



**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

“CONVERSIÓN DE RESIDUOS CÍTRICOS MEDIANTE  
PROCESOS TERMOQUÍMICOS PARA LA PRODUCCIÓN  
DE BIOCOMBUSTIBLES”.

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

PRESENTA:

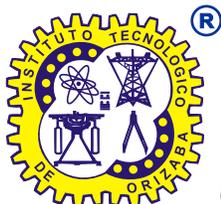
*I. AMB. Arlette López Puga*

DIRECTOR DE TESIS:

*Dr. Erik Samuel Rosas Mendoza*

CODIRECTOR DE TESIS:

*Dr. Alejandro Alvarado Lassman*



ORIZABA, VERACRUZ, MÉXICO.

MARZO 2023



Orizaba, Veracruz, **22/marzo/2023**  
Dependencia: División de Estudios de  
Posgrado e Investigación  
Asunto: Autorización de Impresión  
OPCION: I

**C. ARLETTE LÓPEZ PUGA**  
Candidato(a) a Grado de Maestro(a) en:  
**CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**  
**PRESENTE.-**

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:

**"Conversión de residuos cítricos mediante procesos termoquímicos para la producción de biocombustibles".**

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®

*Cuahtémoc Sánchez R.*

**Dr. CUAUHTÉMOC SÁNCHEZ RAMÍREZ**  
**JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS**  
**DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**



OG-13-F06



Orizaba, Veracruz, **21/febrero/2023**  
Asunto: Revisión de trabajo escrito

C. CUAUHTÉMOC SÁNCHEZ RAMÍREZ  
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.

**ARLETTE LÓPEZ PUGA**

La cual lleva el título de:

**“Conversión de residuos cítricos mediante procesos termoquímicos para la producción de biocombustibles.”**

Y concluyen que se acepta.

ATENTAMENTE  
Excelencia en Educación Tecnológica®  
CIENCIA - TÉCNICA - CULTURA®

PRESIDENTE: DR. ERIK SAMUEL ROSAS MENDOZA  
SECRETARIO: DR. ALEJANDRO ALVARADO LASSMAN  
VOCAL: MIQ. NORMA ALEJANDRA VALLEJO CANTÚ  
VOCAL SUP.: DR. JUAN MANUEL MÉNDEZ CONTRERAS

  
FIRMA  
  
FIRMA  
  
FIRMA  
  
FIRMA

TA-09-18



## Declaración de originalidad y cesión de derechos

Orizaba, Veracruz, el día 23 del mes de marzo del año 2023.

El(la) que suscribe

C. Arlette Lopez Puga

Declaro que esta tesis, que tiene una extensión de 74 cuartillas, ha sido escrita por mí y constituye el registro escrito del trabajo de la tesis titulada

“Conversión de residuos cítricos mediante procesos termoquímicos para la producción de biocombustibles”

del programa: Maestría en Ciencias en Ingeniería Química bajo la asesoría y dirección del (la) Dr. Erik Samuel Rosas Mendoza y el Dr. 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](mailto:depi_orizaba@tecnm.mx). Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente de este.



Arlette Lopez Puga

Nombre y firma

**DEDICATORIAS**

*A Dios, por que nada sería posible sin él en mi vida, gracias por tantas bendiciones.*

*A mi hija Dariana Nairette, por llegar a mi vida a darme toda la motivación y fuerza para salir adelante, iluminar mi camino en esta etapa. Te dedico esta tesis que me ayudaste a escribir desde que estabas en el vientre, y gracias a Dios hoy puedes acompañarme y verme culminar.*

*A mi madre Antonia Leticia, por ser el pilar de mi vida, por toda la paciencia, constancia, consejos, por siempre creer en mí, y nunca dejarme sola. Con mucho amor te dedico todo mi esfuerzo en reconocimiento a todo el sacrificio puesto para que yo pudiera culminar mis estudios. Te mereces esto y mucho más.*

*A mi hermana Karen, por apoyarme siempre a su manera y estar dispuesta a escucharme, apoyarme, gracias por todos los regaños, y palabras de aliento, aunque no siempre sean las que yo quiero escuchar. Yo debería cuidarte a ti, pero eres tú quien lo hace.*

*A Derian, por su amor incondicional, por siempre estar cuando lo necesito, por sus sabios consejos y hasta por sus regaños, por todo su apoyo, paciencia y ayuda, antes y durante estos dos años de maestría, por enseñarme a afrontar mis problemas y por todo el tiempo dedicado a nosotras.*

*A mi abuelito Victor, quien desde el cielo aún sigue guiando mi camino, apareciendo en mi cabeza cada vez que lo necesito, y abrazándome en mis sueños que siempre estará presente.*

*Mil palabras no bastarían para agradecerles su apoyo, comprensión y consejos en los momentos difíciles. A todos, espero no defraudarlos y contar siempre con ustedes.*

*Este logro no es solo mío, si no de ustedes, se lo merecen. Gracias por que siempre han creído en mí; hoy puedo ver culminada mi meta gracias a ustedes. Por siempre mi eterno cariño y agradecimiento.*

## RECONOCIMIENTOS ACADÉMICOS

A mi director de tesis: Dr. Erik Samuel Rosas Mendoza por darme la oportunidad de formar parte de su equipo de trabajo, y por todo el apoyo brindado a lo largo de estos dos años.

A mi comité de tesis: M.I.Q. Norma Alejandra Vallejo Cantú, Dr. Juan Manuel Mendez Contreras y Dr. Alejandro Alvarado Lassman por todos sus comentarios y observaciones para el mejoramiento y culminación de este proyecto.

A la coordinadora de la maestría, Dra. Ofelia Landeta Escamilla, por todo su apoyo y comprensión.

Al Instituto Tecnológico de Orizaba por las facilidades otorgadas para la realización de esta investigación.

A CONACYT por el otorgamiento de la beca con número de registro 885280.

**PRESENTACIONES EN CONGRESOS**

2022 Ponencia virtual Aplicación del Proceso de Carbonización Hidrotérmica a Residuos Sólidos Cítricos para la Producción de Hidrochar. Congreso Internacional de Investigación de Academia Journals Celaya 2022. 9 al 11 de noviembre de 2022.

2022 Ponencia virtual Utilización de Residuos de Naranja y Limón como una Fuente Potencial de Biocombustible Sólido. Coloquio de Investigación Multidisciplinaria Orizaba 2022. 17 al 21 de octubre de 2022.

## RESUMEN

“Conversión de residuos cítricos mediante procesos termoquímicos para la producción de biocombustibles”

**Elaborado por:** I. Amb. Arlette López Puga

**Dirigida por:** Dr. Erik Samuel Rosas Mendoza

Dr. Alejandro Alvarado Lassman

En la presente investigación, se evaluó el poder calorífico de los biocombustibles sólidos obtenidos a través de dos procesos termoquímicos. El primer proceso fue la carbonización hidrotermal (CHT), que se llevó a cabo a 220 °C durante 5 h en un reactor de teflón con carcasa de acero inoxidable. El segundo proceso fue la pirólisis, proceso que se llevó a cabo a 550 °C durante un tiempo de retención de 105 s en un reactor tipo Auger. Los biocombustibles sólidos obtenidos fueron hidrochar y biochar para la CHT y pirólisis, respectivamente.

La biomasa utilizada en ambos procesos fueron tres mezclas de residuos sólidos de naranja (RSN) y limón (RSL) que estaban constituidas por (% m/m): 70:30 naranja-limón (mezcla 1), 50:50 naranja-limón (mezcla 2) y 30:70 naranja-limón (mezcla 3). Para el proceso de CHT la biomasa se sometió en fresco, es decir, sin ningún pretratamiento. Sin embargo al obtener el hidrochar este se secó en estufa a 105 °C durante 1 h. Por su parte, para el proceso de pirólisis la biomasa si requirió un pretratamiento antes de ser sometida al proceso, este consistió en el secado de la biomasa con energía solar entre 10 y 14 h.

El hidrochar seco obtenido de las tres mezclas de residuos sólidos cítricos (RSC) se caracterizó fisicoquímicamente y se obtuvieron los siguientes resultados: Mezcla 1: pH  $4.72 \pm 0.02$ , humedad (%)  $32.54 \pm 5.29$ , cenizas (%)  $26.05 \pm 19.02$ , TS (%)  $67.45 \pm 5.29$  y SV (%)  $73.94 \pm 19.02$ ; Mezcla 2: pH  $4.89 \pm 0.01$ , humedad (%)  $31.99 \pm 1.14$ , cenizas (%)  $43.36 \pm 3.55$ , TS (%)  $68.00 \pm 1.14$  y SV (%)  $56.63 \pm 3.55$ ; y Mezcla 3: pH

$4.89 \pm 0.05$ , humedad (%)  $26.31 \pm 1.75$ , cenizas (%)  $29.29 \pm 18.32$ , TS (%)  $73.68 \pm 1.75$  y SV (%)  $70.70 \pm 18.32$ .

El biochar obtenido de las tres mezclas de residuos sólidos cítricos (RSC) se caracterizó fisicoquímicamente y se obtuvieron los siguientes resultados: Mezcla 1: pH 11.2, materia seca (%) 98, cenizas (%) 16.9; Mezcla 2: pH 11.0, materia seca (%) 98.6, cenizas (%) 17.8; pH 11.3, materia seca (%) 98.3, cenizas (%) 18.4.

Finalmente, el hidrochar y el biochar fueron evaluados mediante su poder calorífico, obteniendo los siguientes resultados: Para el hidrochar: Mezcla 1: 23.22 MJ/kg; Mezcla 2: 22.60 MJ/kg; Mezcla 3: 23.37 MJ/kg. Para el biochar se obtuvo en la Mezcla 1: 24.0 MJ/kg; Mezcla 2: 24.0 MJ/kg; Mezcla 3: 23.8 MJ/kg. Por lo tanto, para el hidrochar el poder calorífico más alto se obtuvo en la mezcla 3 que estaba conformada por 30:70 % m/m de RSN y RSL y para el biochar el poder calorífico más alto se presentó en la mezcla 1 y 2 que estuvieron conformadas por 70:30 y 50:50 % m/m de RSN y RSL.

**ABSTRACT**

“Conversion of citrus waste through thermochemical processes for the production of biofuels”

**By:** Env. Eng. Arlette López Puga

**Advisor(s):** Dr. Erik Samuel Rosas Mendoza

Dr. Alejandro Alvarado Lassman

In the present investigation, the heating value of solid biofuels obtained through two thermochemical processes was evaluated. First process was hydrothermal carbonization (HTC), a process that was carried out at 220 °C for 5 hours in a Teflon reactor with a stainless steel casing. The second process was pyrolysis, that was carried out at 550 °C during a retention time of 105 s in an Auger-type reactor. Solid biofuels obtained were hydrochar and biochar from HTC and pyrolysis, respectively.

Biomass used in both processes were three mixtures of orange solid waste (OSW) and lemon (LSW) solid waste that were made up of (% w/w): 70:30 orange-lemon (mixture 1), 50:50 orange-lemon (mixture 2) and 30:70 orange-lemon (mixture 3). For the HTC process, the biomass was used fresh, that is, without any pretreatment. However, when obtaining the hydrochar, it was dried in an oven at 105 °C for 1 hour. For its part, for the pyrolysis process, the biomass did require a pre-treatment before being subjected to the process, which consisted of drying the biomass with sunlight between 10 and 14 hours.

Dry hydrochar obtained from the three mixtures of solid citrus waste (SCW) was physicochemically characterized and the following results were obtained: Mix 1: pH  $4.72 \pm 0.02$ , humidity (%)  $32.54 \pm 5.29$ , ash (%)  $26.05 \pm 19.02$ , TS (%)  $67.45 \pm 5.29$  and VS (%)  $73.94 \pm 19.02$ ; Mix 2: pH  $4.89 \pm 0.01$ , humidity (%)  $31.99 \pm 1.14$ , ash (%)  $43.36 \pm 3.55$ , TS (%)  $68.00 \pm 1.14$  and VS (%)  $56.63 \pm 3.55$ ; and Mix 3: pH  $4.89 \pm 0.05$ ,

humidity (%)  $26.31 \pm 1.75$ , ash (%)  $29.29 \pm 18.32$ , TS (%)  $73.68 \pm 1.75$  and VS(%)  $70.70 \pm 18.32$ .

The biochar obtained from the three mixtures of solid citrus waste (SCW) was physicochemically characterized and the following results were obtained: Mixture 1: pH 11.2, dry matter (%) 98, ash (%) 16.9; Mixture 2: pH 11.0, dry matter (%) 98.6, ash (%) 17.8; pH 11.3, dry matter (%) 98.3, ash (%) 18.4.

Hydrochar and biochar were evaluated by their heating value, obtaining the following results: For the hydrochar: Mixture 1: 23.22 MJ/kg; Mixture 2: 22.60 MJ/kg; Mixture 3: 23.37 MJ/kg. For the biochar, Mixture 1 was obtained: 24.0 MJ/kg; Mixture 2: 24.0 MJ/kg; Mixture 3: 23.8 MJ/kg. Therefore, for hydrochar, the highest heating value was obtained in mixture 3, which was made up of 30:70% w/w of OSW and LSW, and for biochar, the highest heating value was present in mixtures 1 and 2. which were made up of 70:30 and 50:50% w/w of OSW and LSW.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	III
LISTA DE TABLAS.....	IV
NOMENCLATURA.....	V
INTRODUCCIÓN.....	1
OBJETIVOS.....	2
CAPÍTULO 1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	4
1.1 Definición de residuos.....	4
1.1.1 Residuos sólidos orgánicos.....	4
1.1.2 Residuos sólidos cítricos.....	4
1.2 Producción de cítricos en México.....	5
1.3 Generación de biomasa como fuente de carbono.....	8
1.3.1 Clasificación de la biomasa.....	9
1.3.2 Métodos para la transformación de biomasa.....	12
1.4 Procesos bioquímicos para la transformación de biomasa.....	12
1.4.1 Digestión anaerobia.....	12
1.4.2 Biodiesel.....	13
1.4.3 Gas de rellenos sanitarios.....	13
1.5 Procesos químicos para la transformación de biomasa.....	13
1.6 Procesos termoquímicos para la transformación de biomasa.....	14
1.6.1 Combustión.....	14
1.6.2 Gasificación.....	15
1.6.3 Licuefacción.....	16
1.6.4 Carbonización hidrotermal.....	17
1.6.5 Pirólisis.....	18
1.7 Biocombustibles.....	19
1.7.1 Clasificación de biocombustibles.....	19
1.7.2 Hidrochar como biocombustible sólido.....	20

1.7.3 Biochar como biocombustible sólido.....	21
1.8 Antecedentes.....	23
1.9 Avances .....	28
CAPÍTULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS.....	32
2.1 Recolección de los Residuos Sólidos Cítricos.....	34
2.2 Acondicionamiento y caracterización de los RSC.....	34
2.2.1 Clasificación.....	34
2.2.2 Corte.....	34
2.2.3 Preparación de muestras.....	35
2.3 Caracterización de los Residuos Sólidos de naranja y limón.....	35
2.3.1 Determinación de pH.....	36
2.3.2 Determinación de humedad.....	36
2.3.3 Determinación de cenizas.....	37
2.3.4 Determinación de Sólidos Totales .....	37
2.3.4 Determinación de Sólidos Volátiles.....	38
2.4 Procesos termoquímicos.....	38
2.4.1 Carbonización hidrotermal.....	39
2.4.2 Caracterización del hidrochar.....	39
2.4.3 Pirólisis.....	41
2.4.4 Caracterización del biochar.....	42
2.5 Obtención del poder calorífico.....	42
CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	43
3.1 Caracterización de residuos sólidos cítricos.....	44
3.2 Proceso de carbonización hidrotermal.....	45
3.3 Caracterización del hidrochar.....	46
3.4 Caracterización de residuos sólidos cítricos para pirolisis.....	53
3.5 Secado de biomasa.....	53

3.6 Proceso de pirolisis.....	56
3.7 Caracterización del biochar.....	56
3.8 Obtención del poder calorífico.....	56
CONCLUSIONES.....	66
RECOMENDACIONES.....	68
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura</b>	<b>Descripción</b>	<b>Pág.</b>
1.1	Principales estados productores de naranja.....	6
1.2	Principales estados productores de limón.....	6
1.3	Producción de cítricos en México.....	7
1.4	Residuos sólidos de naranja y limón.....	8
1.5	Ciclo del carbono a lo largo de la producción y utilización de la biomasa.....	9
1.6	Esquema de combustión de biomasa.....	14
1.7	Esquema de gasificación de biomasa.....	15
1.8	Esquema de licuefacción de biomasa.....	16
1.9	Esquema del proceso de carbonización hidrotermal de biomasa...	17
1.10	Esquema de pirólisis de biomasa.....	18
1.11	Hidrochar obtenido por carbonización hidrotermal.....	21
1.12	Biochar obtenido por pirólisis.....	22
2.1	Diagrama de la estrategia experimental.....	33
2.2a)	Corte de RSN.....	34
2.2b)	Corte de RSL.....	34
2.3	Mezclas de residuos sólidos cítricos.....	35
2.4	Reactor para carbonización hidrotermal.....	39
2.5a)	Secado de RSN.....	41
2.5b)	Secado de RSL.....	41
3.1a)	Hidrochar húmedo.....	46
3.1b)	Hidrochar seco.....	46
3.2	Resultados de pH.....	49
3.3	Resultados de porcentaje de contenido de humedad.....	50
3.4	Resultados de porcentaje de cenizas.....	50
3.5	Resultados de porcentaje de sólidos totales.....	51
3.6	Resultados de porcentaje de sólidos volátiles.....	52

---

---

3.7	Comportamiento del hidrochar la mezcla 1, 2 y 3 en la DRX.....	53
3.8	Comportamiento del hidrochar la mezcla 1 en el análisis RAMAN...	54
3.9	Comportamiento del hidrochar la mezcla 2 en el análisis RAMAN...	54
3.10	Comportamiento del hidrochar la mezcla 3 en el análisis RAMAN...	55
3.11	Comportamiento del hidrochar la mezcla 1, 2 y 3 en la FT-IR.....	56
3.12	Curva de secado de RSN.....	58
3.13	Curva de secado de RSL.....	58
3.14a)	RSN seco.....	59
3.14b)	RSL seco.....	59
3.15	Mezclas de RSC enviadas a IRDA.....	59
3.16	Mezclas de RSC acondicionadas para el proceso de pirólisis.....	60
3.17	Biochar obtenido del proceso de pirólisis.....	61
3.18	Fase aceitosa y acuosa generados en el proceso de pirólisis.....	62

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla</b>	<b>Descripción</b>	<b>Pág.</b>
1.1a)	Evolución del estado del arte empleando carbonización hidrotermal para la obtención y aplicación del hidrochar.....	30
1.1b)	Evolución del estado del arte empleando el proceso de pirólisis para la obtención y aplicación del biochar.....	31
2.1	Determinaciones analíticas.....	36
3.1	Caracterización fisicoquímica de la materia prima para ser sometida a carbonización hidrotermal.....	44
3.2	Caracterización fisicoquímica del hidrochar mezcla 1 (70:30 % m/m).	46
3.3	Caracterización fisicoquímica del hidrochar mezcla 2 (50:50 % m/m).	47
3.4	Caracterización fisicoquímica del hidrochar mezcla 3 (30:70 % m/m).	48
3.5	Análisis elemental de hidrochar de las tres mezclas de RSC.....	56
3.6	Caracterización fisicoquímica de materia prima para ser sometida a pirólisis.....	57
3.7	Caracterización fisicoquímica del RSC seco para ser sometido a pirólisis.....	60
3.8	Productos obtenidos del proceso de pirólisis.....	61
3.9	Caracterización del biochar.....	62
3.10	Análisis elemental del biochar.....	63
3.11	Poder calorífico (MJ/kg) de biochar.....	64
3.12	Comparación de ambos procesos termoquímicos.....	65

**NOMENCLATURA**

<b>Abreviatura</b>	<b>Significado</b>
CHT	Carbonización hidrotermal
°C	Grados Celsius
DRX	Difracción de rayos X
FTIR	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier
MPa	Megapascales
MT	Millones de toneladas
M1	Mezcla 1
M2	Mezcla 2
M3	Mezcla 3
RAMAN	Espectroscopia RAMAN
RSC	Residuos sólidos orgánicos
RSN	Residuos sólidos de naranja
RSL	Residuos sólidos de limón
ST	Sólidos totales
SV	Sólidos volátiles
%	Porcentaje

## INTRODUCCIÓN

La demanda energética a nivel mundial y nacional se ha incrementado en los últimos años, como consecuencia del aumento de la población. Para 2019 en México, el índice de independencia energética, que muestra la relación entre la producción y el consumo nacional de energía, fue equivalente a 0.72, este resultado implica que fue mayor el consumo de energía que lo que se produjo en el país. El consumo nacional de energía fue de 4,851.54 PJ (SENER, 2020). 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 que surgen tecnologías de energías renovables como vías alternas, como la generación de biocombustibles a través de procesos termoquímicos, las cuales involucran un menor impacto al ambiente que los métodos convencionales.

