

Utilización de residuos de naranja y limón como una fuente potencial de biocombustible sólido

Arlette Lopez-Puga^a, Juan Manuel Reyes-Contreras^a, Norma Alejandra Vallejo-Cantú^a, Alejandro Alvarado-Lassman^a, Erik Samuel Rosas-Mendoza^b

^aDivision de Estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Tecnológico de Orizaba, Av. Oriente 9, 852. Col. Emiliano Zapata Orizaba, Veracruz C.P. 94320, México
m21010159@orizaba.tecnm.mx

^bCONACYT- Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Orizaba, Av. Oriente 9, 852. Col. Emiliano Zapata Orizaba, Veracruz C.P. 94320, México

Área de participación: Ingeniería Química

Resumen

México es uno de los principales países generadores de residuos sólidos cítricos (RSC), ocasionando una problemática ambiental y económica, sin embargo, dichos residuos pueden ser aprovechados transformándose en productos de valor agregado. El objetivo de la presente investigación es analizar los residuos sólidos de naranja (RSN) y limón (RSL) como una fuente de biomasa con alto potencial como biocombustible sólido. Se realizó una caracterización fisicoquímica a tres diferentes mezclas, las cuales estuvieron conformadas por 200 g de RSC en las siguientes proporciones naranja-limón (% m/m): (1) 70:30, (2) 50:50 y (3) 30:70. Dentro de los resultados obtenidos destacan los valores del porcentaje de humedad debido a que en las tres mezclas de RSN y RSL el porcentaje de humedad es superior al 80 %, y el porcentaje de SV ya que en las tres mezclas de RSC se obtuvieron porcentajes mayores al 94 %, lo que asegura que el hidrochar sea rico en carbono. Como conclusión, los RSC de naranja y limón analizados en este trabajo son viables de ser sometidas al proceso de carbonización hidrotérmica y utilizados como biocombustibles sólidos.

Palabras clave: Carbonización hidrotérmica, Residuos sólidos cítricos, Biocombustibles sólidos.

Abstract

Mexico is one of the main countries that generates citrus solid waste (CSW), causing environmental and economic problems, however, said waste can be used by transforming it into value-added products. In the present investigation, the solid orange waste (SOW) and lemon (SLW) were analyzed as a source of biomass with high potential to be used as solid biofuel. A physicochemical characterization was carried out on three different mixtures, which were made up of 200 g of CSW in the following orange-lemon proportions (% m/m): (1) 70:30, (2) 50:50 and (3) 30:70. Among the results obtained, the values of the percentage of humidity stand out because in the three mixtures of SOW and SLW the percentage of humidity is greater than 80 %, and the percentage of SV since in the three mixtures of RSC higher percentages were obtained. to 94 %, which ensures that the hydrochar is rich in carbon. In conclusion, the orange and lemon CSW analyzed in this work are viable to be subjected to the hydrothermal carbonization process and used as solid biofuels.

Key words: Hydrothermal Carbonization, Citrus Solid Waste, Solid biofuels.

Introducción

Actualmente, en México se generan 42 millones de toneladas de residuos sólidos, de los cuales el 38 % corresponde a los residuos sólidos orgánicos, es decir, 16 millones de toneladas de RSO [1]. Por su parte, se generan alrededor de 2.3 a 2.8 millones de toneladas de residuos sólidos de naranja y de 1.3 a 1.6 millones de toneladas de residuos sólidos de limón [1]. Esto ocasiona desafíos en relación con la contaminación de la tierra, el suelo y la gestión general de desechos húmedos/semisólidos [2]. Sin embargo, las diferentes partes de estos residuos cítricos pueden usarse como biomasa con alto contenido de carbono. Las cáscaras de cítricos se consideran la principal fuente de residuos de cítricos que tiene varias características apropiadas, que incluyen precios bajos, desechables, abundantes e inofensivos [3].

