



DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

OPCIÓN I.- TESIS

TRABAJO PROFESIONAL

**“ APROVECHAMIENTO MEDIANTE DIGESTIÓN ANAEROBIA DEL
BIOACEITE PRODUCIDO MEDIANTE HIDROCARBONIZACIÓN
DE BIOMASA RESIDUAL CITRÍCOLA ”.**

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

PRESENTA:

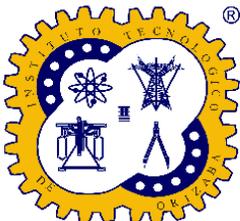
I.Q. ARELI GALVAN HERNANDEZ

DIRECTOR DE TESIS:

MIQ. NORMA ALEJANDRA VALLEJO CANTÚ

CODIRECTOR DE TESIS:

DR. ALEJANDRO ALVARADO LASSMAN





EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Orizaba
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Orizaba, Veracruz, **3/octubre/2024**

Dependencia: División de Estudios de
Posgrado e Investigación
Asunto: Autorización de Impresión
Opción: I

C. Areli Galván Hernández
Candidato a Grado de Maestro en
Ciencias en Ingeniería Química
P R E S E N T E.-

De acuerdo con el Reglamento de Titulación vigente de los Centros de Enseñanza Técnica Superior, dependiente de la Dirección General de Institutos Tecnológicos 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:

“Aprovechamiento mediante digestión anaerobia del bioaceite producido
Mediante hidrocarbonización de biomasa residual cítrica”.

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®

Dra. Ofelia Landeta Escamilla
Jefa de la División de Estudios
de Posgrado e Investigación



OLE/NAVC

OC-13-F06



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





Orizaba, Veracruz, **20/agosto/2024**
Asunto: Revisión de trabajo escrito

C. DRA. OFELIA LANDETA ESCAMILLA
JEFA 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 de la C.

ARELI GALVÁN HERNÁNDEZ

La cual lleva el título de:

**Aprovechamiento mediante digestión anaerobia del bioaceite producido
mediante hidrocarbonización de biomasa residual cítrica**

Y concluyen que se acepta.

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

PRESIDENTE: MIQ. NORMA ALEJANDRA VALLEJO CANTÚ



FIRMA

SECRETARIO: DR. ALEJANDRO ALVARADO LASSMAN



FIRMA

VOCAL: DR. ERIK SAMUEL ROSAS MENDOZA



FIRMA

VOCAL SUP.: DRA. OFELIA LANDETA ESCAMILLA



FIRMA

TA-09-18



Declaración de originalidad y cesión de derechos

Orizaba, Veracruz, el día 04 del mes de octubre del año 2024.

El(la) que suscribe

C. ARELI GALVAN HERNANDEZ

Declaro que esta tesis, que tiene una extensión de (101) cuartillas, ha sido escrita por mí y constituye el registro escrito del trabajo de la tesis titulada

"APROVECHAMIENTO MEDIANTE DIGESTIÓN ANAEROBIA DEL BIOACEITE PRODUCIDO MEDIANTE HIDROCARBONIZACIÓN DE BIOMASA RESIDUAL CITRÍCOLA"

del programa: Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, bajo la asesoría y dirección del (la) MIQ. Norma Alejandra Vallejo Cantú y 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/Instituto tecnológico de Orizaba.

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

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



Areli Galván Hernández

DEDICATORIAS

A Dios, por tu amor incondicional, por darme los dones que me ayudan a superar los retos que se me presentan día con día, por darme la fuerza para seguir caminando y por llevarme siempre de tu mano.

A ti virgencita de Guadalupe, por tu amorosa intercesión, por escuchar mis oraciones y por tu constante protección. Me siento tan afortunada de tener tu amor y apoyo siempre conmigo.

A mis padres, por darme la vida, por enseñarme a trabajar duro con esfuerzo y dedicación para lograr mis sueños y por siempre estar al pendiente de mí.

A mis hermanos Edith y Ronaldo por escucharme y hacerme sonreír en mis días mas tristes.

A mi David, por acompañarme a lo largo de este proceso, por ser mi brazo fuerte del cual me eh apoyado tantas veces, gracias por creer en mí.

A mis compañeros de la maestría Diana y Fernando, por hacerme mas amena las horas de trabajo, a mi amiga Alexa por apoyarme en mis crisis existenciales, por la disponibilidad y apoyo cuando lo necesite.