Dentro de los principales procesos termoquímicos se encuentran la carbonización hidrotermal (CHT) y la pirólisis. En la CHT la biomasa es transformada, obteniendo como producto hidrochar, el cual es tiene alto potencial como bioenergético. Así mismo, en la pirolisis la biomasa se convierte en productos como: sólidos, líquidos y gases, esto dependiendo de la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia, la velocidad de enfriamiento y la temperatura del proceso.

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 (SEMARNAT, 2020). Debido a que México es uno de los principales países productores de cítricos, existe una gran cantidad de residuos sólidos cítricos generados, los cuales se convierten en un problema ambiental y económico. Debido a esto, dichos residuos se convierten en una alternativa viable para ser sometidos a procesos termoquímicos.

Es por lo que, la presente investigación tiene por objetivo convertir tres mezclas de residuos cítricos mediante procesos termoquímicos para la producción de biocombustibles sólido.

## OBJETIVOS

### OBJETIVO GENERAL

Convertir tres mezclas de residuos cítricos mediante procesos termoquímicos para la producción de biocombustibles.

### OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Realizar la caracterización fisicoquímica de los residuos sólidos cítricos de naranja y limón.
2. Someter a carbonización hidrotermal tres mezclas de residuos sólidos cítricos para la producción de biocombustibles.
3. Aplicar pirólisis a tres mezclas que contengan residuos sólidos cítricos para la producción biochar.
4. Evaluar el poder calorífico de los biocombustibles obtenidos.

# **CAPÍTULO 1**

## **FUNDAMENTOS TEÓRICOS**

## **CAPÍTULO 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS**

### **1.1 Definición de residuos**

De acuerdo con la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) los residuos se definen como materiales o productos que se desechan ya sea en estado sólido, semisólido, líquido o gaseoso, y que se contienen en recipientes o depósitos, y que necesitan estar sujetos a tratamiento o disposición final con base en lo dispuesto en la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (SEMARNAT, 2016).

#### **1.1.1 Residuos sólidos orgánicos**

Se considera como residuo sólido orgánico a todo aquel material que proviene de especies de flora o fauna y que es susceptible de descomposición por microorganismos, o bien consiste en restos, sobras o productos de desecho de cualquier organismo (CCA, 2017). Estos residuos pueden provenir de los residuos sólidos urbanos o bien de las agroindustrias.

Los residuos sólidos orgánicos (RSO) a través de diferentes procesos, puede ser convertido en energías renovables. Actualmente, están subutilizados para biocombustibles domésticos y producción de bioenergía (Munasinghe-Arachchige, 2021).

#### **1.1.2 Residuos sólidos cítricos**

Los cítricos son el cultivo de frutas más grande del mundo con una producción anual que rebasa los 124.3 millones de toneladas en todo el mundo. Después de ser consumidos, aproximadamente, el 40-60 % de la fruta se desecha. Cada año, se generan entre 110 y 120 millones de toneladas de desechos de cítricos en todo el mundo a partir de las industrias de procesamiento de cítricos, generando desafíos en relación con la contaminación de la tierra, el suelo y la gestión general de desechos húmedos/semisólidos (Munasinghe-Arachchige, 2021).

Las diferentes partes de los desechos de 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 (Ehsani y Parsimehr, 2020).

## **1.2 Producción de cítricos en México**

Los cítricos (*Citrus*) son productos que los mexicanos consumen de manera habitual, dentro de ellos se destacan la naranja (*Citrus sinensis*), el limón (*Citrus limón*), la mandarina (*Citrus nobilis*) y la toronja (*Citrus paradisi*), estos cítricos poseen propiedades nutritivas en sus diversas presentaciones (Valencia-Sandoval y Duana-Avila, 2019).

México está posicionado como uno de los países con mayor producción de cítricos. Estas frutas constituyen un producto agrícola básico y son indispensables en la dieta de la población mexicana. Se estima que más de 90,000 familias mexicanas dependen del cultivo de cítricos en el país, y sus actividades ocurren en un área de aproximadamente 550,000 ha, donde generan 7.6 millones de toneladas de cítricos (Rosas-Mendoza *et al.*, 2020).

Dentro del territorio nacional de México, los estados con la mayor producción de cítricos son Veracruz, Tamaulipas, Michoacán, San Luis Potosí y Nuevo León. Veracruz se destaca produciendo un 51 y 27 % de la producción nacional de naranja y limón, respectivamente (USDA, 2021). En la Figura 1.1 y 1.2 se observa el mapa con los principales estados productores de naranja y limón.

La producción de cítricos en México puede utilizarse de tres maneras diferentes: 1) para consumo de fruta fresca en establecimientos comerciales o en hogares, donde de naranja se consumen 2,539 MT y de limón 2,023 MT, 2) procesamiento de cítricos para obtener y comercializar diversos productos como jugo fresco, jugo concentrado, destacando la naranja con 1,700 MT y el limón con 400 MT y 3) exportación en la cual la naranja constituye un 75 MT mientras que el limón un 798 MT. Teniendo una

producción nacional total de 4,280 y 3,217 MT de naranja y limón, respectivamente, en el año comercial 2021/2022. (USDA, 2021).



Figura 1.1 Principales estados productores de naranja (USDA, 2021).



Figura 1.2 Principales estados productores de limón (USDA, 2021).

En la Figura 1.3, se presenta la producción de cítricos (naranja y limón) en México durante los últimos cinco años.

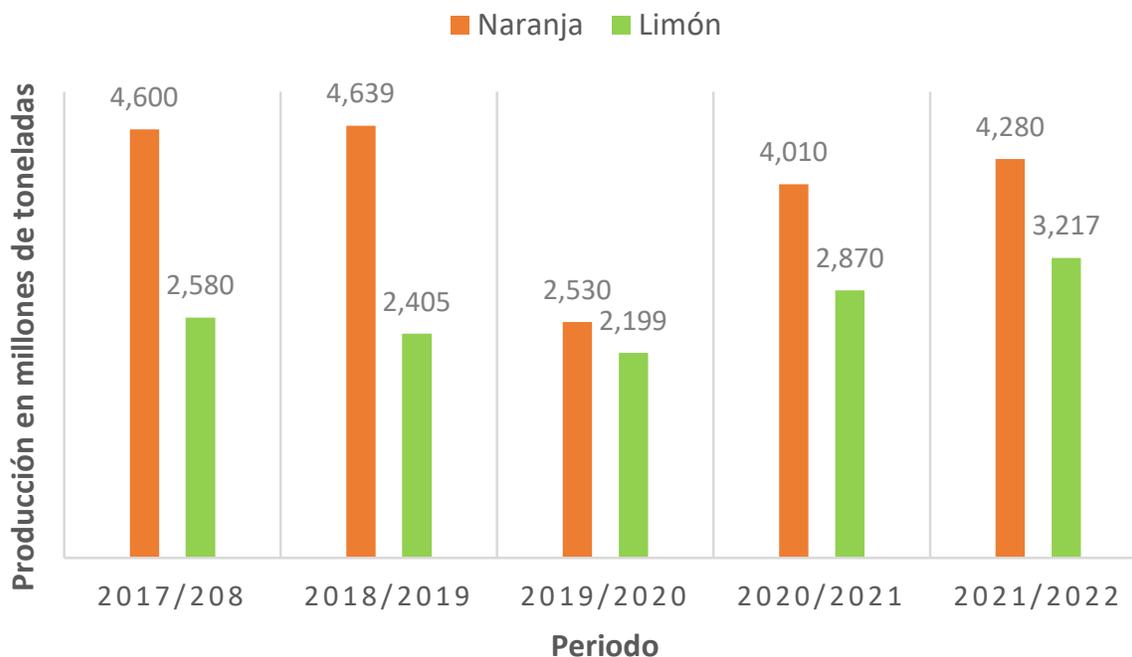


Figura 1.3 Producción de cítricos en México.

Como consecuencia de la gran producción de cítricos, se generan grandes cantidades de residuos sólidos como cáscara, semillas y membranas, que representan más del 50-60 % de las frutas procesadas. Lo que, a su vez, ocasiona inconvenientes económicos debido al alto costo de procesamiento y el bajo valor del material que se recupera al final, y también inconvenientes ambientales, que pueden provocar contaminación de agua, aire y suelo (Zema *et al.*, 2018).

Los diferentes elementos que conforman los residuos de cítricos pueden usarse como biomasa con alto contenido de carbono. Las cáscaras de cítricos son consideradas la principal fuente de residuos de cítricos, las cuales poseen características apropiadas como lo son precios bajos, desechables, abundantes e inofensivos (Ehsani y Parsimehr, 2020). En la Figura 1.4 se muestran los residuos sólidos cítricos más abundantes procedentes de la agroindustria y de su consumo en fresco.



Figura 1.4 Residuos sólidos de naranja y limón.

### 1.3 Generación de biomasa como fuente de carbono

La biomasa puede definirse como cualquier material orgánico derivado directa o indirectamente del proceso de fotosíntesis de plantas y algas. Las diversas posibilidades de usos de las biomásas son bastantes heterogéneos. Actualmente, se enfatiza su uso como insumo combustible en los sectores de producción de energía. Los principales tipos de biomasa destinados a estos fines son materiales lignocelulósicos de uso agrícola y origen forestal, incluyendo cultivos energéticos y residuos de las etapas de procesamiento y uso de los otros productos dentro del sector (Da Silva *et al.*, 2018).

Cabe señalar que la biomasa es un recurso de energía completamente renovable, porque el CO<sub>2</sub> liberado a través de su combustión y utilización procesos no genera un aumento en el dióxido de carbono atmosférico, ya que es de origen biogénico. Es decir, las plantas usan CO<sub>2</sub>, liberado en el ambiente como consecuencia de los procesos de degradación de otras plantas, para su crecimiento y para sus procesos metabólicos (Tursi, 2019). Esto se puede observar en la Figura 1.5.

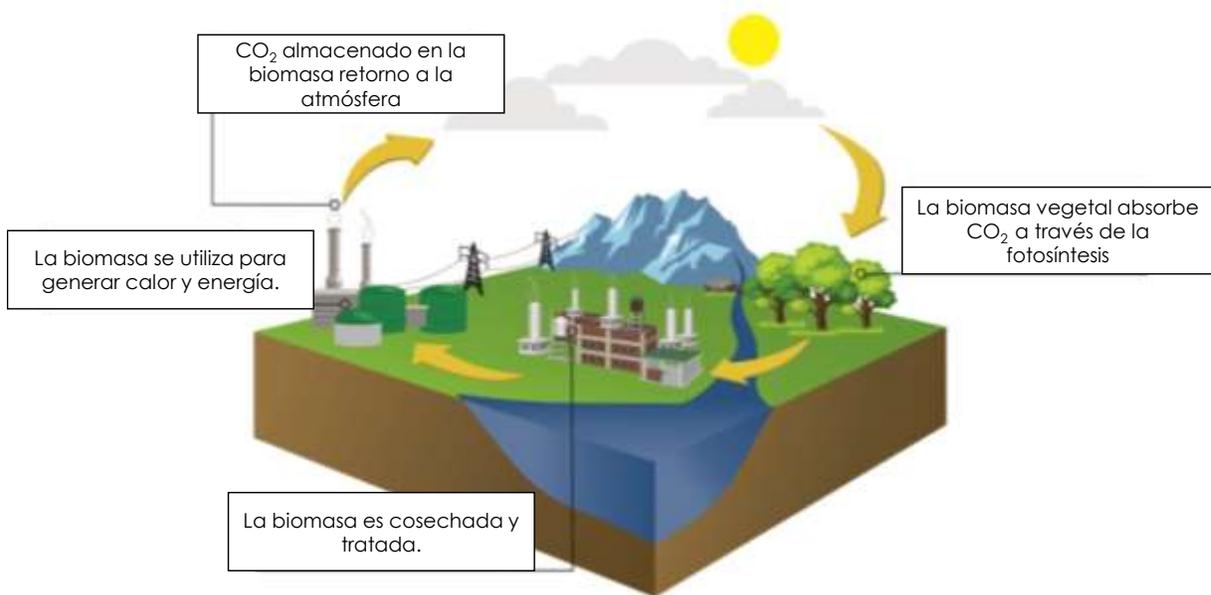


Figura 1.5 Ciclo del carbono a lo largo de la producción y utilización de la biomasa.

### 1.3.1 Clasificación de la biomasa

La clasificación de la biomasa se puede realizar en función de dos factores principales: la composición química y la generación de materia prima (Gundekari *et al.*, 2020).

#### a) Clasificación de la biomasa en función de su composición química

Según su composición química, la biomasa se puede clasificar en carbohidratos, lignina, aceites esenciales, aceites vegetales y grasas animales, y resinas naturales (Gundekari *et al.*, 2020). A continuación, se describe la clasificación de la biomasa en función de su composición química.

**Carbohidratos:** La biomasa está compuesta por monómeros de carbohidratos unidos covalentemente. La biomasa de carbohidratos consiste en almidón, celulosa y hemicelulosa. Estos biopolímeros tienen diferentes estructuras en función de los azúcares y/o su tipo de enlace.

**Lignina:** Es uno de los componentes de la biomasa de lignocelulosa y consiste en un 10 % a un 35 % en peso, un 40 % en energía y es el segundo biopolímero orgánico natural heterogéneo más grande. La lignina se considera un subproducto/desperdicio

en las industrias del papel, el azúcar, el etanol y otras industrias de producción de base biológica.

Aceites esenciales: son líquidos complejos volátiles naturales que se componen de terpenos. Los aceites se pueden sintetizar a partir de varios órganos vegetales, por ejemplo; capullos, flores, hojas, ramitas, rizomas, cáscaras, tallos, ramitas, semillas, frutos, raíces, madera y resina. Estos aceites tienen un fuerte olor y se almacenan en bolsas secretoras, cavidades, canales, células epidérmicas o tricomas glandulares de la planta. Así, los aceites esenciales pueden tratarse como metabolitos secundarios de las plantas. Cerca de 3,000 aceites esenciales se encuentran en la naturaleza, de los cuales 300 tienen importancia comercial en diversas industrias como la farmacéutica (como actividades antioxidantes, antimicrobianas, antivirales, antimutagénicas, anticancerígenas, antiinflamatorias e inmunomoduladoras), cosmética, bebidas, perfumería, sanitaria y alimentaria (Sowndhararajan *et al.*, 2017).

Aceites vegetales y grasas animales: se obtienen de fuentes vegetales y animales y tienen una estructura similar, por lo que se denominan triglicéridos. Acumulativamente, los aceites y las grasas se denominan lípidos. Tanto los aceites como las grasas han ganado un interés industrial significativo debido a su costo competitivo, amplia disponibilidad y funcionalidad. Los aceites vegetales predominan en los procesos industriales debido a la escasa disponibilidad de grasas animales. Se invirtieron enormes esfuerzos en la producción de productos químicos valiosos a partir de aceites y grasas en comparación con a otras fuentes de biomasa y se han demostrado para varios procesos industriales.

Resinas naturales: Las resinas, gomas, bálsamos y látex son uno de los productos forestales no madereros más relevantes, además de los aceites esenciales, fragancias y materiales comestibles como alimentos, forrajes, etc. Las gomas y las resinas son subproductos metabólicos de los tejidos de las plantas, que se producen de forma natural o como resultado de una lesión en la corteza de la planta. Estos materiales suelen tener un inmenso valor tanto comercial como económico.

b) Clasificación de biomasa basada en su materia prima

La biomasa según su materia prima se clasifica en cuatro generaciones. La materia prima de biomasa de primera generación está asociada con la biomasa comestible. Las materias primas de biomasa de segunda y tercera generación se asocian con formas predominantemente no comestibles (Robak y Balcereka, 2018). A continuación, se describen:

**Biomasa de primera generación:** La biomasa comestible, como azúcares y triglicéridos, es considerada como materia prima de biomasa de primera generación. La transformación biológica (fermentación) de azúcares en etanol es un proceso económicamente viable.

**Biomasa de segunda generación:** La biomasa no comestible, es decir, en la que se considera materia prima de segunda generación la lignocelulosa, los aceites no comestibles y los residuos orgánicos municipales. La biomasa no comestible de lignocelulosa incluye principalmente subproductos agrícolas o industriales como paja de cereal, bagazo de caña de azúcar, rastrojo de maíz, cascarilla de arroz, paja de trigo, alfalfa, y desechos vegetales de cocina.

**Biomasa de tercera generación:** La biomasa de algas se considera como materia prima de tercera generación. La fuente de algas ofrece altos rendimientos con menos recursos y en un tiempo más corto en comparación con la biomasa de lignocelulosa. Las especies de algas se cultivan en agua de mar, estanques abiertos y en fotobiorreactores.

### **1.3.2 Métodos para la transformación de biomasa**

Existen métodos de conversión de biomasa para obtener diferentes productos según sea el caso. Estos métodos se pueden dividir en tres: procesos bioquímicos, químicos y termoquímicos. En los siguientes apartados se describe cada uno de dichos procesos (Gundekari *et al.*, 2020).