Por su parte, la demanda energética a nivel mundial y nacional ha incrementado en los últimos años, esto como consecuencia del aumento de la población. En el año 2020, el consumo de energía en México superó 15.36 % a la producción de energía primaria, este comportamiento se debe a que en 2020 hubo una disminución del consumo de energía equivalente al 11.17 % respecto al año 2019, y un aumento en la producción de energía del 7.14 % respecto al año anterior [4]. Del total de producción de energía primaria en México en el año 2020, el 11.25 % corresponde a las energías renovables, destacando a la biomasa como materia prima con un 6.34 % lo que representa 429.94 PJ del total de 6,784.70 PJ que se produjeron en el país [4]. El índice de independencia energética es equivalente a 0.87 en el año 2020 lo que quiere decir que la producción de energía primaria sólo cubrió el 87 % de la energía que se consumió en el país, por lo que existió un déficit del 13 % de la demanda energética del país [4]. Se sabe que los métodos convencionales para generar energía como el uso de petróleo, y energía nuclear tienen un impacto negativo en el ambiente y la salud humana. Es por ello por lo que surgen tecnologías de energías renovables como vías alternas, una de ellas es la generación de biocombustibles a través de procesos termoquímicos [5].

En los procesos de conversión termoquímica, la energía es producida por aplicación de calor y por procesos químicos [6]. Dentro de estos procesos se encuentra la carbonización hidrotérmica donde la biomasa se encuentra rodeada de agua en fase líquida en reactores de elevada presión. La temperatura de reacción generalmente determina el tipo y la cantidad que se producirá. La mayor parte de la materia orgánica se convierte en sólidos (hidrochar) con una cantidad muy pequeña de gas (15 %) cuando se mantiene la temperatura del proceso por debajo de 220 °C y las presiones correspondientes de hasta 2 MPa. El proceso generalmente se lleva a cabo a temperaturas que oscilan entre 180 y 250 °C por un período de 4 y hasta 24 horas. Después de la reacción, se produce un producto acuoso negro que contiene partículas de carbono finamente dispersas en forma coloidal. Este producto se llama hidrochar [7]. En la Figura 1 se puede observar un esquema del proceso de carbonización hidrotérmica.



Figura 1. Esquema del proceso de carbonización hidrotérmica de biomasa.

El hidrochar encuentra aplicaciones como un buen adsorbente para contaminantes nocivos, materia prima para celdas de combustible de carbono y mejorador del suelo. Esta técnica es especialmente adecuada para procesamiento de residuos con alto contenido de humedad hasta el 90 %. Por tanto, este método se puede utilizar eficazmente para la conversión de desechos alimentarios [7]. La estructura química y el contenido energético del hidrochar son similares a los del carbón natural, lo que lo hace apto para su uso como combustible sólido en procesos de combustión convencionales [8]. Además, puede ser empleado como opción de tratamiento de residuos (reducción de volumen), material de carbono para adsorción y como acondicionador del suelo, almacenamiento de energía y pretratamiento para digestión anaerobia [9].

En investigaciones recientes que han empleado el proceso de CHT se ha reportado que: Yanpei *et al.* [10], utilizaron lodos de depuradora y lignito como materia prima para analizar las características y capacidades del hidrochar producido por el proceso de carbonización hidrotérmica en un rango de temperatura de 120 a 300 °C. De acuerdo con sus resultados, encontraron que el hidrochar contenía excelentes características sinérgicas como

carbono fijo, menos materia volátil y alto poder calorífico. Por su parte, Kumar *et al.* [11], investigaron el efecto de la carbonización hidrotérmica a las pieles del café, el proceso se llevó a cabo a temperatura de 180, 200, 230 y 260 °C. El proceso de CHT aumentó la densidad de energía del producto sólido, con temperaturas más altas que aumentaron más la densidad de energía. El pH del producto líquido estuvo cerca de 4.5 para todos los experimentos. Las concentraciones de glucosa, galactosa y arabinosa en el producto líquido de CHT disminuyeron con las temperaturas de CHT más altas. Por lo tanto, la carbonización hidrotérmica puede convertir las pieles plateadas del café en un producto sólido de mayor valor combustible y un líquido rico en azúcares monoméricos. La temperatura de procesamiento afecta la densificación energética del bioproducto sólido y el contenido de azúcar del bioproducto líquido [11]. Por otro lado, Iñiguez *et al.* [12], sometieron una mezcla de plásticos obtenidos del mar al proceso de CHT utilizando agua de mar como disolvente. De este modo, se pudo examinar las características de los productos finales obtenidos y probar la viabilidad de convertir los desechos plásticos marinos en combustible. Kangxin *et al.* [13], analizaron las correlaciones entre la composición química de complejos de la cáscara de naranja como biorresiduos típicos y la estructura fisicoquímica de su hidrochar derivado, que podría utilizarse para ajustar las propiedades del hidrochar para aplicaciones específicas (por ejemplo, adsorbente, combustible) regulando las proporciones respectivas de cada componente en los biorresiduos.

