. 29.
- Muñoz-valeriano, C., N. A. Vallejo-cantú, A. Alvarado-lassman y J.M. Méndez-Contreras. 2020. Caracterización fisicoquímica de hidrochar , producido a partir de la fracción sólida de residuos de frutas y verduras y residuos cítricos. 5(1), 9–17.
- Nizamuddin, S., H. Ahmed-Balochb, G. Griffin, N. Mubarak, A. Bhutto, R. Abrod, A.

- Shaukat y Brahim S. 2017. An overview of effect of process parameters on hydrothermal carbonization of biomass, 73,1289-1299.
- Obispo, F., 2017. Optimización del procesamiento de las cáscaras de mandarina, naranja, limón y toronja; para la obtención de la d-glucosa y el ácido galacturónico y una potencial aplicación industria. Tesis de licenciatura. universidad mayor de san andres.Bolivia.
- Park, S., Y. M. Yoon., S. Kuk-Han., D. Kim. y H. Kim. 2017. Effect of hydrothermal pre-treatment (HTP) on poultry slaughterhouse waste (PSW) sludge for the enhancement of the solubilization, physical properties, and biogas production through anaerobic digestion.ELSEVIER.51. 175-182.
- Parmar, P. y A. Ross. 2019. Integration of Hydrothermal Carbonisation with Anaerobic Digestion; Opportunities for Valorisation of Digestate. Energies.12. 1586.
- Patel, N., B. Acharya y P. Basu. 2021. Hydrothermal Carbonization (HTC) of Seaweed (Macroalgae) for Producing Hydrochar.Energies.14. 1805.
- Paul, S. y A. Dutta. 2018. Challenges and opportunities of lignocellulosic biomass for anaerobic digestion. ELSEVIER. 130. 164-174.
- Pecchi, M. y M. Baratieri. 2019. Coupling anaerobic digestion with gasification, pyrolysis or hydrothermal carbonization : A review. 105(February), 462–475.
- Reyes-Aguilera, E. A. 2018. Generación de biogás mediante el proceso de digestión anaerobia, a partir del aprovechamiento de sustratos orgánicos. Revista Científica de FAREM-Estelí, 24, 60–81.
- Rosas-Mendoza, E. S., J.M. Méndez-Contreras,A. Martínez-Sibaja, N.A. Vallejo-Cantú y A. Alvarado-Lassman. 2018. Anaerobic digestion of citrus industry effluents using an Anaerobic Hybrid Reactor. Clean Technologies and Environmental Policy, 20(7), 1387–1397.
- Solleiro,JL. y O. Mejía,"produccion de citricos e inovacion:una oportunidad de inovacion para Mexico" Universidad Nacional Autonoma de Mexico, 2019
- Schlegel, M., B. Ibrahim, J. Frass, N. Kanswohl y J. Zosel. 2018. Hydrothermal carbonization processes to increase the transportability of plant biomasses. Poznan University of Technology.8.169-178.

- Sliz, M and M. Wilk, "A comprehensive investigation of hydrothermal carbonization: Energy potential of hidrochar derived from *Virginia mallow*", *Renewable Energy*, Vol. 156, p. 942-950. 2020
- Vargas, Y. y L. Pérez. 2018. Aprovechamiento de residuos agroindustriales para el mejoramiento de la calidad del ambiente. Facultad de ciencias básicas.14.59-72.
- Vasco-Correa, J., X. Ge y Y. Li. 2016. Biological Pretreatment of Lignocellulosic Biomass. Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery, 561–585
- Villamil, J. 2019. Valorization of secondary sludge by hydrothermal carbonization coupled with anaerobic digestion. Tesis de Doctorado.Universidad Autonoma de Madrid.España.
- Zoghلامي, A., y G. Paës. 2019. Lignocellulosic Biomass: Understanding Recalcitrance and Predicting Hydrolysis. *Frontiers in Chemistry*, 7.