## **1.4 Procesos bioquímicos para la transformación de biomasa**

En comparación con otros procesos, los procesos bioquímicos son más específicos y selectivos, pero son sensibles a las condiciones de reacción. El proceso bioquímico es más lento y no requiere mucha energía externa para degradar la biomasa en moléculas más pequeñas. Este proceso da muchos productos; por ejemplo, hidrógeno, biogás, alcoholes y ácidos orgánicos. La naturaleza y la selectividad del producto depende de muchos factores relacionados con la selección de microorganismos (bacterias o enzimas), temperatura de reacción, pH, etc. Estos procesos resultan más apropiados para la conversión de biomasa húmeda que los procesos termoquímicos Gundekari *et al.* (2020) describen los más importantes.

### **1.4.1 Digestión anaerobia**

La digestión anaeróbica (DA) es un proceso económico que permite recuperar la energía contenida en los residuos orgánicos en forma de hidrógeno y/o metano. El producto final de la digestión anaeróbica es el biogás, una mezcla de gases constituido esencialmente por dos gases ( $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$ ), donde los átomos de C exhiben la máxima diferencia en su estado de oxidación: +4 en  $\text{CO}_2$ , el estado más oxidado, mientras que 4 en  $\text{CH}_4$ , totalmente reducido (De La Rubia *et al.*, 2020).

El biogás se puede utilizar para calefacción, cogeneración de electricidad, o mejora a gas natural. La producción de biogás requiere la presencia de consorcios de microorganismos cuyas acciones están vinculadas (Gomez-Camacho y Ruggeri, 2018).

### **1.4.2 Biodiesel**

El biodiesel es un éster metílico de ácido graso de cadena larga, combustible renovable, fuente de energía ecológica y neutra en  $\text{CO}_2$ , que es sintetizado a partir de varios materiales biológicos como aceites vegetales/animales aceite por técnicas de transesterificación o esterificación (Yadav *et al.*, 2021).

Generalmente, el biodiesel se produce a través de la esterificación catalítica de transesterificación de ácidos grasos libres o triglicéridos utilizando alcohol (metanol o etanol) (Patiño *et al.*, 2021).

Generalmente, el biodiesel se utiliza como aditivo del diésel en proporción del 20 %, sin embargo, también pueden emplearse otras proporciones dependiendo del costo del combustible base y de los beneficios esperados. Su principal ventaja es que reduce de forma considerable las emisiones, el humo negro y el olor (Gundekari *et al.*, 2020).

#### **1.4.3 Gas de rellenos sanitarios**

Mediante la fermentación de los RSU en los rellenos sanitarios se puede producir gas, el cual está conformado por una mezcla de metano y dióxido de carbono. El proceso de fermentación de los desechos y la producción de gas es un proceso natural y común en los rellenos sanitarios pero este gas no se aprovecha. Aunado a la producción de gas, la exploración y utilización disminuye la contaminación y también el riesgo de explosiones en los rellenos sanitarios, así como la reducción de gases de efecto invernadero (Gao *et al.*, 2020).

#### **1.5 Procesos químicos para la transformación de biomasa**

Los procesos químicos implican el uso de una sustancia química como reactivo, catalizador o ambos en condiciones de reacción moderadas. La escisión catalítica de la lignina en compuestos aromáticos monoméricos y la conversión catalítica de celulosa, hemicelulosa y sus azúcares derivados en productos químicos como derivados de furano, ácidos carboxílicos, alcoholes, ésteres y sus derivados adicionales se ha convertido en un importante campo de investigación a través de esta vía (Gundekari *et al.*, 2020). Con una densidad de oxígeno y una naturaleza aromática comparativamente menores, los productos químicos derivados de la lignina pueden reemplazar directamente a muchos productos químicos industriales (Luo *et al.*, 2018).

## 1.6 Procesos termoquímicos para la transformación de biomasa

En los procesos de conversión termoquímica, la energía es producida por aplicación de calor y procesos químicos. Existen diferentes procesos termoquímicos de conversión, como son: combustión, gasificación, licuefacción, carbonización hidrotermal y pirólisis (Tursi, 2019).

### 1.6.1 Combustión

Este proceso se lleva a cabo dentro de las cámaras de combustión a temperaturas que oscilan entre 800 y 1,000 °C. Un requisito esencial de la biomasa seca utilizada es su contenido de humedad, que debe ser inferior al 50 %. Normalmente, las plantas de combustión de biomasa (que utilizan madera y residuos forestales como combustible) generan entre 20 y 50 MWe, con eficiencias eléctricas relacionadas del 25-30 % (Tursi, 2019). En la Figura 1.6 se muestra un esquema típico del proceso de combustión de biomasa.

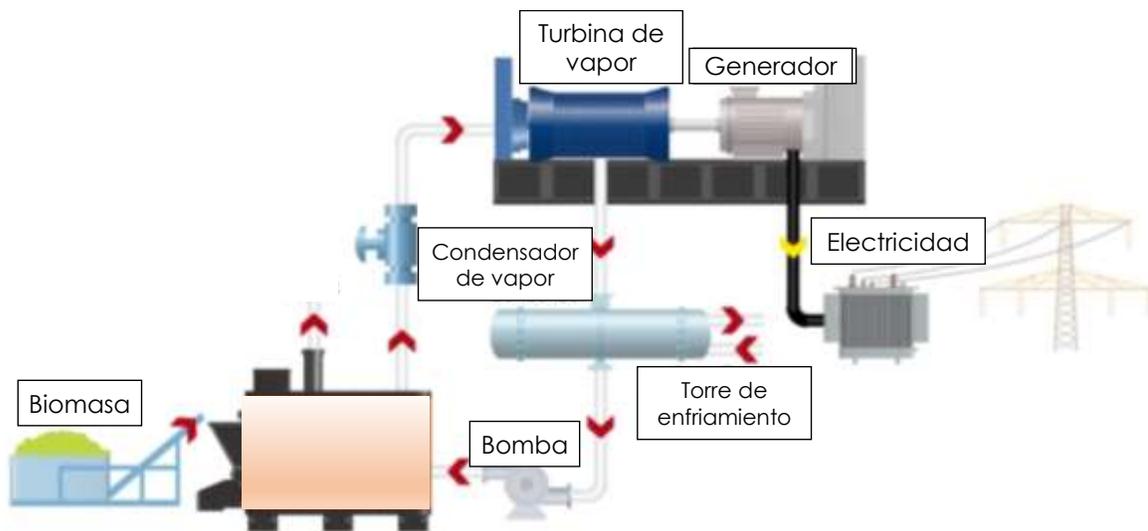


Figura 1.6 Esquema de combustión de biomasa (Tursi, 2019).

### 1.6.2 Gasificación

El proceso de gasificación se basa en convertir la biomasa a través de su descomposición térmica por medio de reacciones parciales de oxidación empleando un agente gasificante y temperaturas altas que generalmente oscilan entre los 700 y 900 ° C, la finalidad es producir un gas de síntesis con un alto poder calorífico. Se pueden emplear diferentes rangos de temperatura y presión dependiendo de las necesidades de la materia prima y el producto final deseado. Aunado a esto, se pueden utilizar diferentes agentes gasificantes como el aire, oxígeno, vapor, hidrógeno o dióxido de carbono (Peña *et al.*, 2017).

Dentro de las ventajas del proceso de gasificación se encuentran: obtención de un gas combustible que se puede emplearse en diversas aplicaciones y equipos como motores de combustión interna y turbinas de gas, así como el potencial aprovechamiento de los subproductos, como el biochar o carbón activado obtenido. Por otra parte, entre las desventajas de este proceso se encuentra que el calentamiento a temperaturas altas ocasiona que sea necesario una alta demanda de energía y el agua de desecho que se debe ser tratada para eliminar residuos del proceso y otros contaminantes que pudieran estar presentes. (Peña *et al.*, 2017). En la Figura 1.7 se muestra un ejemplo del proceso de gasificación.

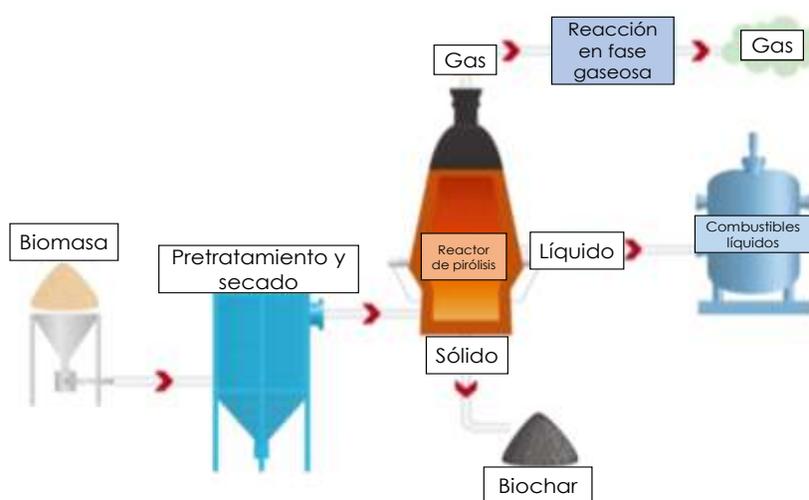


Figura 1.7 Esquema de gasificación de biomasa (Tursi, 2019).

### 1.6.3 Licuefacción

Es un proceso de conversión de biomasa el cual se realiza en agua a temperaturas moderadas que oscilan entre 280 a 370 °C y presiones altas (10-25 Mpa). De este proceso se genera un biogranulado líquido, similar al petróleo crudo. A su vez se generan subproductos gaseosos, acuosos y sólidos (Gollakota *et al.*, 2018).

Los productos obtenidos tienen un alto calentamiento y un bajo contenido de oxígeno que hace que sea un combustible químicamente estable. El propósito principal de la licuefacción es obtener aceite con alta relación H/C. Para este tipo de conversión, se utilizan dos procesos basados en su materia prima, se distinguen: licuefacción de biomasa lignocelulósica (materia prima seca) y licuefacción de biomasa de algas (materia prima húmeda). En ambos casos, la materia prima requiere un tratamiento previo, que consiste en la eliminación de contaminantes de la biomasa leñosa junto con la obtención de una suspensión estable, reduciendo así el tamaño de las partículas para facilitar bombeo en reactores (Gollakota *et al.*, 2018). En la Figura 1.8 se muestra un esquema del proceso de licuefacción.



Figura 1.8 Esquema de licuefacción de biomasa (Tursi, 2019).

### 1.6.4 Carbonización hidrotermal

En el proceso de CHT, la materia orgánica sólida se encuentra rodeada de agua que está 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 20 bar (2 MPa). Cuando se mantienen las temperaturas más altas de hasta 400 °C, se producen más fracciones líquidas y fracciones de gas, lo que a menudo se denomina licuefacción hidrotermal. El aumento adicional de la temperatura y la presión empuja el agua hacia la condición supercrítica y se forma más fracción de gas (metano e hidrógeno), lo que se denomina gasificación hidrotermal. El proceso generalmente se lleva a cabo a temperaturas que oscilan entre 180 y 250 °C por un período de 4 y hasta 24 h. 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 (Jeevahan *et al.*, 2018). En la Figura 1.9 se puede observar un esquema del proceso de carbonización hidrotermal.



Figura 1.9 Esquema del proceso de carbonización hidrotermal de biomasa.

El hidrochar es el producto generado a partir del proceso de CHT y se parece al carbón basado en su composición elemental y poder calorífico. Un alto contenido de humedad en la biomasa es especialmente favorable en el proceso CHT, ya que no hay necesidad de un proceso de secado previo (Poomsawat y Poomsawat, 2021). Además, el hidrochar producido mediante el proceso CHT tiene un contenido de cenizas reducido (Ghanim *et al.*, 2017).

### 1.6.5 Pirólisis

La descomposición térmica de la biomasa lignocelulósica en fragmentos más pequeños en ausencia de oxígeno a temperaturas que oscilan entre los 350 y 700 °C, se conoce como pirólisis. Es una reacción endotérmica. En este proceso, el bioaceite (líquido), también conocido como aceite de pirólisis, es un producto principal y también se observan menos cantidades de gases junto con el carbón. El aceite de pirólisis se puede utilizar como combustible líquido renovable alternativo (Gundekari *et al.*, 2020).

El esquema típico del proceso de pirólisis de biomasa se muestra en la Figura 1.10.

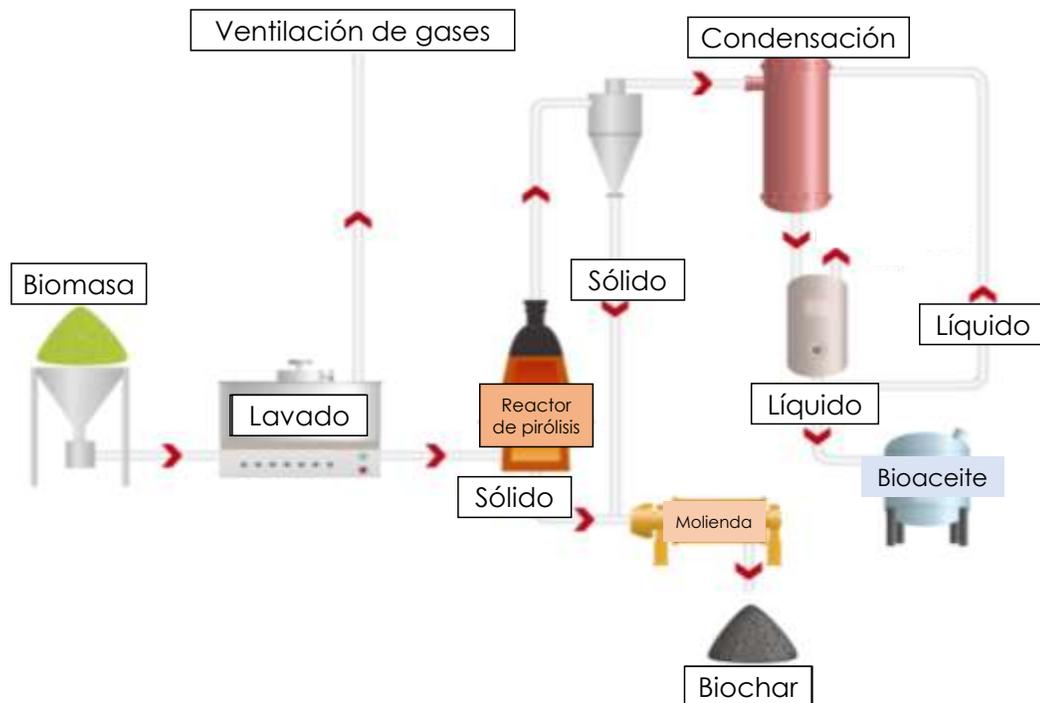


Figura 1.10 Esquema de pirólisis de biomasa (Tursi, 2019).

El proceso de pirólisis es comúnmente utilizado para producir biochar. Los compuestos orgánicos presentes en la biomasa se descomponen a una temperatura específica en un ambiente limitado en oxígeno. Los factores que afectan al producto obtenido en este proceso incluyen la temperatura del proceso, el tiempo de residencia y tipo de biomasa y tasa de calentamiento (Yaashikaa *et al.*, 2019).

## **1.7 Biocombustibles**

Se denomina biocombustible a cualquier tipo de combustible en estado líquido, sólido o gaseoso, que se obtiene a partir de la biomasa. Los biocombustibles se consideran una alternativa a los combustibles fósiles. Un aspecto muy importante de los biocombustibles es su clasificación en generaciones la cual se basa en la materia prima utilizada para su producción (Garlapati *et al.*, 2019; Riofrío-Zambrano, 2020).

### **1.7.1 Clasificación de biocombustibles**

En la actualidad, los biocombustibles se clasifican en cuatro diferentes generaciones que se basan en la materia prima utilizada para su producción, de ahí se deriva el nombre de primera, segunda y tercera generación, ya que tiene relación con la clasificación de biomasa utilizada para la producción de biocombustibles.

#### **a) Biocombustibles de primera generación**

Estos se obtienen a través de plantas cultivadas con fines de consumo. Las tecnologías de obtención y uso de biocombustibles de primera generación son las más conocidas, siendo el bioetanol y el aceite vegetal los biocombustibles más populares de primera generación (Kurczyński *et al.*, 2021).

Las primeras generaciones de biocombustibles se derivaron principalmente de la extracción del aceite de los cultivos alimentarios mediante la técnica de fermentación, mientras que los cultivos alimentarios como el trigo y el azúcar se utilizan para la producción de bioetanol, por su parte el aceite de colza se emplea como materia prima para el proceso de pirólisis. Sin embargo, la primera generación de biocombustibles adolece de varios inconvenientes, ya que el uso de cultivos alimentarios para la

producción de biocombustible provocó un incremento en los precios de los alimentos a nivel mundial (Garlapati *et al.*, 2019).

b) Biocombustibles de segunda generación

Se obtienen de plantas que no se destinan a la alimentación, así como de subproductos y residuos de la industria agroalimentaria. A diferencia del biodiesel obtenido de primera generación, su impacto en el suministro de alimentos y los precios son mínimos o inexistentes (Kurczyński *et al.*, 2021).

La biomasa de segunda generación tiene componentes lignocelulósicos que se componen de celulosa (35-50 %), lignina (15-20 %), hemicelulosa (20-35 %) y otros componentes (15-20 %) (Goodbole *et al.*, 2021).

c) Biocombustibles de tercera generación

Se obtienen a partir de materia orgánica derivada de algas, utiliza cultivos energéticos especiales u otras materias primas obtenidas de cultivos modificados con técnicas de biología molecular. Los componentes celulares de las algas se pueden utilizar para obtener pirólisis a partir de aceite de algas, bioetanol producido por fermentación y biometano producido por digestión anaeróbica de biomasa de algas (Kurczyński *et al.*, 2021; Sakthivel *et al.*, 2018).

### **1.7.2 Hidrochar como biocombustible sólido**

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 (Jeevahan *et al.*, 2018).

Generalmente, la composición química de la materia prima, la temperatura, velocidad de calentamiento de la reacción, el pH del agua de proceso, y el tiempo de residencia pueden afectar el rendimiento y características fisicoquímicas de la hidrochar obtenido (Djandja *et al.*, 2021).

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 (Sharma *et al.*, 2020). En la Figura 1.11 se observa un ejemplo de hidrochar obtenido en el proceso de carbonización hidrotermal.



Figura 1.11 Hidrochar obtenido por carbonización hidrotermal.

La potencial aplicación del hidrochar o producto sólido incluye gránulos para la generación de energía y combustión de carbón, aunque también se puede utilizar 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 anaeróbica (Panigrahi *et al.*, 2019).

### **1.7.3 Biochar como biocombustible sólido**

El biochar es el producto que se obtiene por medio del proceso de pirólisis, la temperatura es el principal parámetro que afecta las características del biochar. Dentro de las principales propiedades del biochar se encuentra que poseen una gran área de superficie, alta porosidad, grupos funcionales, alta capacidad de intercambio catiónico, y su estabilidad lo convierte en un producto viable para diversas aplicaciones. Alguna

de las ventajas del biochar son la rapidez y facilidad de preparación, la naturaleza ecológica, la reutilización y la rentabilidad (Yaashikaa *et al.*, 2020).