La presente investigación tiene por objetivo analizar los residuos de naranja y limón como una fuente de biomasa con alto potencial como biocombustible sólido.

Metodología

La metodología empleada para la presente investigación se muestra en la Figura 2.

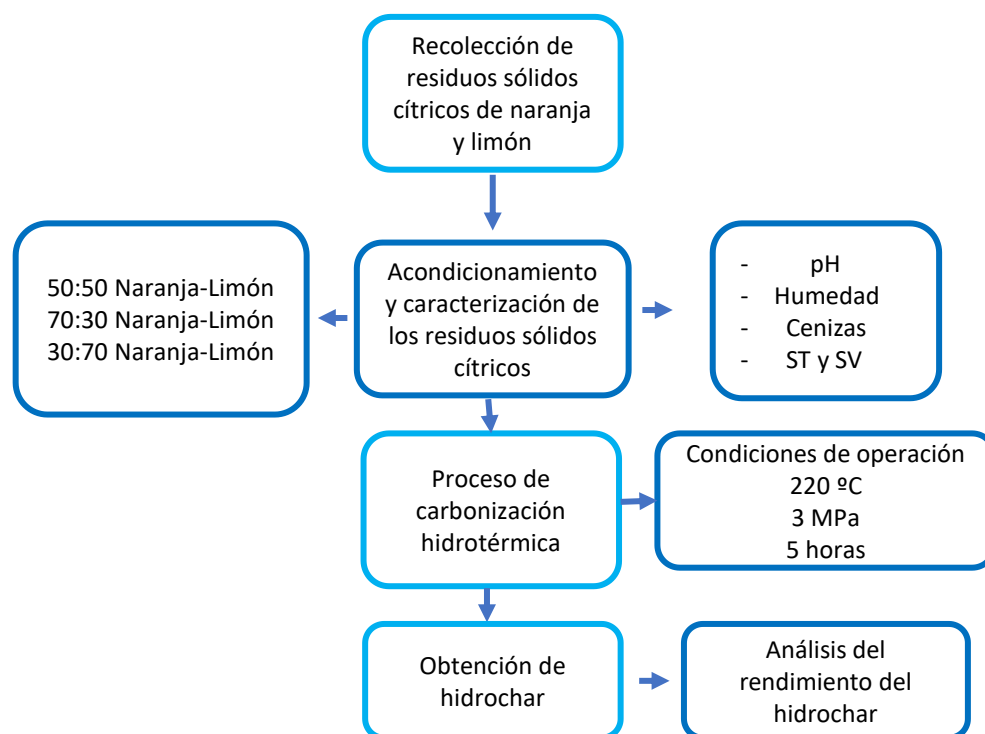


Figura 2. Diagrama experimental.

Recolección de los Residuos Sólidos Cítricos

Los residuos sólidos de naranja (RSN) y residuos sólidos de limón (RSL) fueron recolectados de los establecimientos comerciales y de jugos que se encuentran en la periferia del Instituto Tecnológico de la ciudad

de Orizaba, Veracruz. Dicha actividad fue realizada en el periodo enero-febrero 2022. Posteriormente, los RSC fueron transportados al Laboratorio de Ambiental I, el cual se ubica dentro del Instituto Tecnológico de Orizaba, en donde fueron almacenados y refrigerados a 4 °C.