Dentro de las principales aplicaciones del biochar es que se emplea como carbón activado, fertilizantes, compost del suelo y catalizador eficiente para la producción de biocombustibles (Sekar *et al.*, 2021). En la Figura 1.12 se observa el biochar obtenido en un proceso de pirólisis.



Figura 1.12 Biochar obtenido por pirólisis.

El biochar está constituido principalmente por carbono (85 %), pero también puede contener oxígeno e hidrógeno y ceniza inorgánica si está presente en la biomasa original. Generalmente, el biochar contiene entre 50-90 % de carbono fijo, 0-40 % volátiles, 1-15 % de humedad y 0.5-5 % de cenizas. Estos valores dependen del tipo de biomasa utilizada y temperatura del proceso de pirólisis, entre otros. El poder calorífico del biochar se encuentra en el rango de 25 a 32 MJ/kg en base seca, que es sustancialmente más alto que el poder calorífico de la biomasa original (Basu, 2018).

Dentro de las propiedades del biochar se encuentran: no emisiones de carbono negativo, desplaza los combustibles fósiles de carbono positivo, reduce las pérdidas de nutrientes en los suelos, reduce el uso de fertilizantes, mejora la productividad del

suelo, aumenta la obtención sostenible de alimentos, mejora la retención de agua, aireación y labranza, posee mayor capacidad de intercambio catiónico, mejora la calidad del agua al reducir la escorrentía contaminada y la pérdida de nutrientes, remediación de suelos, disminuye las emisiones de óxido nitroso y metano de los sólidos y puede ser empleado como biocombustible sólido. Los factores que influyen en las propiedades del biochar son la temperatura, el tipo de biomasa y el tiempo de reacción. El biochar se caracteriza por poseer una gran superficie de poros. Por lo tanto, tiene un gran número de usos no combustibles, como la adsorción de productos químicos y el almacenamiento de carbono en el suelo (Basu, 2018).

### **1.8 Antecedentes**

En la actualidad, diversas investigaciones han aplicado el hidrochar y biochar como biocombustibles y con otras aplicaciones. A continuación, se presenta una revisión bibliográfica del estado del arte:

#### **Antecedentes de aplicación de hidrochar**

Kangxin *et al.* (2018), analizaron las correlaciones entre la composición química de complejos de la piel de naranja (OrangePeel) 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 celulosa, hemicelulosa y la lignina se utilizaron como las variables de control de la composición de las materias primas en este trabajo. Después del proceso hidrotermal, la materia prima añadida con lignina produjo más hidrochar, que contenía una superficie más rugosa con una BET casi duplicada y más anillos de benceno. El hidrochar con hemicelulosa poseía una mayor densidad de microesferas carbonáceas e hidroxilo más rico. De manera similar a la hemicelulosa, la celulosa mejoró la formación de diversos grupos oxigenados, pero redujeron el tamaño de las microesferas en el hidrochar.

Íñiguez *et al.* (2019), sometieron una mezcla de plásticos obtenidos del mar a carbonización hidrotermal utilizando agua de mar como disolvente. De este modo, se pudo examinar las particularidades de los productos finales obtenidos y experimentar la posibilidad de convertir los desechos plásticos marinos en combustible. Los resultados obtenidos indicaron que incrementar la temperatura del proceso redujo el contenido de aniones inorgánicos y aumentó el NCV de los hidrocarburos. Además, se utilizó termobalance para buscar diferencias en la descomposición térmica de los diversos residuos sólidos, siendo el hidrochar a 300 °C el material más afectado. La cantidad de compuestos inorgánicos en el licor de CHT aumenta a medida que incrementa la temperatura del proceso. Las amidas, alcoholes y alcanos fueron los principales compuestos orgánicos encontrados en todos los casos. Las emisiones de gases también aumentaron con la temperatura.

Yanpei *et al.* (2019), emplearon dos materiales de baja calidad de combustible, lodos de depuradora (SS, un biorresiduo) y lignito (LC, un carbón), para explorar las características y capacidades de los hidrochars producidos a partir de co-CHT de su mezcla (relación de masa 1:1) en un rango de temperatura de 120 a 300 °C. Los resultados demostraron que los hidrochars presentaban excelentes características sinérgicas, como carbono más fijo, materia menos volátil, un poder calorífico más alto y un grado de carbonización mejorado. Además, la combustión de hidrochars se observó que tiene capacidades sinérgicas máximas a una temperatura aproximada de 240 °C.

Kumar *et al.* (2021), investigaron el efecto de carbonización hidrotermal a diversas temperaturas sobre los bioproductos de las pieles del café, los desechos de baja densidad del tostado de los granos de café. La CHT se realizó en pieles plateadas de café a cuatro temperaturas diferentes: 180, 200, 230 y 260 °C. Se realizaron análisis de fibras, calores de combustión y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier en la biomasa sólida sin tratar y pretratada con CHT. En los productos líquidos de CHT, se encontró el pH y luego se determinó la concentración de monómero de azúcar usando cromatografía líquida de alta resolución. El procesamiento CHT de

pieles plateadas de café 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 hidrotermal 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.

Wang *et al.* (2020), investigaron en primer lugar las aguas residuales fenólicas como un escenario para la producción de biocombustibles sólidos con mayor poder calorífico y menor contenido de cenizas, mediante reacciones de policondensación entre fenoles e intermedios altamente reactivos de biopolímeros en lodos. Los resultados mostraron que la adición de aguas residuales fenólicas a los lodos de depuradora condujo a un aumento sustancial del rendimiento de hidrochars (1.83-31.11 %) y mayor poder calorífico (1.01-10.01 %) y una notable disminución del contenido de cenizas (1.39-25.68 %). La temperatura de reacción y el tiempo de residencia tuvieron un impacto complicado en la contribución de fenol a la producción de hidrochar. Un aumento en la proporción de mezcla de fenol fue beneficioso para la mejora de rendimiento de masa y mayor poder calorífico, pero mostró una menor influencia en la reducción del contenido de cenizas. Los efectos sinérgicos entre los fenoles y los lodos de depuradora en la producción de biocombustible sólido fueron relacionados con las especies fenólicas, que siguieron el orden en los aspectos de aumento de rendimiento de hidrochars y disminución del contenido de cenizas.

### **Antecedentes de aplicación de biochar**

Brassard *et al.* (2017), validaron un enfoque basado en la metodología de superficie de respuesta, para identificar los parámetros óptimos de operación del proceso de pirólisis (temperatura, residencia sólida tiempo y tasa de flujo del gas portador), con el objetivo de generar biochars que puedan ser usados para el secuestro de carbono. La pirólisis de residuos forestales, pasto varilla y la fracción sólida de estiércol porcino, se realizó en un reactor de barrena vertical siguiendo un diseño de Box-Behnken, con el fin de desarrollar modelos de superficie de respuesta. Se estimaron los parámetros óptimos de operación de pirólisis para obtener biochar con el  $H/C_{org}$  más bajo y relaciones  $O/C_{org}$ . De acuerdo con los experimentos realizados se observó que el enfoque seleccionado puede ser utilizado para pronosticar con precisión los parámetros operativos óptimos para la producción de biochar que contenga las características apropiadas para el secuestro de carbono.

Ma *et al.* (2018), produjeron biochar a partir de estiércol de leche digerido anaeróticamente a diferentes temperaturas de procesamiento (300, 600 y 1000 °C). El proceso puede transformar los desechos de biomasa en productos de biochar de alto valor agregado con alta eficiencia, así como reducir la contaminación biológica del estiércol al medio ambiente. Por los resultados del análisis termogravimétrico (TGA) se utilizaron dos modelos cinéticos (FWO y Starink) para evaluar la energía de activación. El biochar se estudió por su área de superficie y tamaño de poro, funcionalidad química y estructura cristalina mediante análisis BET, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y difracción de rayos X (XRD). Se observaron estructuras más porosas y de canales bajo una temperatura más alta y una atmósfera de gas inerte, como se caracteriza por microscopía electrónica de barrido (SEM). El biochar con propiedades fisicoquímicas ajustables que se produjo a diferentes temperaturas puede usarse para enmienda del suelo u otros campos.

Selvarajoo y Oochit (2020), generaron biochar por medio de pirólisis utilizando fibra de palma como materia prima. El biochar se caracterizó utilizando calorímetro de bomba, Micromeritics ASAP 2020 Fisisorción BET, microscopía electrónica de barrido (SEM)

y rayos X de dispersión de energía (EDX). El comportamiento de la gasificación del biochar se estudió en un analizador termogravimétrico. A partir de los experimentos de pirólisis, se encontró que se puede obtener un buen rendimiento de carbón a una temperatura de pirólisis más bajas. Para el experimento de gasificación, se requiere una temperatura superior a 800 °C para que la gasificación pueda tener lugar. Las propiedades del combustible sólido como reactividad del biochar y conversión de carbono bajo un agente gasificante bien definido y la temperatura es necesaria para diseñar cualquier modelo de gasificador. Se puede concluir que la fibra de palma se puede convertir en biocombustible sólido y tiene potencial para ser utilizado como materia prima para la producción de energía renovable.

Qin *et al.* (2020), compararon los rendimientos, composición próxima, estructura y morfología superficial de biochar derivado de lignina, celulosa, hemicelulosa y cáscara de piñón (PNS) a 400-700 °C. También estudiaron los valores obtenidos a diferentes presiones de pirólisis en el rango de 0.1 a 2.0 MPa. Los resultados indicaron que las interacciones de lignina, celulosa y hemicelulosa tienen efectos menores en el contenido de cenizas, rendimiento y mayor valor calorífico del biochar que en el carbono fijo y el contenido de materia volátil. Aumentando la temperatura de pirólisis mejora el poder calorífico del biochar y el aumento de la presión de pirólisis mejora el rendimiento de biochar, grupos funcionales superficiales y características de combustión. Los datos cinéticos para la adsorción de Pb<sup>2+</sup> son mejor ajustado por un modelo de pseudo-segundo orden, indicando que el proceso es controlado por quimisorción. La capacidad máxima de adsorción de Pb<sup>2+</sup> es 237.3 mg/g.

Trujillo *et al.* (2020). Produjeron biochar en un horno pirolizador con capacidad de 5 kg, midiéndose en la etapa de producción los parámetros de temperatura, rendimientos y densidad del material resultante. De igual manera, se caracterizó la materia prima consistiendo en gallinaza y pollinaza, así como el biochar que se obtuvo, determinando el pH, humedad, cenizas, carbono orgánico total y contenidos de los macro y micronutrientes. Al evaluar las propiedades del biochar se obtuvieron diferencias en rendimientos estadísticamente significativas entre la pollinaza y gallinaza, densidad,

pH, humedad, cenizas, nitrógeno, fósforo total, calcio, magnesio y hierro. El biochar se sometió a pruebas de bioensayo para seleccionar el índice de crecimiento de las semillas y el crecimiento de los tallos de los primeros diez días. El índice de germinación del biochar de la gallinaza fue significativo con el tratamiento del 3 % y en consecuencia la longitud de crecimiento de los tallos de las plántulas fue significativa.

Reyes-Moreno *et al.* (2021), realizaron un análisis y evaluaron, el efecto del biochar producido a partir de residuos de madera de *Acacia mangium* sobre la producción de plántulas de la misma especie. Se estableció un experimento con diseño factorial completo, en un arreglo completamente al azar, con 9 tratamientos resultantes de la combinación de *A. mangium* biochar (BAM) y fertilizante sintético (FS), con 3 niveles de dosis para BAM: 0, 40 y 80 ton · ha<sup>-1</sup> y 3 niveles para el FS: 0, 50 y 100 % de la práctica común de fertilizantes en la región estudiada de Colombia. La calidad de las plántulas se estimó mediante el índice de Dickson (DQI), que considera el tamaño y la asignación de biomasa de la planta. La adición de BAM + FS aumentó la capacidad de intercambio catiónico, nitrógeno, fósforo, materia orgánica y carbono en el sustrato sin modificar el pH ni las concentraciones de calcio y potasio. El análisis foliar mostró un aumento de estos cationes en los tratamientos con BAM. Se encontró un incremento superior al 130 % en el DQI de plántulas con BAM + FS, pero se requirió una dosis intermedia de ambos elementos para lograr esta mejora en la calidad de plántula. Ninguna de las dos alternativas de fertilizantes por sí sola resultó en una buena calidad de plántula.

### **1.9 Avances**

Muñoz-Valeriano (2021), desarrollo la tesis titulada “Producción de hidrochar a partir de la fracción sólida de RSU y residuos cítricos, utilizando carbonización hidrotermal”, en la cual con los resultados obtenidos en los experimentos de producción de hidrochar se demuestra que la temperatura y el tiempo de residencia afectan tienen una repercusión con respecto al rendimiento de la biomasa en el proceso de CHT. Las variables que afectan o favorecen el proceso de CHT con los residuos antes descritos son la temperatura, la presión, contenido de humedad y el tiempo de residencia. El pH

no tiene influencia significativa dentro de la conversión en el proceso. Finalmente, en esta investigación se encontró que las condiciones óptimas para la producir hidrochar de RSFV es a 240 °C durante 2 horas y para la producción de hidrochar de RC es a 240 °C durante 4 horas con un contenido de humedad del 90 % de la biomasa.

Nava-Pacheco (2021), desarrolló la tesis titulada “Evaluación del hidrochar obtenido de un residuo cítrico como mejorador de suelos”, cuyos hallazgos han revelado que el hidrochar además de sus propiedades como mejorador de suelos, también tiene potencial para ser utilizado como biocombustible con alto poder calorífico, obteniendo valores de 26 a 30 MJ/kg, dependiendo del periodo de cultivo en el que se encuentre el cítrico. Con esta tesis, se han encontrado las condiciones de operación adecuadas para la aplicación de un proceso termoquímico como la carbonización hidrotermal.

En la Tablas 1.1a) y 1.1b) se muestra una comparación de los parámetros utilizados durante las investigaciones anteriores para el proceso de CHT y pirólisis.

Tabla 1.1a) Evolución del estado del arte empleando carbonización hidrotermal para la obtención y aplicación del hidrochar.

<b>Parámetro</b>	<b>Yanpei <i>et al.</i> (2019)</b>	<b>Wang <i>et al.</i> (2020)</b>	<b>Nava Pacheco (2021)</b>	<b>Presente investigación (2022)</b>
<b>Biomasa empleada</b>	Lodos de depuradora y lignito	Lodos de depuradora	RSO cítricos (naranja y limón)	RSO cítricos (naranja y limón y diversas mezclas)
<b>Tipo de reactor</b>	Reactor continuo	Reactor polifenilado	Reactor de teflón con carcaza de acero inox.	Reactor de teflón con carcaza de acero inox.
<b>T (°C)</b>	120-300	140-260	180-220	220
<b>P (Mpa)</b>	NE	NE	3	3
<b>Tiempo (min)</b>	30	120-600	60-300	300
<b>Aplicación</b>	Bioenergético	Biocombustible sólido	Mejorador de suelos / biocombustible sólido	Biocombustible sólido
<b>Poder calorífico (MJ/kg)</b>	16.93	9.06	26 a 30	23.33

Tabla 1.1b) Evolución del estado del arte empleando el proceso de pirólisis para la obtención y aplicación del biochar.

<b>Parámetro</b>	<b>Selvarajoo y Oochit (2020)</b>	<b>Qin <i>et al.</i> (2020)</b>	<b>Trujillo <i>et al.</i> (2020)</b>	<b>Presente investigación (2022)</b>
<b>Biomasa empleada</b>	Fibra de palma	Cáscara de piñón	Residuos avícolas	RSO cítricos (naranja y limón y diversas mezclas)
<b>Tipo de reactor</b>	Horno Carbolite STF 12/65/550	Reactor de lecho fijo	Horno pirolítico	Reactor tipo Auger
<b>T (°C)</b>	300-900	400-700	360	550
<b>P (Mpa)</b>	NE	0.1-2	NE	0.1
<b>Tiempo (min)</b>	120	20	180	1.7
<b>Aplicación</b>	Bioenergético	Rendimiento de biochar	Mejorador de suelo	Biocombustible sólido
<b>Poder calorífico (MJ/kg)</b>	26.7	NE	NE	24.0

**CAPÍTULO 2**  
**MATERIALES Y MÉTODOS**

## CAPÍTULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS

En la Figura 2.1 se muestra la metodología empleada para cumplir con los objetivos planteados en la presente investigación.

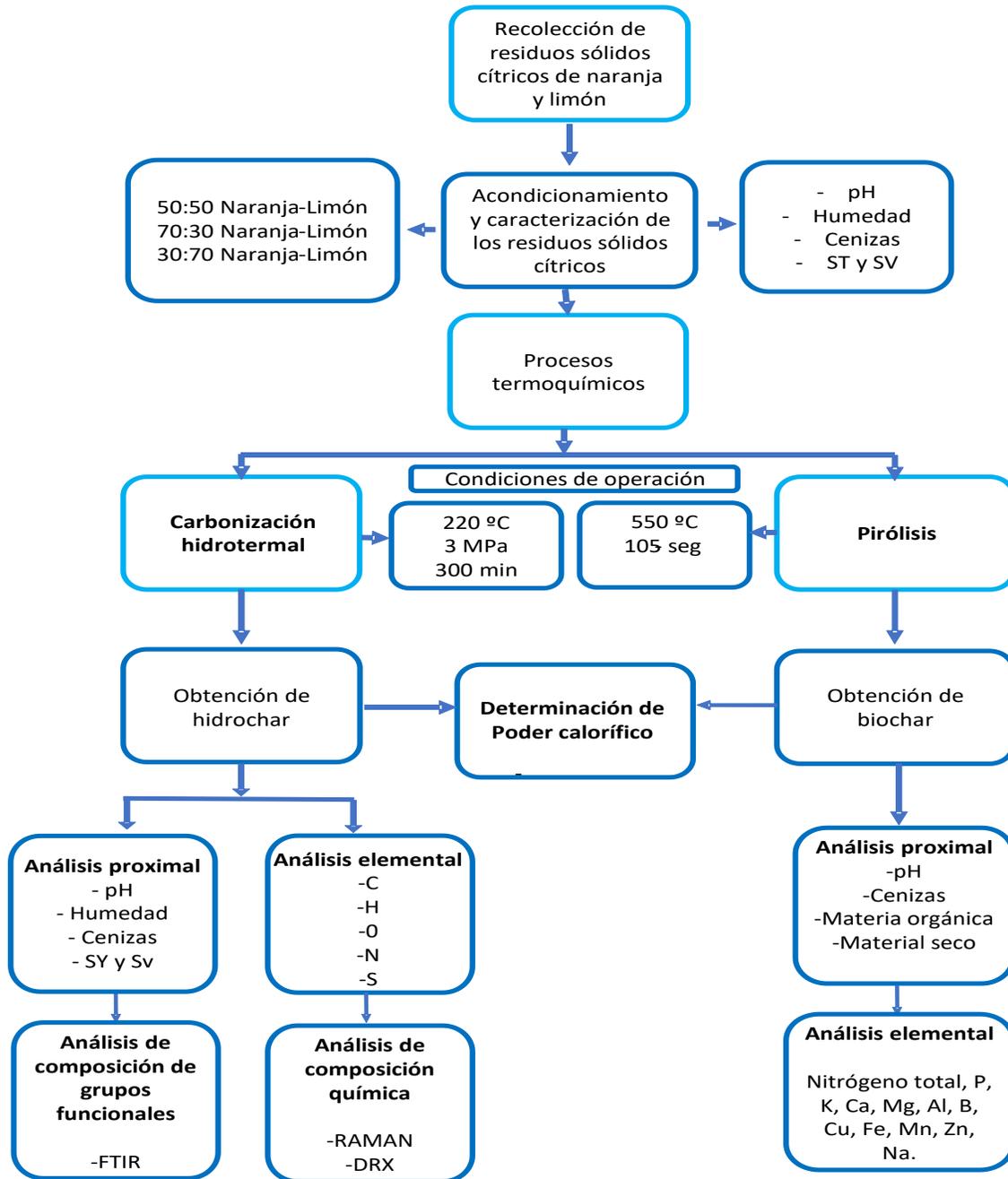


Figura 2.1 Diagrama de la estrategia experimental.