Acondicionamiento y caracterización de los RSC

Se realizó clasificación de los RSC por selección manual, se separaron los RSN y RSL.

Una vez que fueron clasificados los RSN y RSL, se procedió a cortar las cáscaras en pequeños trozos de aproximadamente 2 cm, esto para facilitar su caracterización fisicoquímica. En la Figura 3 se observa dicho procedimiento.



Figura 3. Acondicionamiento de RSC a) Corte de RSN, b) Corte de RSL.

Se prepararon tres mezclas diferentes, las cuales estuvieron conformadas por 200 g de RSC en las siguientes proporciones (% m/m): 70:30 naranja-limón (mezcla 1), 50:50 naranja-limón (mezcla 2) y 30:70 naranja-limón (mezcla 3).

Para realizar la caracterización de las mezclas de RSC, se realizaron por triplicado las determinaciones analíticas que se mencionan a continuación en la Tabla 1.

Tabla 1. Determinaciones analíticas.

Parámetro	Método	Equipo
pH	Potenciómetro 4500-H+ B Standard Methods	Potenciómetro OAKTON
Humedad	Método gravimétrico 2540 B SM Standard Methods	Estufa Riossa
Cenizas	Método gravimétrico 2540 E SM	Mufla 1300 Furnace
Sólidos Totales	Método gravimétrico 2540 B SM Standard Methods	Estufa Riossa
Sólidos Volátiles	Método gravimétrico 2540 E SM	Mufla 1300 Furnace

Determinación de pH

Para la determinación de pH, se pesaron 10 g de cada una de las tres mezclas, introduciéndolos en un vaso de precipitado de 50 mL, respectivamente. Se añadieron 20 mL de agua destilada y se mezcló con un agitador

durante 30 minutos. Se dejó reposar 15 minutos y se introdujo el electrodo del Potenciómetro OAKTON con cuidado en cada muestra, se esperó unos segundos para su estabilización y finalmente se determinó el valor de pH, de acuerdo con la determinación de Potenciómetro 4500-H+ B Standard Methods. Se registra el valor obtenido.

Determinación de humedad

Para la determinación de humedad, se empleó el método gravimétrico, primero se pesó una muestra de cada una de las tres mezclas de RSC (P) utilizando una balanza OHAUS, y en seguida se introdujeron en una Estufa Riossa a temperatura de 110 °C durante 24 horas para su secado. Transcurrido el tiempo la muestra se pesó nuevamente para obtener su peso constante (P'). Empleando la Ecuación (1) se determinó el porcentaje humedad.

$$\% \text{ Humedad} = \frac{P}{P'} * 100 \quad (1)$$

Donde:

P = Masa de agua (g)

P' = Masa de la muestra (g)

Determinación de cenizas

El porcentaje de cenizas en base seca se calculó introduciendo la muestra obtenida en la determinación de humedad a una Mufla marca Barnstead Thermolyne 1300 Furnace durante un tiempo de 2 horas a 550 °C. La cantidad de cenizas se determinó mediante la destrucción de la materia orgánica presente en la muestra por calcinación y determinación gravimétrica del residuo. Se expresa en porcentaje (g/100 g de muestra) y se obtuvo mediante la Ecuación (2):

$$\% C = \frac{P_3 - P_1}{P_2 - P_1} * 100 \quad (2)$$

Donde:

C = Porcentaje de cenizas en base seca (%)

P₁ = Peso del crisol vacío (g)

P₂ = Peso del crisol más la muestra seca (g)

P₃ = Peso del crisol más la muestra calcinada (g)

Determinación de Sólidos Totales

Para la determinación de sólidos totales, se pesó un crisol previamente sometido al método de peso constante, se registró su peso. Posteriormente se añadió una muestra de alguna de las tres mezclas y se anotó su peso. Después se metió el crisol a la estufa durante 24 horas a 105 °C. Transcurrido el tiempo, se sacó el crisol y se registró su peso. La cantidad de sólidos totales se determinó mediante la Ecuación (3):

$$\% ST = \frac{P_3 - P_1}{P_2} * 100 \quad (3)$$

Donde:

ST = Porcentaje de sólidos totales (%)