## 2.1 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 Orizaba, Veracruz. Dicha actividad fue realizada en la temporada de invierno 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.

## 2.2 Acondicionamiento y caracterización de los RSC

### 2.2.1 Clasificación

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

### 2.2.2 Corte

Una vez que fueron clasificados los RSN y RSL, se procedió a cortar las cascaras en pequeños trozos de aproximadamente 2 cm, esto para facilitar su caracterización y acondicionamiento. En la Figura 2.2a) y 2.2b) se observa dicho procedimiento.



Figura 2.2a) Corte de RSN



Figura 2.2b) Corte de RSL

### 2.2.3 Preparación de muestras

Para la presente investigación, se prepararon 3 muestras diferentes, las cuales están 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). Dichas muestras se almacenaron a 4 °C para su posterior uso en el proceso de carbonización hidrotérmal. En la Figura 2.3 se muestran dichas mezclas.



Figura 2.3 Mezclas de residuos sólidos cítricos.

### 2.3 Caracterización de los Residuos Sólidos de naranja y limón

Para realizar la caracterización de las mezclas de RSC, se realizaron las determinaciones analíticas que se mencionan a continuación en la Tabla 2.1, dichas pruebas se llevaron a cabo por triplicado con el fin de obtener un mayor grado de confiabilidad en los resultados obtenidos.

Tabla 2.1 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

### 2.3.1 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.

### 2.3.2 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 (2.1) se determinó el porcentaje humedad.

$$\% \text{ Humedad} = \frac{P_0}{P_1} * 100 \quad (2.1)$$

Donde:

$P_0$  = Masa de agua (g)

$P_1$  = Masa de la muestra (g)

### 2.3.3 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 (2.2):

$$\% C = \frac{P_3 - P_1}{P_2 - P_1} * 100 \quad (2.2)$$

Donde:

$C$  = Porcentaje de cenizas en base seca (%)

$P_1$  = Peso del crisol vacío (g)

$P_2$  = Peso del crisol más la muestra seca (g)

$P_3$  = Peso del crisol más la muestra calcinada (g)

### 2.3.4 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 (2.3):

$$\% ST = \frac{P_3 - P_1}{P_2} * 100 \quad (2.3)$$

Donde:

$ST$  = Porcentaje de sólidos totales (%)

$P_1$  = Peso del crisol vacío (g)

$P_2$  = Peso de la muestra (g)

$P_3$  = Peso del crisol más la muestra seca (g)

### 2.3.4 Determinación de Sólidos Volátiles

Para la determinación de sólidos volátiles, se introduce 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 (2.4):

$$\% SV = \frac{P_3 - P_4}{P_3 - P_1} * 100 \quad (2.4)$$

Donde:

$ST$  = Porcentaje de sólidos volátiles (%)

$P_1$  = 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)

### 2.4 Procesos termoquímicos

Para la presente investigación se emplearon dos procesos termoquímicos, la carbonización hidrotermal y la pirólisis. A continuación, se describen las condiciones de operación.

### 2.4.1 Carbonización hidrotermal

Una vez realizada la caracterización de las diferentes mezclas de residuos sólidos cítricos, se procedió a someter la materia prima al proceso de carbonización hidrotermal. 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 2.4 se observa el reactor utilizado.



Figura 2.4 Reactor para carbonización hidrotermal.

Los parámetros de operación para el proceso de CHT fueron definidos con base en lo reportado por Nava-Pacheco (2021). Por lo que se empleó una temperatura de 220 °C durante 5 h con una presión máxima de 3 Mpa. Una vez cumplido 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 1 h. Finalmente se almacenó para su posterior caracterización.

### 2.4.2 Caracterización del hidrochar

Para la caracterización del hidrochar, se realizaron las determinaciones que se mencionan anteriormente en la Tabla 2.1.

Adicionalmente, al hidrochar seco se le realizaron los análisis de Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia RAMAN (RAMAN), Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) y análisis elemental; esto en colaboración con la Unidad de Energía Renovable del Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY). A continuación, se describe la metodología de dichos análisis.

### **Análisis DRX**

Los patrones DRX se obtuvieron a temperatura ambiente usando un difractómetro Bruker D2-Phaser con radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ) operando a 30 kV y 10 mA. Las muestras se analizaron con un rango de  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $99^\circ$  para perfiles angulares perfiles angulares grandes  $^\circ$  para mayores con un paso de tiempo de 0.4 s y un tamaño de paso de  $0.01^\circ$ .

### **Análisis RAMAN**

Se utilizó el equipo ThermoScientific modelo DXR Raman Microscope utilizando un láser de 0.5 mw de potencia laser (longitud de onda de 633nm) intervalo de medición de 200 a  $3500 \text{ cm}^{-1}$ , 1 segundo de exposición 100 scans de barrido y 50 micrometros de pinole y con un objetivo de 50X del microscopio.

### **Análisis FT-IR**

El análisis FT-IR se llevó a cabo en un espectrómetro Bruker Tensor II (Bruker, Billerica, MA, EE. UU.). Los resultados del FT-IR se midieron con un ATR de punta de diamante, utilizando un intervalo de medición de  $500\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$  Empleando una resolución de  $4\text{cm}^{-1}$  y 32 scans en el intervalo de longitud de onda. Para el tratamiento de datos se realizó una compensación por CO $_2$  atmosférico y una corrección del ATR de diamante usado.

### **Análisis elemental**

Para el análisis elemental se utilizó un analizador elemental CHONS marca Thermo Scienific Modelo Flash 2000 para cuantificar el carbono, hidrógeno, oxígeno nitrógeno

y azufre de las muestras de hidrochar que se obtuvieron del proceso de carbonización hidrotermal de las mezclas de residuos sólidos cítricos.

### 2.4.3 Pirólisis

Para el proceso de pirolisis, la biomasa (RSC de naranja y limón) se recolectó y caracterizó con las determinaciones analíticas mencionadas en el numeral 2.3 posteriormente, fue secada a luz natural en charolas de aluminio durante aproximadamente 10 a 14 horas, dependiendo la intensidad del sol, en un horario de 9 am a 4 pm. En la Figura 2.5a) y 2.5b) se observa dicho procedimiento.



Figura 2.5a) Secado de RSN



Figura 2.5b) Secado de RSL

Una vez que la biomasa fue secada se prepararon 3 diferentes mezclas conformadas por las proporciones que se mencionan en el numeral 2.2.3. Posteriormente estas fueron caracterizadas con las determinaciones analíticas de pH, humedad, cenizas, ST y SV.

Después, las muestras fueron enviadas al Institut de Recherche et de Développement en Agroenvironnement (IRDA), situado en Québec (QC), Canadá, en donde se llevó a cabo el proceso de pirólisis en colaboración con dicha institución.

La biomasa (mezcla de RSC) fue terminada de acondicionar siendo triturada y tamizada hasta un tamaño de partícula entre 1.0 y 3.8 mm antes de ser sometidas al proceso. El cual fue llevado a cabo es un reactor de escala laboratorio, de tipo Auger (Patent CA 2830968), con capacidad nominal aproximada de 1kg/h. A una temperatura de 550 °C, tiempo de residencia de 104 segundos y caudal de nitrógeno 3 L/min. La energía térmica del reactor es proporcionada por dos elementos calefactores de 1.5 kW insertados en un bloque de cobre que rodea uno de los tornillos sinfín.

#### 2.4.4 Caracterización del biochar

Con respecto a la caracterización del biochar, se llevaron a cabo en colaboración con el IRDA, donde se determinó pH, Nitrógeno Total, Material Seco, Cenizas, Materia Orgánica, Fosforo, Potasio, Calcio, Magnesio, Aluminio, Boro, Cobre, Fierro, Manganeso, Zinc, Sodio y Poder calorífico.

#### 2.5 Obtención del poder calorífico

La determinación de poder calorífico superior del hidrochar (HHV, por sus siglas en inglés) se estimó mediante la Ecuación (2.5), la cual fue empleada por Parikh y Channiwala (2002) a partir del análisis elemental del biocombustible:

$$HHV = 0.3491 \times C + 1.1783 \times H + 0.1005 \times S - 0.1034 \times O - 0.015 \times N - 0.0211 \times \text{Cenizas} \quad (2.5)$$

Donde:

$C$  = Carbono (% en peso)

$H$  = Hidrógeno (% en peso)

$S$  = Azufre (% en peso)

$O$  = Oxígeno (% en peso)

$N$  = Nitrógeno (% en peso)

$Cenizas$  = Cenizas (% en peso)

**CAPÍTULO 3**  
**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### CAPÍTULO 3 RESULTADO Y DISCUSIÓN

A continuación, se presentan los resultados obtenidos a partir de la metodología descrita en el Capítulo 2, y un análisis de resultados.

#### 3.1 Caracterización de residuos sólidos cítricos para CHT

Los resultados de la caracterización fisicoquímica de las tres mezclas de residuos sólidos cítricos de naranja y limón para ser sometidas al proceso de carbonización hidrotermal se presentan en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Caracterización fisicoquímica de la materia prima para ser sometida a carbonización hidrotermal.

<b>Mezclas de RSN-RSL (% m/m)</b>	<b>pH</b>	<b>Humedad (%)</b>	<b>Cenizas (%)</b>	<b>ST (%)</b>	<b>SV (%)</b>
<b>(1)</b> 70:30	4.09 ± 0.01	80.16 ± 1.12	5.09 ± 0.10	19.83 ± 1.12	94.90 ± 0.10
<b>(2)</b> 50:50	3.81 ± 0.09	82.56 ± 0.52	5.61 ± 0.46	17.43 ± 0.52	94.38 ± 0.46
<b>(3)</b> 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 3.5 y se obtuvo en la mezcla 3 y el valor de pH más alto fue de 4.09 en la mezcla 1. 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 hidrotermal.

Con respecto al porcentaje de cenizas es mayor en la mezcla 2, contrario de los porcentajes de ST y SV donde esta mezcla presentó el valor más bajo.

Nava-Pacheco (2021), obtuvo un valor de pH de 3.41 y 2.87 para el RSN y RSL, respectivamente, Alvarado-Dávila y Hernández-Sierra (2018) 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.

Martín *et al.* (2018), 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 (2021), 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. Por otra parte, el porcentaje de cenizas obtenido sobrepasa ligeramente al que encontraron dichos autores.

El porcentaje de ST y SV obtenido por Martín *et al.* (2018) fue de 15.09 y 14.65 % respectivamente, cuando trabajó con residuos sólidos de naranja, estos valores se acercan a los obtenidos para esta investigación.

### **3.2 Proceso de carbonización hidrotermal**

Se llevó a cabo el proceso de carbonización hidrotermal en condiciones de operación de 220 °C, 3 Mpa durante 5 horas. Posteriormente, el hidrochar obtenido fue sometido al tratamiento de secado en estufa durante aproximadamente 1 h para la mezcla 1 y 2, y 1:30 horas para la mezcla 3 a 105 °C para evaporar el líquido restante. En la Figura 3.1a) se observa el hidrochar a la salida del reactor y en la Figura 3.1b) se muestra el hidrochar posterior al tratamiento de secado.



Figura 3.1a) Hidrochar húmedo



Figura 3.1b) Hidrochar seco

### 3.3 Caracterización del hidrochar

En la Tabla 3.2 se presentan los resultados de la caracterización fisicoquímica del hidrochar en la mezcla 1. Los parámetros que se midieron fueron: pH, humedad (%), cenizas (%), ST (%) y SV (%).

Tabla 3.2 Caracterización fisicoquímica del hidrochar mezcla 1 (70:30 % m/m).

Producto	pH	Humedad (%)	Cenizas (%)	ST (%)	SV (%)
RSC fresco	4.09 ± 0.01	80.16 ± 1.12	5.09 ± 0.10	19.83 ± 1.12	94.90 ± 0.10
Hidrochar húmedo	4.51 ± 0.03	76.01 ± 2.47	28.01 ± 13.67	23.98 ± 2.47	71.98 ± 13.67
Hidrochar seco	4.72 ± 0.02	32.54 ± 5.29	26.05 ± 19.02	67.45 ± 5.29	73.94 ± 19.02

Para la mezcla 1, el valor de pH aumentó de 4.09 que fue el valor inicial (del RSC en fresco) a 4.72 que fue el valor obtenido para el hidrochar después de someterse al proceso de CHT y ser secado. El porcentaje de humedad disminuyó de 80.15 a 32.54 al final del proceso.

Para los porcentajes de cenizas y ST, los valores aumentaron al final del proceso, de 5.09 a 26.05 y de 19.83 a 67.45, respectivamente. Por su parte, el porcentaje de SV disminuyó de 94.90 a 73.94 %.

En la Tabla 3.3 se presentan los resultados de la caracterización fisicoquímica del hidrochar en la mezcla 2.

Tabla 3.3 Caracterización fisicoquímica del hidrochar mezcla 2 (50:50 % m/m).

Producto	pH	Humedad (%)	Cenizas (%)	ST (%)	SV (%)
<b>RSC fresco</b>	3.81 ± 0.09	82.56 ± 0.52	5.61 ± 0.46	17.43 ± 0.52	94.38 ± 0.46
<b>Hidrochar húmedo</b>	4.71 ± 0.01	78.74 ± 1.14	33.00 ± 4.87	21.25 ± 1.14	66.99 ± 4.87
<b>Hidrochar seco</b>	4.89 ± 0.01	31.99 ± 1.14	43.36 ± 3.55	68.00 ± 1.14	56.63 ± 3.55

Con respecto a la mezcla 2, el valor de pH muestra la misma tendencia a lo largo del proceso de CHT, es decir, aumenta al término de este. El porcentaje de humedad disminuyó pasando de 82.56 a 31.99 % al terminado del proceso. Por su parte, el porcentaje de cenizas aumentó de 5.61 % en el residuo en fresco, a 43.36 % al final, en el hidrochar seco.

El porcentaje de ST aumentó de un valor inicial de 17.43 a 68 % al final del proceso de CHT, por el contrario, el porcentaje de SV disminuyó de un valor inicial de 94.38 a 56.63 % al terminado el proceso.

En la Tabla 3.4 se presentan los resultados de la caracterización fisicoquímica del hidrochar en la mezcla 3.

Tabla 3.4 Caracterización fisicoquímica del hidrochar mezcla 3 (30:70 % m/m).

Producto	pH	Humedad (%)	Cenizas (%)	ST (%)	SV (%)
<b>RSC fresco</b>	3.50 ± 0.05	82.31 ± 1.05	5.20 ± 0.52	17.68 ± 1.05	94.79 ± 0.52
<b>Hidrochar húmedo</b>	4.50 ± 0.08	80.58 ± 2.93	29.41 ± 10.25	19.41 ± 23.57	70.58 ± 10.25
<b>Hidrochar seco</b>	4.89 ± 0.05	26.31 ± 1.75	29.29 ± 18.32	73.68 ± 1.75	70.70 ± 18.32

Se puede observar que el valor de pH aumenta conforme transcurre el proceso de CHT, iniciando en un valor de 3.50 para el residuo en fresco, 4.50 para el hidrochar húmedo y 4.89 para el hidrochar seco.

El porcentaje de humedad disminuyó al final del proceso de 82.31 a 26.31 %. El porcentaje de cenizas inicial fue de 5.20, y aumentó a 29.29 al final del proceso de CHT. Con respecto al porcentaje de ST se observa que aumentó de 17.68 a 73.68 %, contrario al porcentaje SV el cual disminuyó de 94.79 a 70.70 %.

En la Figura 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, y 3.6 se puede observar el comportamiento que tuvo el pH, humedad, cenizas, ST y SV, respectivamente, en las tres mezclas y en los 3 productos analizados (RSC fresco, hidrochar húmedo e hidrochar seco).

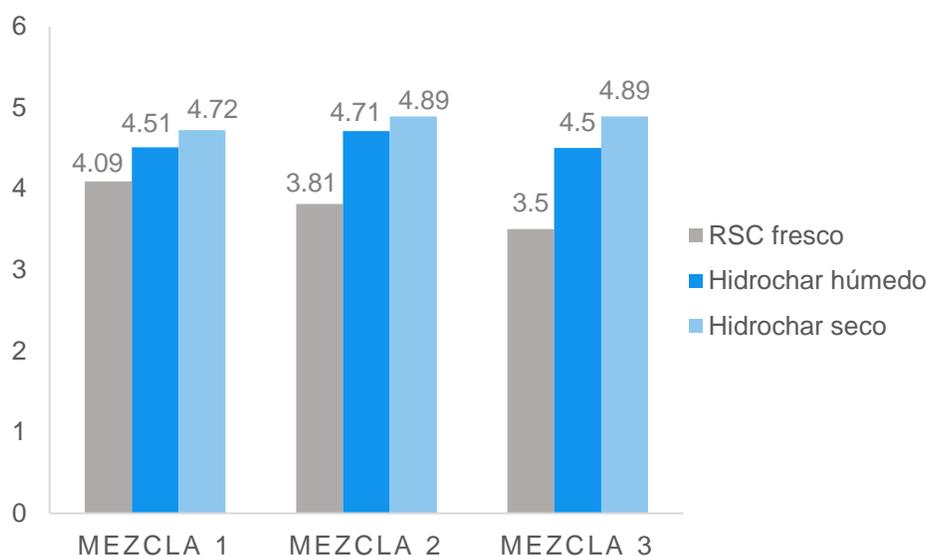


Figura 3.2 Resultados de pH.

Se puede observar que el valor de pH aumenta conforme transcurre el proceso para la obtención del hidrochar, las tres mezclas muestran el mismo comportamiento, además se aprecia que el valor más ácido se presentó en la mezcla 3 esto podría deberse a que fue la mezcla en donde predominaba el residuo sólido de limón. Por su parte, Bento *et al.* (2018), obtuvo un valor de pH de 3.54 para el hidrochar obtenido de residuos de la industria cañera, mientras que Nava-Pacheco (2020), reportó un valor de pH de 5.87 para el hidrochar seco obtenido de residuos sólidos de limón y Kalderis *et al.* (2018), encontraron un valor de pH de 4.71 para el hidrochar obtenido de residuos sólidos de naranja.

Con respecto al porcentaje de contenido de humedad, se observa que las tres mezclas de RSC presentaron un porcentaje mayor al 80 % por lo tanto fue posible que se sometieran al proceso de CHT. De acuerdo con Jeevahan *et al.* (2018), que recomiendan un contenido de humedad de hasta el 90 % para que se lleve a cabo correctamente la reacción. Por su parte, Wilk *et al.* (2021), utilizaron pulpa de remolacha con un contenido de humedad del 80 %.

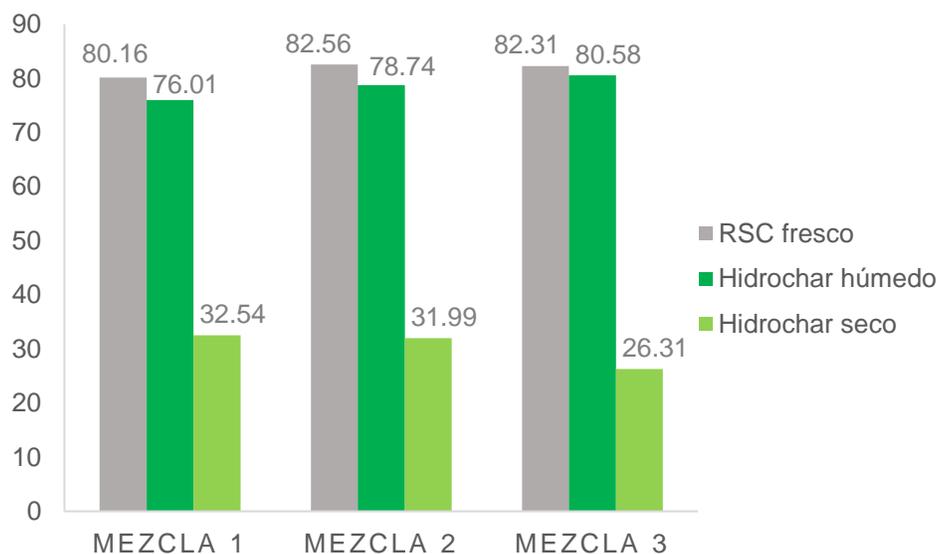


Figura 3.3 Resultados de porcentaje de contenido de humedad.

El hidrochar húmedo se sometió a un proceso de secado de 1 hora a 105 °C en estufa, y se pudo notar que en el hidrochar seco de las tres mezclas de RSC disminuyó aproximadamente el 37 % con respecto al hidrochar húmedo.

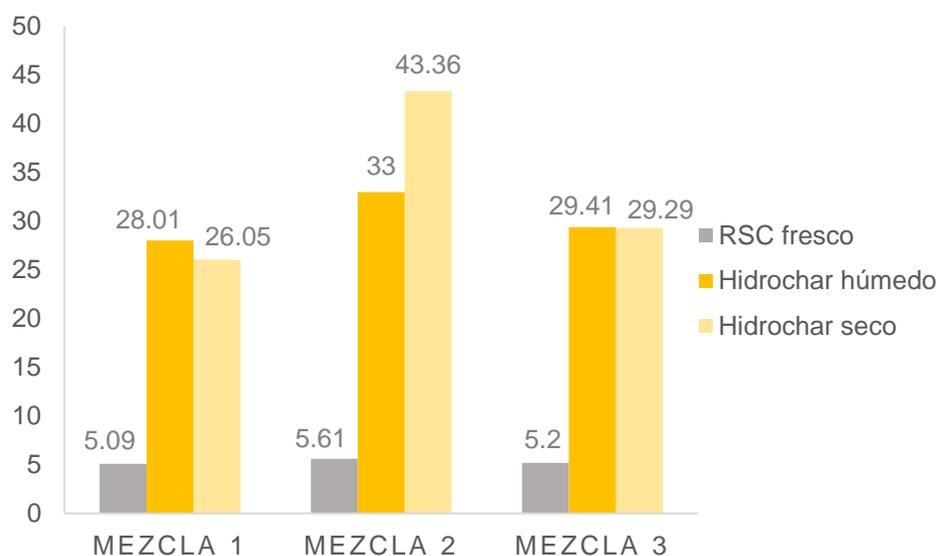


Figura 3.4 Resultados de porcentaje de cenizas.

Para el porcentaje de cenizas se pudo observar que las tres mezclas de RSC presentaron un valor inicial de 5 %, para el hidrochar húmedo el mayor porcentaje de

cenizas se presentó en la mezcla 2 con un valor de 33 %, y el menor porcentaje se presentó en la mezcla 1 con 28 %. Con respecto al hidrochar seco, el mayor porcentaje de cenizas fue de 43.36 % y el menor fue de 26.05 % presentándose en la mezcla 2 y 1, respectivamente. Por su parte, Bento *et al.* (2018), reportaron un porcentaje de cenizas de 24.39 % para el hidrochar que obtuvieron a partir de residuos de la industria cañera, mientras que, Subedi *et al.* (2015), encontraron un porcentaje de cenizas de 6.24 %.

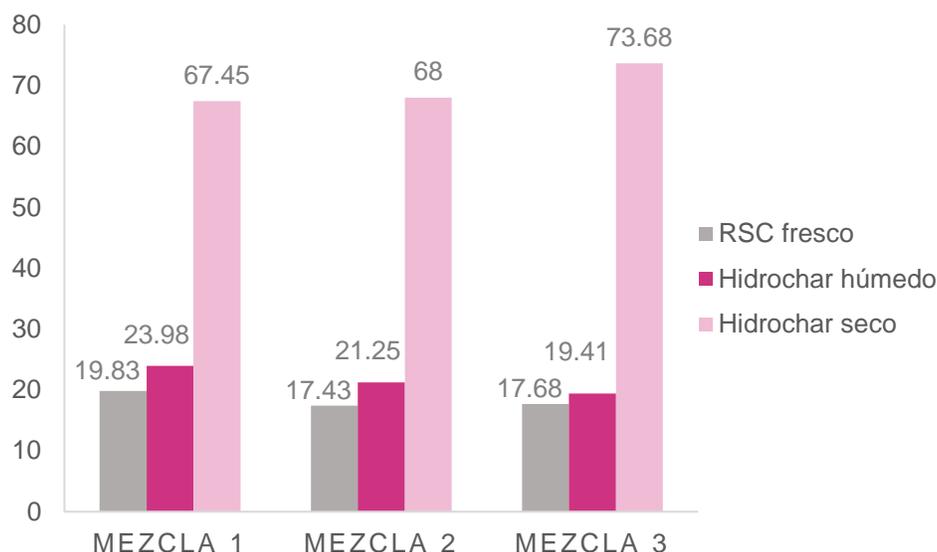


Figura 3.5 Resultados de porcentaje de sólidos totales.

En la Figura 3.5 se presentan los resultados obtenidos para el porcentaje de sólidos totales, las tres mezclas muestran el mismo comportamiento, aumentando el % una vez terminado el proceso de CHT, para el hidrochar húmedo el valor más bajo se presentó en la mezcla 2 (21.25 %), y el valor más alto en la mezcla 1 (23.98 %). Para el hidrochar seco, el valor más bajo se obtuvo en la mezcla 1 (67.45 %), y el valor más alto en la mezcla 3 (73.68 %). Por su parte, Nava-Pacheco (2020) reportó un porcentaje de ST de 62.42 y 96.06 % para el hidrochar húmedo y seco, respectivamente, que obtuvo a partir de residuos sólidos de limón, y un porcentaje de 23.69 y 89.59 % para el hidrochar húmedo y seco, respectivamente, que obtuvo a partir de residuos sólidos de naranja.

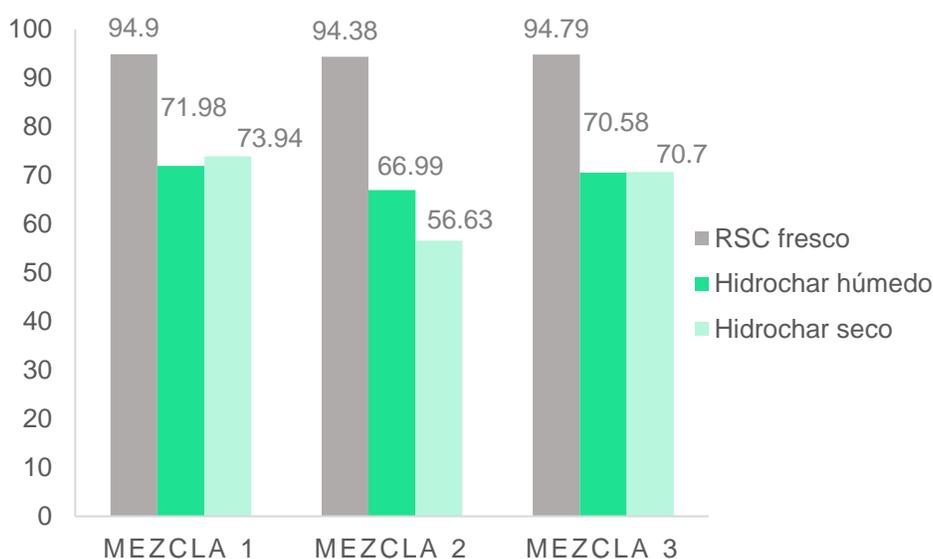


Figura 3.6 Resultados de porcentaje de sólidos volátiles.

En la Figura 3.6, se muestran los resultados del porcentaje de sólidos volátiles, los cuales disminuyeron al terminar el proceso de carbonización hidrotermal, las tres mezclas de RSC presentaron un valor inicial de 94 %, posteriormente, para el hidrochar húmedo, el porcentaje más alto se presentó en la mezcla 1 (71.98 %) y el más bajo en la mezcla 2 (66.99 %). Con respecto al hidrochar seco, la mezcla 1 presentó el valor más alto (73.94 %) y la mezcla 2 el más bajo (56.63 %). Por su parte, Bento *et al.* (2018), obtuvieron un porcentaje de SV de 75.61 % para hidrochar obtenido de residuos de la industria cañera a 230 °C durante 13 horas, mientras que Subedi *et al.* (2015), hallaron un porcentaje de SV de 75.8 en el hidrochar que obtuvieron a partir de residuo de pasto a 200 °C durante 2 horas.

Aunado a eso, se observó que de 109 g de cada mezcla de RSC que fue sometida al proceso de CHT se obtienen alrededor de 10-14 g de hidrochar, resultando en un rendimiento de hidrochar entre 11 y 12 %.

### Análisis DRX

Los resultados obtenidos de la difracción de rayos X se muestran en la Figura 3.7

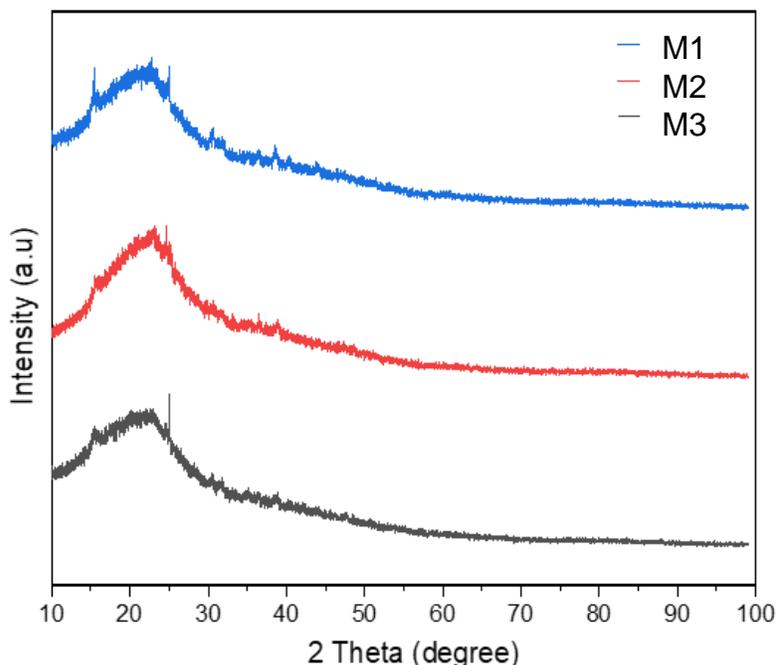


Figura 3.7 Comportamiento del hidrochar la mezcla 1, 2 y 3 en la DRX.

Se puede observar que el hidrochar de las tres mezclas muestra el mismo comportamiento, los picos de difracción más altos se presentaron entre los 20 y 30 °. Cabe mencionar que el pico que se observa a los 20 ° corresponde a la hemicelulosa, esto podría deberse a que los RSC presentan un alto contenido de la misma. Por su parte, Guo *et al.* (2021) obtuvieron amplios picos a aproximadamente 26 ° indicando la formación de C o cristalitas de grafito en las muestras de biochar producido a partir de estiércol de vaca mediante el proceso de pirólisis.

### Análisis RAMAN

Los resultados obtenidos del análisis RAMAN se presentan a continuación.

En la Figura 3.8 y 3.9 se observan los resultados obtenidos para el hidrochar de la mezcla 1 y 2, respectivamente. Donde se puede observar que los espectros muestran unas curvas entre los 1000 y 1700  $\text{cm}^{-1}$ , sin embargo, no son pronunciadas, lo que

indica que apenas se van formando las bandas D y G. Por lo tanto, apenas se va formando el hidrochar.

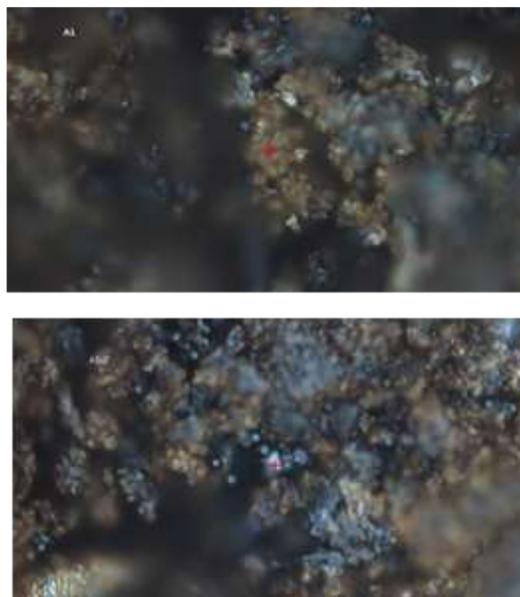
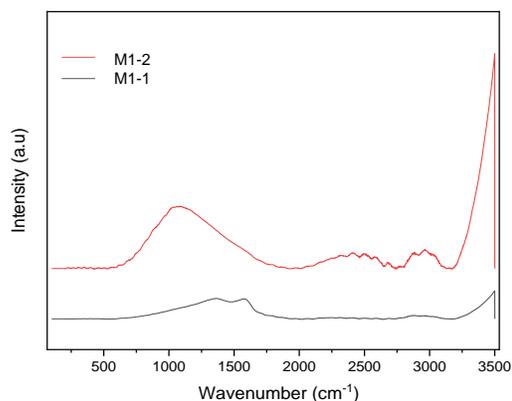


Figura 3.8 Comportamiento del hidrochar la mezcla 1 en el análisis RAMAN.

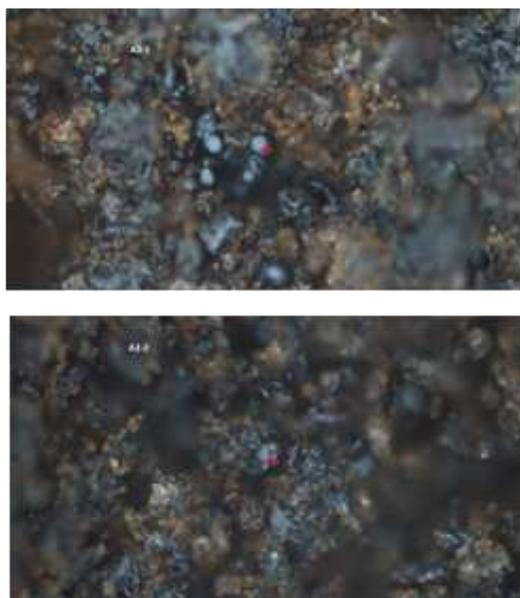
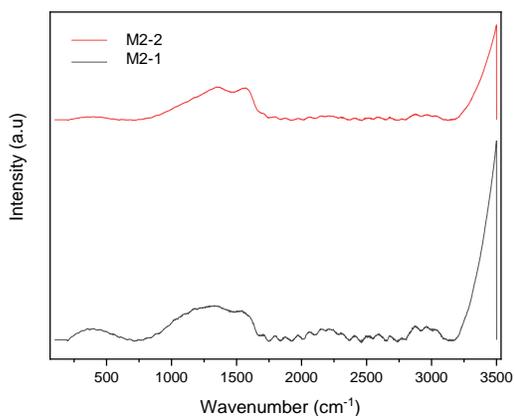


Figura 3.9 Comportamiento del hidrochar la mezcla 2 en el análisis RAMAN.

En la Figura 3.10 se observan los resultados obtenidos para el hidrochar de la mezcla 3, en la cual si se llega a apreciar una curva en los 1500  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a las

bandas D y G, las cuales están asociadas a los materiales carbonosos. Por lo que en esta mezcla se logró ligeramente la formación de hidrochar.

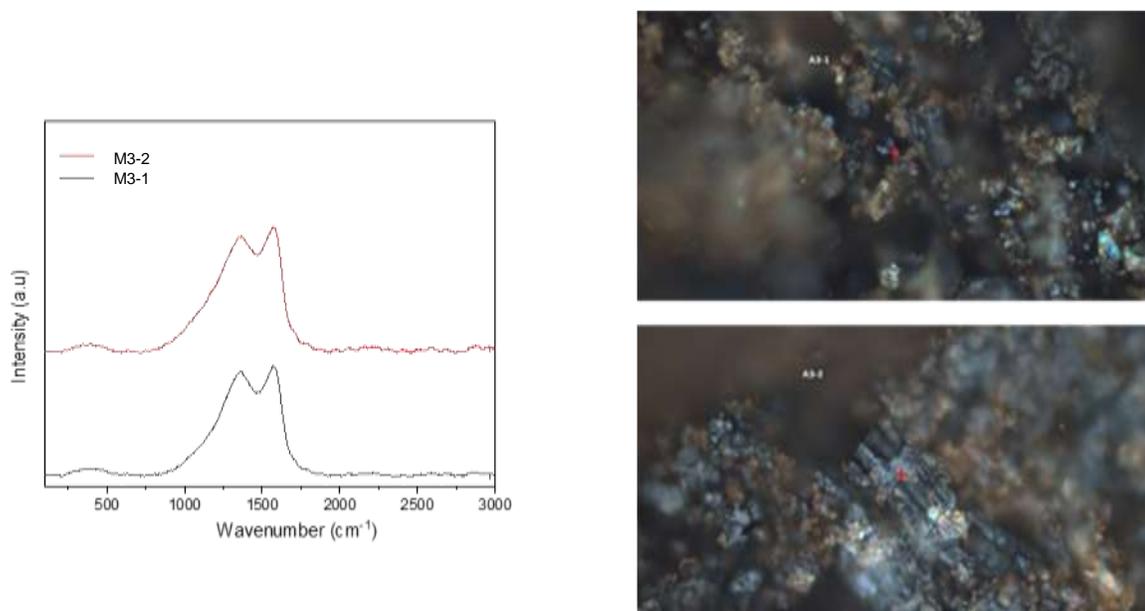


Figura 3.10 Comportamiento del hidrochar la mezcla 3 en el análisis RAMAN.