P₁ = Peso del crisol vacío (g)

P₂ = Peso de la muestra (g)

P₃ = Peso del crisol más la muestra seca (g)

Determinación de Sólidos Volátiles

Para la determinación de sólidos volátiles, se introdujeron a la mufla durante 2 horas a 550 °C la muestra final que previamente fue obtenida en la determinación de sólidos totales. Una vez transcurrido el tiempo, se pesó la muestra calcinada y se registró su peso. La cantidad de sólidos volátiles se determinó mediante la Ecuación (4):

$$\% SV = \frac{P_3 - P_4}{P_3 - P_1} * 100 \quad (4)$$

Donde:

SV = Porcentaje de sólidos volátiles (%)

P₁ = Peso del crisol vacío (g)

P_2 = Peso de la muestra (g)
 P_3 = Peso del crisol más la muestra seca (g)
 P_4 = Peso del crisol más la muestra calcinada (g)

Proceso de carbonización hidrotérmica

Una vez realizada la caracterización de las diferentes mezclas de residuos sólidos cítricos, se procedió a someter la materia prima al proceso de carbonización hidrotérmica. El cual se llevó a cabo en un reactor de teflón con carcasa de acero inoxidable 304 y capacidad de 250 mL. En la Figura 4 se observa el reactor utilizado.



Figura 4. Reactor para proceso de carbonización hidrotérmica.

Los parámetros de operación para el proceso de CHT fueron temperatura de 220 °C durante 5 horas con una presión máxima de 3 MPa. Al terminar el tiempo del proceso de CHT, se dejó que la estufa alcanzara la temperatura ambiente para posteriormente abrir el reactor y retirar el hidrochar obtenido. Posteriormente, el hidrochar fue secado en estufa a 105 °C durante aproximadamente 1 hora. Finalmente se almacenó para su posterior caracterización.

Rendimiento de hidrochar

Para conocer el porcentaje (%) de rendimiento del hidrochar se utilizó la Ecuación (5) que a continuación se describe:

$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{HS}{RSC} * 100 \quad (5)$$

Donde:

HS = Hidrochar seco (g)

RSC = Residuo sólido cítrico a la entrada del reactor (g)

Resultados y discusión

Resultados de la caracterización de RSC.

Los resultados de la caracterización fisicoquímica de las tres mezclas de residuos sólidos cítricos de naranja y limón se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Caracterización fisicoquímica de los RSC.

Mezcla de RSN-RSL (% m/m)	pH	Humedad (%)	Cenizas (%)	ST (%)	SV (%)
1 70:30	4.09 ± 0.01	80.16 ± 1.12	5.09 ± 0.10	19.83 ± 1.12	94.90 ± 0.10
2 50:50	3.81 ± 0.09	82.56 ± 0.52	5.61 ± 0.46	17.43 ± 0.52	94.38 ± 0.46
3 30:70	3.50 ± 0.05	82.31 ± 1.05	5.20 ± 0.52	17.68 ± 1.05	94.79 ± 0.52

De acuerdo con los resultados obtenidos en la presente investigación, se puede observar que el valor de pH tiende a disminuir cuando se emplea un mayor porcentaje de residuo sólido de limón. El valor más bajo fue de 3.50 y se obtuvo en la mezcla 3 y el valor de pH más alto fue de 4.09 en la mezcla 1. Nava-Pacheco [14], obtuvo un valor de pH de 3.41 y 2.87 para el RSN y RSL, respectivamente, Alvarado-Davila y Hernandez-Sierra [15], encontraron un valor de pH 4.1 cuando emplearon residuos cítricos. Los valores obtenidos en esta investigación se encuentran dentro de los rangos de dichos autores.

Por su parte, el porcentaje de humedad es superior al 80 % en las tres mezclas de RSC, por lo que el residuo es viable para ser sometido al proceso de carbonización hidrotérmica. Martín *et al.* [16], emplearon residuos de naranja para su investigación y hallaron un valor de 79.83 % de humedad en ellos, este dato se encuentra cercano al obtenido en las mezclas de RSN y RSL en la presente investigación. De manera similar Nava-Pacheco [14] encontró valores de 79.31 y 83.34 % para el RSN y RSL, respectivamente. A partir de estos datos, se puede explicar la tendencia que siguen las mezclas de RSC en la presente investigación.