Por su parte, Brown *et al.* (2020), obtuvieron las bandas D y G entre los 1350 y 1620  $\text{cm}^{-1}$  lo que de acuerdo a su investigación sugiere que el proceso de pirólisis tiende a modificar sustancialmente estructura química del carbón.

### Análisis FT-IR

En la Figura 3.11 se muestran los espectros de FTIR del hidrochar. Se puede observar que en general, los tres espectros muestran el mismo comportamiento, inclusive la intensidad de los picos de absorción. En las tres mezclas se presenta una vibración en los 3500  $\text{cm}^{-1}$  los cuales corresponden al agua que está asociada a los grupos hidroxilos. Por su parte, Gou *et al.* (2020), obtuvieron vibraciones entre 3900 y 3500 los cuales también corresponde a  $\text{H}_2\text{O}$ .

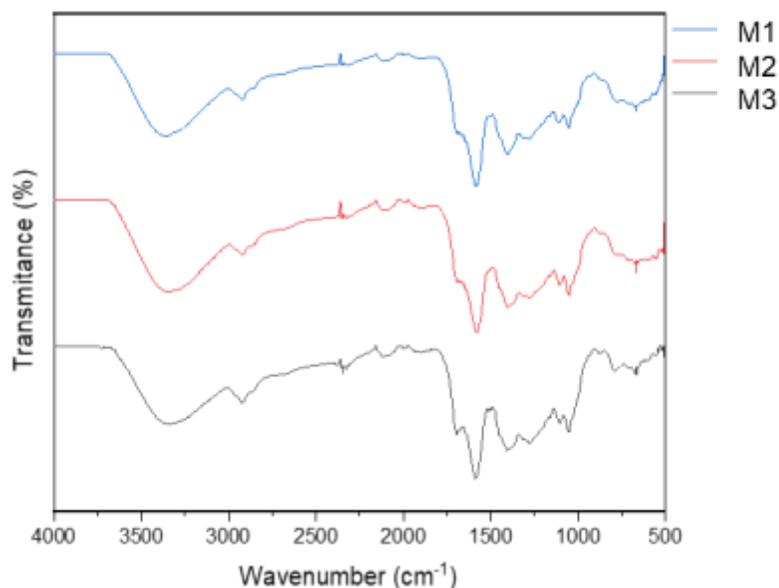


Figura 3.11 Comportamiento del hidrochar la mezcla 1, 2 y 3 en la FT-IR.

### Análisis Elemental

En la Tabla 3.5 se muestran los porcentajes (% peso) de los elementos que fueron analizados.

Tabla 3.5 Análisis elemental de hidrochar de las tres mezclas de RSC.

Hidrochar	Análisis elemental CHONS (% Peso) ASTMD 5292				
	Carbono	Hidrógeno	Oxígeno	Nitrógeno	Azufre
<b>(1)</b> 70:30	60.10	5.24	32.50	2.11	0
<b>(2)</b> 50:50	59.51	5.26	33.20	1.94	0
<b>(3)</b> 30:70	58.07	5.35	34.50	2.01	0

De acuerdo con los valores obtenidos se puede observar que el hidrochar de las tres mezclas está compuesto principalmente por carbono e hidrógeno, lo cual podría deberse a que los RSC están compuestos principalmente por lignina, celulosa y

hemicelulosa. El hidrochar con contenido de carbono entre 51% y 72% indica que fueron producidos a partir de alimentos residuos y/o biomasa leñosa (Huezo *et al.* 2021). El porcentaje de Hidrógeno se presentó con un porcentaje de 5 % en las tres mezclas de hidrochar, este valor se encuentra cercano al obtenido por Huezo *et al.* (2021) quienes obtuvieron hidrochar a partir de lodos de depuradora mediante el proceso de CHT. Por su parte, el porcentaje de nitrógeno fue mayor en el hidrochar de la mezcla 1 con un valor de 2.11 %, y menor en la mezcla 2 con un valor de 1.94 %. Con respecto al azufre, este no se encontró en ninguna de las muestras de hidrochar. Huezo *et al.* (2021) obtuvieron porcentajes de 10 y 2% para el Nitrógeno y Azufre, respectivamente.

### 3.4 Caracterización de residuos sólidos cítricos para pirólisis

Los resultados de la caracterización fisicoquímica de las tres mezclas de residuos sólidos cítricos de naranja y limón para ser sometidas al proceso de pirólisis se presentan en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6 Caracterización fisicoquímica de materia prima para ser sometida a pirólisis.

<b>Mezclas de RSN-RSL (% m/m)</b>	<b>pH</b>	<b>Humedad (%)</b>	<b>Cenizas (%)</b>	<b>ST (%)</b>	<b>SV (%)</b>
<b>(1)</b> 70:30	2.97 ± 0.01	83.66 ± 0.35	5.84 ± 1.27	16.33 ± 0.35	94.15 ± 1.27
<b>(2)</b> 50:50	2.85 ± 0.07	83.62 ± 1.57	5.37 ± 0.58	16.37 ± 1.57	94.62 ± 0.58
<b>(3)</b> 30:70	2.82 ± 0.02	83.29 ± 0.07	5.37 ± 0.85	16.70 ± 0.07	94.62 ± 0.85

### 3.5 Secado de biomasa

Para el proceso de secado de biomasa se realizó de manera independiente, es decir, la naranja y el limón por separado y posteriormente se conformaron las mezclas, ya que el tiempo que demora en secarse la naranja es mayor que el tiempo que tarda en secarse el limón.

Los residuos cítricos de naranja y limón demoraron en secarse de 10 a 14 horas llegando a un 20 % de contenido de humedad. En la Figura 3.12 y 3.13 se observa la curva de secado de los residuos sólidos de naranja y limón, respectivamente.

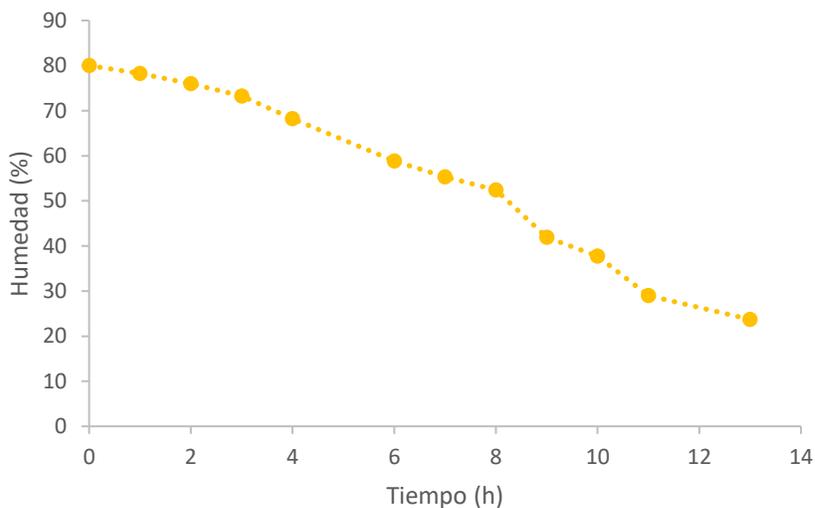


Figura 3.12 Curva de secado de RSN.

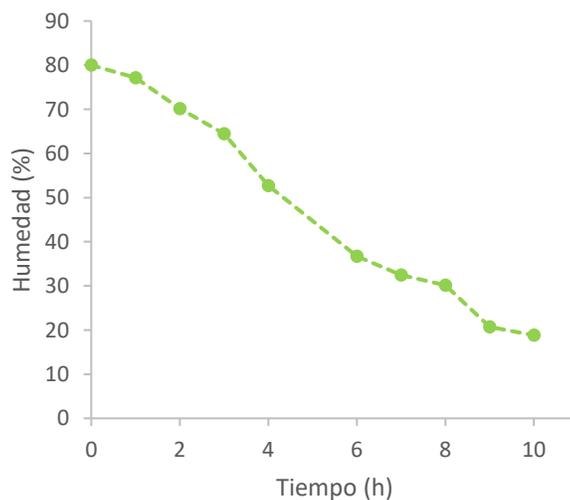


Figura 3.13 Curva de secado de RSL.

Se puede apreciar que en ambas curvas se secado se muestra un comportamiento lineal para ambos residuos.

En la Figura 3.14a) y 3.14b) se muestran los RSC secos. En total se secaron alrededor de 10 kg de residuo sólido de naranja, de los cuales se obtuvieron 3 kg de RSN seco y alrededor de 16.5 kg de residuo sólido de limón, de los cuales se obtuvieron 3 kg de RSL seco.



Figura 3.14a) RSN seco.



Figura 3.14b) RSL seco

Una vez teniendo secos los RSC, se procedió a conformar las tres diferentes mezclas las cuales estuvieron constituidas por 2 kg de RSC en las siguientes proporciones: 70:30 naranja-limón (mezcla 1), 50:50 naranja-limón (mezcla 2) y 30:70 naranja-limón (mezcla 3). Posteriormente las mezclas se depositaron en bolsas ziploc debidamente etiquetadas (en bolsas de 500 g) para ser enviadas a al Institut de Recherche et de Développement en Agroenvironnement (IRDA), en la ciudad de Quebec, Canadá. En la Figura 3.15 se muestran las mezclas que se enviaron.

Se realizó la caracterización fisicoquímica a las tres mezclas de RSC una vez secas, en la Tabla 3.6 se muestran los resultados obtenidos.



Figura 3.15 Mezclas de RSC enviadas a IRDA.

Tabla 3.7 Caracterización fisicoquímica del RSC seco para ser sometido a pirólisis.

Mezclas de RSN-RSL (% m/m)	pH	Humedad (%)	Cenizas (%)	ST (%)	SV (%)
(1) 70:30	2.85 ± 0.01	29.51 ± 0.91	5.76 ± 0.47	68.58 ± 0.91	94.23 ± 0.47
(2) 50:50	2.84 ± 0.00	29.12 ± 5.30	5.23 ± 0.25	70.87 ± 5.30	94.76 ± 0.25
(3) 30:70	2.76 ± 0.02	24.36 ± 3.11	6.58 ± 0.06	75.63 ± 3.11	93.41 ± 0.06

### 3.6 Proceso de pirólisis

El proceso se llevó a cabo en el IRDA en colaboración con dicha institución, las muestras enviadas fueron trituradas hasta alcanzar un tamaño de partícula de aproximadamente 2 a 5 mm. En la Figura 3.16 se muestran las tres mezclas trituradas.



Figura 3.16 Mezclas de RSC acondicionadas para el proceso de pirólisis.

Posteriormente, el proceso de pirólisis se llevó a cabo a 550 °C con un tiempo de retención de 104 s en un reactor tipo Auger. El biochar obtenido se muestra a continuación en la Figura 3.17.



Figura 3.17. Biochar obtenido del proceso de pirólisis.

El rendimiento del biochar se muestra a continuación en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8 Productos obtenidos del proceso de pirólisis.

Producto	Mezcla 1		Mezcla 2		Mezcla 3	
	Peso (g)	Rendimiento (%)	Peso (g)	Rendimiento (%)	Peso (g)	Rendimiento (%)
Biomasa inicial	1000		1000.4		1000.3	
Biochar	258.8	25.88	234.4	23.44	250	25
Fase aceitosa	140.2	14.02	147.3	14.73	158.4	15.84
Fase acuosa	209.3	20.93	215.4	21.54	155.2	15.52
		60.83		59.71		56.36
Gases no condensable		39.17		40.29		43.64

Se puede observar que el mayor rendimiento de biochar se obtuvo en la mezcla 1 con un valor cercano al 26 %, mientras que el menor rendimiento se presentó en la mezcla 2 con un valor de 23 %. Además, se cuantificó el rendimiento de la fase aceitosa y acuosa que se genera en el proceso de pirólisis. En la Figura 3.18 se muestran ambas fases.



Figura 3.18 Fase aceitosa y acuosa generados en el proceso de pirólisis.

El mayor rendimiento de la fase aceitosa se presentó en la mezcla 3 con un valor de 15 %, mientras que el menor rendimiento se presentó en la mezcla 1 con 14 %. Por su parte, el mayor rendimiento de la fase acuosa se presentó en la mezcla 2 con un valor de 21.5 % y el menor rendimiento se presentó en la mezcla 3 con 15.5 %.

### 3.7 Caracterización de biochar

En la Tabla 3.9 se presenta la caracterización del biochar obtenido. En donde, se puede apreciar que el valor de pH aumentó con respecto al valor del RSC seco. El porcentaje de cenizas fue mayor en la mezcla 3 con un valor de 18.4 %, y el menor se presentó en la mezcla 1 con un valor de 16.9 %. Por su parte, la materia seca tuvo su mayor porcentaje en la mezcla 2. Con respecto al material orgánico, el mayor porcentaje se obtuvo en la mezcla 1 con 83 %.

Tabla 3.9 Caracterización fisicoquímica del biochar.

Biochar	pH	Materia seca (%)	Cenizas (%)	M.O (%)	C.O (1.724) (%)	C.O (2.00) (%)
(1) 70:30	11.2	98.0	16.9	83.1	48.2	41.5
(2) 50:50	11.0	98.6	17.8	82.2	47.7	41.1
(3) 30:70	11.3	98.3	18.4	81.6	47.3	40.8

En la Tabla 3.10 se muestran los resultados obtenidos del análisis elemental realizado al biochar. La mezcla con mayor contenido de Nitrógeno, Fósforo, Potasio, Hierro, Manganeso y Zinc fue la 3 con 17134, 4301, 41665, 1302, 38 y 2029 mg/kg, respectivamente. En la mezcla 2 se presentó el mayor porcentaje de Calcio, Magnesio, Aluminio, Boro, Cobre y Zinc con 36157, 3766, 84.1, 74.2, 10.5 y 9.45 mg/kg, respectivamente.

Tabla 3.10 Análisis elemental del biochar.

Biochar	N Total (mg/kg)	P (mg/kg)	K (mg/kg)	Ca (mg/kg)	Mg (mg/kg)	Al (mg/kg)
(1) 70:30	16655	3635	32414	31249	3746	69.1
(2) 50:50	17094	3905	37077	36157	3766	84.1
(3) 30:70	17134	4301	41665	28008	3746	81.8

Biochar	B (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Na (mg/kg)
(1) 70:30	70.8	10.3	347	34.1	273	1014
(2) 50:50	74.3	10.5	354	36.4	846	1582
(3) 30:70	69.2	9.83	1302	38.0	502	2029

### 3.8 Obtención del poder calorífico

#### Hidrochar

De acuerdo con la fórmula empleada, los valores de poder calorífico obtenido fueron los siguientes:

##### Hidrochar Mezcla 1

$$HHV = 0.3491 \times 60.10 + 1.1783 \times 5.24 + 0.1005 \times 0 - 0.1034 \times 32.50 - 0.015 \times 2.11 - 0.0211 \times 22.05 = 23.22 \text{ MJ/kg}$$

##### Hidrochar Mezcla 2

$$HHV = 0.3491 \times 59.51 + 1.1783 \times 5.26 + 0.1005 \times 0 - 0.1034 \times 33.20 - 0.015 \times 1.94 - 0.0211 \times 43.46 = 22.60 \text{ MJ/kg}$$

##### Hidrochar Mezcla 3

$$HHV = 0.3491 \times 58.07 + 1.1783 \times 5.35 + 0.1005 \times 0 - 0.1034 \times 34.50 - 0.015 \times 2.01 - 0.0211 \times 29.29 = 22.37 \text{ MJ/kg}$$

El poder calorífico más alto se presentó en la mezcla 1, donde predominaba el RSN (70 % m/m) obteniendo un valor de 23.22 MJ/kg, mientras que el porcentaje más bajo se presentó en la mezcla 3 con un valor de 22.37 MJ/kg. Por su parte, Nava-Pacheco (2021), reportó un valor de 27 MJ/kg para el hidrochar obtenido a partir de RSN a una temperatura de 220 °C durante 5 h. En la presente investigación se encontró un valor cercano. Por otro lado, Wang *et al.* (2020), encontraron un poder calorífico de 9.06

MJ/kg en el hidrochar que obtuvieron a partir de lodos de depuradora. Yan *et al.* (2019) hallaron un valor de 22.2 MJ/kg para el hidrochar obtenido a partir del aceite de palma a través del proceso de carbonización hidrotermal.

### Biochar

En la Tabla 3.11 se muestran los resultados obtenidos del poder calorífico para el biochar.

Tabla 3.11 Poder calorífico (MJ/kg) de biochar.

Biochar	Poder calorífico (MJ/kg)
Mezcla 1	24.0
Mezcla 2	24.0
Mezcla 3	23.8

De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede observar que en la mezcla 1 y 2 no existe diferencia respecto al poder calorífico obtenido con valor de 24 MJ/kg, mientras que la mezcla 3 presentó un valor de 23.8 MJ/kg. Por su parte, Selvarajoo y Oochit (2020), obtuvieron un valor de 27.5 MJ/kg para el biochar obtenido de residuos de fibra de palma. Guo *et al.* (2021) hallaron un valor de 15.27 MJ/kg para el biochar que obtuvieron por el proceso de pirólisis a 500 °C, a partir del estiércol de vaca.

En la Tabla 3.12 se muestra una comparación del proceso de carbonización hidrotermal y de pirólisis.

Tabla 3.12 Comparación de ambos procesos termoquímicos.

Parámetro / Proceso	Carbonización hidrotermal	Pirólisis
Biomasa	No requirió tratamiento previo.	Fue necesario secar la biomasa.
Tiempo	5 horas	105 segundos

Temperatura	220 °C	550 °C
Producto	Requiere ser secado el hydrochar	No necesita secado al final
Rendimiento	11-12 %	23-25 %
Poder calorífico	23.22 MJ	24 MJ/kg

Finalmente, el proceso de carbonización hidrotermal resulta más viable ya que aunque no existe diferencia significativa con respecto al poder calorífico de los biocombustibles, el proceso de pirólisis requiere mantener la atmosfera inerte, por lo que se requirió la inyección de nitrógeno lo cual para ser llevado a escala real resulta ser costoso.

## CONCLUSIONES

La caracterización fisicoquímica de las tres mezclas de residuos sólidos cítricos de naranja y limón indicó que el valor de pH tiende a disminuir cuando se encontraba mayor porcentaje de RSL en la mezcla. Los porcentajes de contenido de humedad de las tres mezclas de RSC se encontraron por arriba del 80 % indicando que son viables para ser sometidas a CHT. Con respecto a los resultados de porcentaje de cenizas, las tres mezclas de RSC presentaron un valor de 5 % lo que indicó que las tres mezclas contienen poco material inorgánico. El porcentaje de sólidos totales se encontró en un rango de  $17 \pm 2$  % en las tres mezclas, indicando la materia sólida que quedó tras el proceso de evaporación. Por su parte, el porcentaje de sólidos volátiles en las tres mezclas tuvo un valor alto de 94 % indicando un alto contenido en materia orgánica.

Se obtuvo hidrochar de las tres mezclas de RSC que fueron sometidas al proceso de CHT. El valor más alto de pH se presentó en el hidrochar de la mezcla 3 con un valor de 4.89, también se pudo notar que fue en esta mezcla donde el hidrochar perdió el mayor porcentaje de contenido de humedad, terminando en un valor de 26.31 %. Esto puede atribuirse a la presencia en mayor porcentaje de RSL. Por su parte, el menor porcentaje de cenizas se encontró en el hidrochar de la mezcla 1 con 26.05 %, donde predominaba el RSN. Con respecto al mayor porcentaje de ST se presentó en la mezcla 3 con 73.68 %. Y el mayor porcentaje de SV se presentó en la mezcla 1 con 73.94. Se pudo notar que en la mezcla 2 donde se encontraba en igual proporción el RSN y RSL no indicó algún dato que resalte. El rendimiento del hidrochar obtenido de las tres mezclas de RSC resultó entre 11 y 12 %. Adicionalmente, al hidrochar se le realizó análisis de difracción de rayos X, en donde en las tres mezclas se obtuvieron los picos más altos a 20 y 30 °, lo cual corresponde a presencia de hemicelulosa. Se realizó espectroscopia RAMAN, y de acuerdo con los datos obtenidos se puede concluir que en la mezcla 1 y 2 no se formó carbón ya que las bandas D y G son características de este material, sin embargo; en la mezcla 3 se logró apreciar que las bandas empezaban a formarse por lo que ahí sí se contaba con la presencia de carbón.

En el proceso de pirólisis se pudo notar que el biochar obtenido presentó un pH básico, con respecto al porcentaje de cenizas éste oscilo entre 16 y 18 %. De acuerdo con el análisis elemental realizado a las tres mezclas de biochar se mostró que las mezclas estaban conformadas principalmente por nitrógeno, fosforo, potasio, magnesio y calcio. Por otra parte, el rendimiento del biochar fue de 25.88 % para la mezcla 1, 25 % para la mezcla 3 y 23.44 % para la mezcla 2.

Para la determinación del poder calorífico del hidrochar se realizó a través de un análisis elemental, con el cual se reveló que las tres mezclas de hidrochar estaban conformadas principalmente por carbono y oxígeno esto debido a que los residuos cítricos presentan alto contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina, resultando en 60.10, 59.51 y 58.07 % contenido de carbono para la mezcla 1, 2 y 3, respectivamente. Con respecto al contenido de oxígeno, este se presentó en un 32.50, 33.20, 34.50 % para la mezcla 1, 2 y 3, respectivamente. El contenido de hidrógeno se obtuvo en un 5 % en las tres mezclas. No se encontró porcentaje de azufre en ninguna de las tres mezclas. Por otra parte, el contenido de nitrógeno se presentó en un porcentaje de 2 % en las tres mezclas. Por otro lado, el poder calorífico más alto se obtuvo en la mezcla 3 con un valor de 23.22 MJ/kg, seguido de la mezcla 1 con un poder calorífico de 22.0 MJ/kg y la mezcla 2 presentó el valor más bajo con 22.37 MJ/kg. Por otra parte, el poder calorífico del biochar fue evaluado mediante un calorímetro obteniendo un valor de 24.0 MJ/kg para la mezcla 1 y 2, y un valor de 23.8 MJ/kg para la mezcla 3. Finalmente, se pudo observar que el valor mayor del poder calorífico fue de 24 MJ/kg y se obtuvo cuando se realizó el proceso termoquímico de pirólisis a 550 °C con un tiempo de retención de 105 s, y utilizando como biomasa dos mezclas de RSC conformadas por 70:30 y 50:50 % m/m de RSN y RSL.

## RECOMENDACIONES

Con respecto a la producción de hidrochar, se recomienda analizar a profundidad la mezcla 3 en donde predominaba el residuo sólido de limón ya que fue la que obtuvo mayor poder calorífico. Se sugiere aumentar la temperatura, y realizar pruebas añadiendo aditivos como ácido propiónico o maleico con la finalidad de mejorar sus propiedades y aumentar el poder calorífico.

Se sugiere utilizar el hidrochar y biochar obtenido para realizar pruebas que demuestren que puede ser empleado como un potencial biocombustible, ya que la bibliografía menciona que un buen combustible debe presentar al menos 17 MJ/kg.

Se recomienda realizar análisis a los subproductos generados en el proceso de pirólisis como la fase aceitosa y acuosa ya que de acuerdo con bibliografía debido a sus características se consideran subproductos versátiles.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aamer-Mehmood, M., Shahid, A., Malik, S., Wang, N., Rizwan-Javed, M., Nabeel-Haider, M. y Boopathy, R. 2021. Advances in developing metabolically engineered microbial platforms to produce fourth-generation biofuels and high-value biochemicals. *Bioresource Technology*. 337:125510.

Alvarado-Dávila T. y Hernandez-Sierra A. 2018. Review of sustainable alternatives for the use of orange marc. *Revista Colombiana de Investigaciones Agroindustriales*. 5(2).

Brassard, P., Godbout, S., Raghavan, V., Palacios, J., Grenier, M. y Zegan, D. 2017. The Production of Engineered Biochars in a Vertical Auger Pyrolysis Reactor for Carbon Sequestration. *Energies*. 10(3), 288.

Basu, P. 2018. Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction (Third Edition). Chapter 5 - Pyrolysis.155-187.

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.

Brown, Avery B.; Tompsett, Geoffrey A.; Partopour, Behnam; Deskins, N. Aaron; Timko, Michael T. 2020. Hydrochar structural determination from artifact-free Raman analysis. *Carbon* (2020).

CCA 2017, Caracterización y gestión de los residuos orgánicos en América del Norte, informe sintético. Comisión para la Cooperación Ambiental, Montreal.

Channiwala, S.A. y Parikh, P.P. 2002. A unified correlation for estimating HHV for solid, liquid and gaseous fuel. *Fuel*. 81:1051-1063

Da Silva, C.M., Oliveira-Carneiro, A., Rocha-Vital, B., Gusmão-Figueiró, C., de Freitas-Fialho, L., Alves de Magalhães, M., Guimarães-Carvalho, A. y Lelis-Cândido, W. 2018. Biomass torrefaction for energy purposes - Definitions and an overview of challenges and opportunities in Brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82(3):2426-2432.

De la Rubia, M. A., Villamil, J. A. y Mohedano, A. F. 2020. Anaerobic digestion for methane and hydrogen production. *Wastewater Treatment Residues as Resources for Biorefinery Products and Biofuels*. 67-83.

Djandja, O. S., Duan, P.-G., Yin, L.-X., Wang, Z.-C. y Duo, J. 2021. A novel machine learning-based approach for prediction of nitrogen content in hydrochar from hydrothermal carbonization of sewage sludge. *Energy*. 232:121010.

Ehsani, A. y Parsimehr, H. 2020. Electrochemical Energy Storage Electrodes via Citrus Fruits Derived Carbon: A Minireview. *Chem. Rec.* 20:1-12.

- Garlapati, V. K., Tewari, S. y Ganguly, R. 2019. Life Cycle Assessment of First-, Second-Generation, and Microalgae Biofuels. *Advances in Feedstock Conversion Technologies for Alternative Fuels and Bioproducts*. 355-371.
- Gao, R., Zhang, C., Lee, Y.-J., Kwak, G., Jun, K.-W., Kim, S. K. y Guan, G. 2020. Sustainable production of methanol using landfill gas via carbon dioxide reforming and hydrogenation: Process development and techno-economic analysis. *Journal of Cleaner Production*. 122552.
- Ghanim, B. M., Kwapinski, W. y Leahy, J. J. 2017. Hydrothermal carbonisation of poultry litter: Effects of initial pH on yields and chemical properties of hydrochars. *Bioresource Technology* **238**:78-85.
- Godbole, V., Pal, M. K. y Gautam, P. 2021. A critical perspective on the scope of interdisciplinary approaches used in fourth-generation biofuel production. *Algal Research*. **58**:102436.
- Jiali Guo, Lei Zheng, Zifu Li, Xiaoqin Zhou, Shikun Cheng, Lingling Zhang, Qiang Zhang. 2021. Effects of various pyrolysis conditions and feedstock compositions on the physicochemical characteristics of cow manure-derived biochar. *Journal of Cleaner Production*. **311**:127458.
- Gollakota, A. R. K., Kishore, N., y Gu, S. 2018. A review on hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **81**:1378–1392.
- Gomez-Camacho, C.E. y Ruggeri, B. 2018. Syntrophic microorganisms interactions in anaerobic digestion (ad): a critical review in the light of increase energy production. *Chem. Eng. Trans.* **64**:391–396.
- Gundekari, S., Mitra, J. y Varkolu, M. 2020. Classification, characterization, and properties of edible and non-edible biomass feedstocks. *Advanced Functional Solid Catalysts for Biomass Valorization*. 89-120.
- Huezo, L., Vasco-Correa, J. y Shah, A. 2021. Hydrothermal carbonization of anaerobically digested sewage sludge for hydrochar production. *Bioresource Technology Reports*. 15 (2021)
- Iñiguez, M., Conesa, J. y Fullana, A. 2019. Hydrothermal carbonization (HTC) of marine plastic debris. *Fuel*. **257**(1):116033.
- Jeevahan, J., Anderson, A., Sriram, V., Durairaj, R., Joseph, G. B. y Mageshwaran, G. 2018. Waste into Energy Conversion technologies and conversion of food wastes into the potential products: a review. *International Journal of Ambient Energy*.
- Kalderis, D., Papameletiou, G., y Kayan, B. 2018. Assessment of Orange Peel Hydrochar as a Soil Amendment: Impact on Clay Soil Physical Properties and Potential Phytotoxicity. *Waste Biomass Valorization*.

- Kangxin, X., Huan, L., Yang, L., Linlin, Y., Xiuju, Z., Hongyun, H. y Hong, Y. 2018. Correlations between hydrochar properties and chemical constitution of orange peel waste during hydrothermal carbonization. *Bioresource Technology*. **265**:432-436.
- Kurczyński, D., Łagowski, P. y Wcisło, G. 2021. Experimental study into the effect of the second-generation BBUe biofuel use on the diesel engine parameters and exhaust composition. *Fuel*. **284**:118982.
- Kumar, N., Weldon, R. y Lyam, J. 2021. Hydrothermal carbonization of coffee silverskins. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*. **36**:102145.
- Luo, Y., Li, Z., Li, X., Liu, X., Fan, J., Clark, J. H. y Hu, C. 2018. The production of furfural directly from hemicellulose in lignocellulosic biomass: A review. *Catalysis Today*.
- Mahato, N., Sharma, K., Sinha, M., Baral, E. R., Koteswararao, R., Dhyani, A. y Cho, S. 2020. Bio-sorbents, industrially important chemicals and novel materials from citrus processing waste as a sustainable and renewable bioresource: A review. *Journal of Advanced Research*. **23**:61-82.
- Ma, Q., Song, W., Wang, R., Zou, J., Yang, R. y Zhang, S. 2018. Physicochemical properties of biochar derived from anaerobically digested dairy manure. *Waste Management*. **79**:729-734.
- Martín, M. A., Fernández, R., Gutiérrez, M. C., y Siles, J. A. 2018. Thermophilic anaerobic digestion of pre-treated orange peel: Modelling of methane production. *Process. Saf. Environ.* **117**:245-253.
- Munasinghe-Arachchige, S. P., Abeysiriwardana-Arachchige, I. S. A., Delanka-Pedige, H. M. K. y Nirmalakhandan, N. 2021. Biofertilizer recovery from organic solid wastes via hydrothermal liquefaction. *Bioresource Technology*. **338**:125497.
- Nava-Pacheco, D. 2021. Evaluacion del hidrichar obtenido de un residuo citrícola como mejorador de suelo. Tesis de maestría. Instituto Tecnológico de Orizaba, Orizaba.
- Panigrahi, S., Sharma, H. B. y Dubey, B. K. 2019. Overcoming yard waste recalcitrance through four different liquid hot water pretreatment techniques – Structural evolution, biogas production and energy balance. *Biomass and Bioenergy*. **127**:105268.
- Patiño, Y., Faba, L., Díaz, E. y Ordóñez, S. 2021. Effect of pretreatments and catalytic route in the quality and productivity of biodiesel obtained from secondary sludge. *Biomass and Bioenergy*. **152**:106195.
- Peña, J., Martínez, P., Cortes, M., y Libardo-Mendoza, G. 2017. Uso energético de la biomasa a través del proceso de gasificación. *Revista de Investigación*. **10**(2):165-181.
- Poomsawat, S. y Poomsawat, W. 2021. Analysis of hydrochar fuel characterization and combustion behavior derived from aquatic biomass via hydrothermal carbonization process. *Case Studies in Thermal Engineering*. **27**:101255.

- Qin, L., Wua, Y., Houa, Z. y Jiang E. 2020. Influence of biomass components, temperature and pressure on the pyrolysis behavior and biochar properties of pine nut shells. *Bioresource Technology*. 313:123682.
- Reyes-Moreno, G., Fernandez, M. y Darghan-Contreras, E. 2021. Balanced mixture of biochar and synthetic fertilizer increases seedling quality of *Acacia mangium*. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*. **20**(6):371-378.
- Riofrío-Zambrano, J. A. 2020. Análisis de la producción de Biocombustible de palma africana como alternativa para el transporte Ecuatoriano. *Tesis de licenciatura*. Universidad Católica de Santiago de Guayaquil. Ecuador.
- Robak, K. y Balcerek, M. 2018. Review of Second-Generation Bioethanol Production from Residual Biomass. *Food Technology and Biotechnology*. **56**(2).
- Rosas-Mendoza, E. S., Palacios-Rios, J. H., Méndez-Contreras, J. M., Vallejo-Cantú, N. A., & Alvarado-Lassman, A. 2020. Designing a Supply Chain for the Generation of Bioenergy from the Anaerobic Digestion of Citrus Effluents. Springer. *Liverpool, UK*.
- Sakthivel, R., Ramesh, K., Purnachandran, R. y Mohamed Shameer, P. 2018. A review on the properties, performance and emission aspects of the third generation biodiesels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 82:2970-2992.
- Sekar, M., Mathimani, T., Alagumalai, A., Chi, N. T. L., Duc, P. A., Bhatia, S. K. y Pugazhendhi, A. 2021. A review on the pyrolysis of algal biomass for biochar and bio-oil – Bottlenecks and scope. *Fuel*. 283:119190.
- Selvarajoo, A. y Oochit, D. 2020. Effect of pyrolysis temperature on product yields of palm fibre and its biochar characteristics. *Materials Science for Energy Technologies*.
- Sharma, H. B., Sarmah, A. K. y Dubey, B. 2020. 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*.123:109761.
- Sowndhararajan K, Deepa P, Kim M, Park SJ, Kim S. 2017. A Review of the Composition of the Essential Oils and Biological Activities of Angelica Species. *Scientia Pharmaceutica*. 85(3):33.
- Subedi, R., Kammann, C., Pelissetti, S., Taupe, N., Bertora, C., Monaco, S., y Grignani, C. 2015. Does soil amended with biochar and hydrochar reduce ammonia emissions following the application of pig slurry? *Eur. J. Soil Sci*. 66:1044–1053.
- Trujillo, E., Valencia, C. E., Alegría, M. C., Sotelo, A. y Césare, M. F. 2020. Production and chemical characterization of biochar from organic agricultural waste. *Rev Soc Quím Perú*. **85**(4).
- Tursi, A. 2019. A review on biomass: importance, chemistry, classification, and conversion. *Biofuel Research Journal*. 6(2):962-979.

- USDA. 2021. United States Department of Agriculture. Foreign Agricultural Service. Report **MX2021-0001** Citrus Annual. [https://apps.fas.usda.gov/newgainapi/api/Report/DownloadReportByFileName?fileName=Citrus%20Annual\\_Mexico%20City\\_Mexico\\_12-15-2021.pdf](https://apps.fas.usda.gov/newgainapi/api/Report/DownloadReportByFileName?fileName=Citrus%20Annual_Mexico%20City_Mexico_12-15-2021.pdf)
- Valencia-Sandoval, K., y Duana-Avila, D. 2019. Citrus in Mexico: Technical Efficiency Analysis. *Análisis Económico*, **34**(87), 269-283.
- Wang, L., Chang, Y., Xuejing, X., Yang, F., Li, Y., y Yang, X. 2020. Hydrothermal co-carbonization of sewage sludge and high concentration phenolic wastewater for production of solid biofuel with increased calorific value. *Journal of Cleaner Production*. **255**:120317.
- Wilk, M., Śliz, M., & Gajek, M. 2021. The effects of hydrothermal carbonization operating parameters on high-value hydrochar derived from beet pulp. *Renewable Energy*, **177**, 216–228.
- Yaashikaa, P. R., Kumar, P. S., Varjani, S. y Saravanan, A. 2020. A critical review on the biochar production techniques, characterization, stability and applications for circular bioeconomy. *Biotechnology Reports*. **28**:e00570.
- Yaashikaa, P. R., Senthil Kumar, P., Varjani, S. J. y Saravanan, A. 2019. Advances in production and application of biochar from lignocellulosic feedstocks for remediation of environmental pollutants. *Bioresource Technology*. **122**:030.
- Yadav, G., Sekar, M., Kim, S.-H., Geo, V. E., Bhatia, S. K., Sabir, J. S. M. y Pugazhendhi, A. 2021. Lipid content, biomass density, fatty acid as selection markers for evaluating the suitability of four fast growing cyanobacterial strains for biodiesel production. *Bioresource Technology*. **325**:124654.
- Yan, M., Weng, Z., Prabowo, B., Hendroko, R. y Sanang M. 2019. Efficient production of high calorific value solid fuel from palm oil empty fruit bunch by pressurized hydrothermal carbonization. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*. **34** (2019) 56-61.
- Yanpei, S., Zhan, H., Zhuang, X., Xiuli, Y., y Chuangzhi, W. 2019. Synergistic Characteristics and Capabilities of Co-hydrothermal Carbonization of Sewage Sludge/Lignite Mixtures. *Energy y Fuels*. **33**(9):8735-8745.
- Zema, D. A., Zappia, G., Calabro, P. S., Tamburino, V. y Zimbone, S. 2018. Anaerobic digestion of orange peel in a semi-continuous pilot plant: An environmentally sound way of citrus waste management in agroecosystems. *Science of the Total Environment*. **630**:401-408.