Con respecto al porcentaje de cenizas para la presente investigación, se encontraron valores de 5.09 a 5.20 %. Nava-Pacheco [14], que trabajó con residuos sólidos de limón y residuos sólidos de naranja en encontró un porcentaje de cenizas de 4.25 y 4.17 % para el RSL y RSN, respectivamente. Los resultados se asemejan a esta investigación donde se utilizaron mezclas de RSC.

El porcentaje de ST obtenido por Martín *et al.* [16], fue de 15.09 %, cuando trabajó con residuos sólidos de naranja, estos valores se acercan a los obtenidos para esta investigación. Con respecto al porcentaje de SV, en esta investigación se encontraron valores de 94.38 a 94.90 %, mientras que Nava-Pacheco [14], obtuvo un valor de 95.75 % cuando utilizó residuos sólidos de limón y un valor de 95.83 % cuando utilizó residuos sólidos de naranja.

Rendimiento del hidrochar

En la Figura 5, se observa el porcentaje de rendimiento del hidrochar en cada una de las tres mezclas.

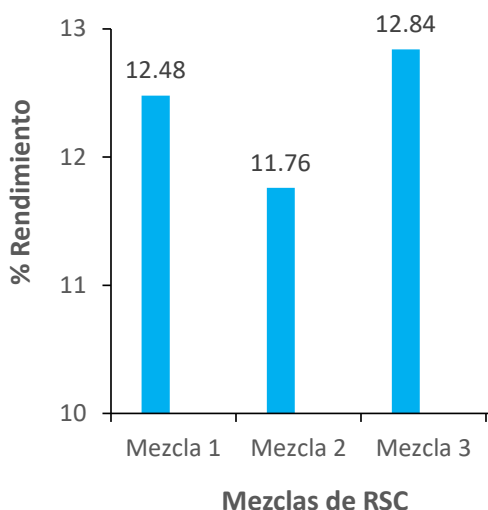


Figura 5. Porcentaje de rendimiento del hidrochar.

La mezcla que obtuvo el mayor porcentaje de rendimiento fue la 3 con 12.84 %. La mezcla 2 fue la que obtuvo el menor porcentaje de rendimiento que fue de 11.76 %. Mientras que el valor obtenido para la mezcla 1 se encontró dentro del rango de ambos valores con 12.48 %. Sin embargo, los tres valores se encuentran cercanos entre sí. Nava-Pacheco [14], reportó un porcentaje de rendimiento de hidrochar de 11.92 % cuando empleo RSC, los valores obtenidos en la presente investigación son similares a los previamente reportados.

Trabajo a futuro

Las tres mezclas de hidrochar obtenidas, serán analizadas con la finalidad de conocer su poder calorífico, para poder concluir si los residuos sólidos cítricos presentan alto potencial para ser empleado como biocombustible sólido.

Conclusiones

Se realizó la caracterización fisicoquímica de tres mezclas de residuos sólidos cítricos de naranja y limón, las cuales estaban compuestas por 70:30, 50:50 y 30:70 % m/m de RSN-RSL. Se observó que el pH obtuvo un valor más bajo en la mezcla 3, debido a que el residuo sólido de limón se encontraba en mayor proporción. Los porcentajes de humedad indicaron que las tres mezclas son viables para ser sometidas al proceso de carbonización hidrotérmica, ya que se encuentran por arriba del 80 % de contenido de humedad. El porcentaje de SV es superior al 94 % en las tres mezclas de RSC, por lo tanto, el hidrochar obtenido será rico en carbono. Por otra parte, se observó que de 109 g de mezclas de RSC que fueron sometidas al proceso de CHT se obtienen alrededor de 10-14 g de hidrochar, resultando en un rendimiento de entre 11 y 12 %.

Agradecimientos

A CONACYT por la beca nacional otorgada. Al TecNM por el apoyo otorgado para la realización de esta investigación.

Referencias

- [1] Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), *Diagnóstico Básico para la Gestión Integral de los Residuos*. Available: <https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/554385/DBGIR-15-mayo-2020.pdf> [Último acceso: 25 Agosto 2022].
- [2] Mahato, N., Sharma, K., Sinha, M., Baral, E. R., Koteswararao, R., Dhyani, A. y Cho, S. "Bio-sorbents, industrially important chemicals and novel materials from citrus processing waste as a sustainable and renewable bioresource: A review," *Journal of Advanced Research*. vol. 23, pp. 61-82, 2020.
- [3] Ehsani, A. y Parsimehr, H. "Electrochemical Energy Storage Electrodes via Citrus Fruits Derived Carbon: A Minireview," *Chem. Rec.* vol. 20, pp. 1-12, 2020.
- [4] Secretaria de Energía. Balance Nacional de Energía. Available: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/707654/BALANCE_NACIONAL_ENERGIA_0403.pdf [Último acceso: 25 Agosto 2022].
- [5] Garlapati, V. K., Tewari, S. y Ganguly, R. "Life Cycle Assessment of First-, Second-Generation, and Microalgae Biofuels," *Advances in Feedstock Conversion Technologies for Alternative Fuels*, pp. 355-371, 2019.
- [6] Tursi, A. "A review on biomass: importance, chemistry, classification, and conversion," *Biofuel Research Journal*, vol.6, no. 2, pp. 962-979, 2019.
- [7] Jeevahan, J., Anderson, A., Sriram, V., Durairaj, R., Joseph, G. B. y Mageshwaran, G. Waste into Energy "Conversion technologies and conversion of food wastes into the potential products: a review," *International Journal of Ambient Energy*, 2018.
- [8] Sharma, H. B., Sarmah, A. K. y Dubey, B. "Hydrothermal carbonization of renewable waste biomass for solid biofuel production: A discussion on process mechanism, the influence of process parameters, environmental performance and fuel properties of hydrochar," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 123:109761, 2020.
- [9] Panigrahi, S., Sharma, H. B. y Dubey, B. K. "Overcoming yard waste recalcitrance through four different liquid hot water pretreatment techniques – Structural evolution, biogas production and energy balance," *Biomass and Bioenergy*, vol. 127:105268, 2019.

- [10] Yanpei, S., Zhan, H., Zhuang, X., Xiuli, Y., y Chuangzhi, W. "Synergistic Characteristics and Capabilities of Co-hydrothermal Carbonization of Sewage Sludge/Lignite Mixtures," *Energy y Fuels*, vol.33, no.9, pp. 8735-8745, 2019.
- [11] Kumar, N., Weldon, R. y Lyam, J. "Hydrothermal carbonization of coffee silverskins," *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, vol. 36:102145, 2021.
- [12] Iñiguez, M., Conesa, J. y Fullana, A. "Hydrothermal carbonization (HTC) of marine plastic debris," *Fuel*, vol. 257, no. 1:116033, 2019.
- [13] Kangxin, X., Huan, L., Yang, L., Linlin, Y., Xiuju, Z., Hongyun, H. y Hong, Y. "Correlations between hydrochar properties and chemical constitution of orange peel waste during hydrothermal carbonization," *Bioresource Technology*, no. 265, pp. 432-436, 2018.
- [14] Nava-Pacheco, D. "Evaluación del hidrochar obtenido de un residuo cítrico como mejorador de suelos," *Tesis de maestría*. Instituto Tecnológico de Orizaba, 2021.
- [15] Alvarado-Davila, T. y Hernandez-Sierra, A. "Revisión de alternativas sostenibles para el aprovechamiento del orujo de naranja," *Revista colombiana de Investigaciones Agroindustriales*, vol 5. No. 3, 2018.
- [16] Martín, M. A., Fernández, R., Gutiérrez, M. C., y Siles, J. A. "Thermophilic anaerobic digestion of pre-treated orange peel: Modelling of methane production," *Process. Saf. Environ*, no. 117, pp.245-253, 2018.