RECONOCIMIENTOS

A la MIQ. Norma Alejandra Vallejo Cantú, por la confianza otorgada para ser miembro de su grupo de investigación, siempre otorgando todo el apoyo para cubrir las necesidades presentadas en la realización del proyecto de tesis.

Al Dr. Alejandro Alvarado Lassman, por compartir sus conocimientos en el área, brindándome siempre su orientación y asesoría sobre las dudas que surgieron durante el desarrollo de mi proyecto, logrando con ello cumplir con los objetivos establecidos.

Al Dr. Erik Samuel Rosas Mendoza, por la disponibilidad que siempre tuvo en las tutorías y por estar al pendiente de que cubriera todos los requisitos para poder titularme, así como sus correcciones y enseñanzas.

A la Dra. Ofelia Landeta Escamilla, por ser partícipe de mi formación académica en la maestría, siempre amable y con gran disposición de apoyo en cada situación presentada durante el desarrollo del proyecto.

Al CONAHCYT por la beca número 1236852, teniendo como productos los trabajos:

- “Análisis de las fases obtenidas en la carbonización hidrotérmica de residuos cítricos” Congreso Internacional de desarrollo Sustentable y Energías Renovables. Noviembre 2023.
- “Digestión anaerobia del bioaceite obtenido de la carbonización hidrotérmica de residuos cítricos para la producción de biogás” XLV Encuentro Nacional de la AMIDIQ. Mayo 2024.

RESUMEN

Aprovechamiento mediante digestión anaerobia del bioaceite producido mediante hidrocarbonización de biomasa residual cítrica

Elaborado por: I.Q Areli Galván Hernández

Dirigida por: MIQ. Norma Alejandra Vallejo Cantú

Dr. Alejandro Alvarado Lassman

Actualmente el método termoquímico de la carbonización hidrotérmica (CHT) se está utilizando para dar tratamiento a residuos con alto contenido de humedad, presentando ventajas que lo diferencian de otros métodos termoquímicos. En el proceso de la CHT se obtienen tres productos el hidrochar, el bioaceite y el biogás.

Al bioaceite se le ha prestado poca atención siendo el hidrochar el objeto de estudio más frecuente, sin embargo, el bioaceite contiene una alta carga orgánica que puede ser susceptible al aprovechamiento mediante la digestión anaerobia (DA), es por ello que en la presente investigación se tiene el objetivo de realizar el aprovechamiento de la fase líquida obtenida en el proceso de hidrocarbonización de biomasa residual cítrica mediante digestión anaerobia con fines de producir biocombustibles. Para llevar a cabo la CHT de los residuos de naranja se utilizó un reactor de acero inoxidable de alta presión con tiempos de operación de 1,2 y 3 h, temperatura de 180 °C y relación residuo/agua (1:1) para la CHT de la cáscara de naranja y para la CHT de la naranja entera se utilizó el tiempo de operación de 1 h, temperatura de 180 °C y relación residuo/agua (1:1), se separó el bioaceite del hidrochar para su uso posterior.

Para la DA se utilizó un reactor de biopelícula denominado Reactor Anaerobio Híbrido (RAH) con 1.5 L de Extendsphere™ colonizado con un inóculo, y con un volumen útil de 2.5 L, operado a temperatura de 35 ± 2 °C y pH de 6.8-7.2. El RAH operó en cinco etapas, en la Etapa 1 se alimentó en forma batch, como sustrato se utilizó la fracción líquida de jitomate (FLJ) alimentando con una concentración de 10 gDQO/L cada tercer día, en la Etapa 2 se cambió la forma de alimentar pasando de

batch a continuo, utilizando una Cva de 5 gDQO/L·d, y se siguió utilizando la FLJ. En la Etapa 3 se introdujo el bioaceite y se mantuvo la Cva de 5 gDQO/L·d, al iniciar la Etapa 4 se incrementó la Cva a 8 gDQO/L·d y finalmente en la Etapa 5 se cambió el sustrato regresando a la FLJ, con el objetivo de estudiar el comportamiento del RAH. Se monitoreó el proceso en el influente y efluente del RAH por medio de pH, DQO_T , DQO_s ST, SV y alcalinidad.

La producción de biogás se cuantificó diariamente mediante un sistema de desplazamiento gas-líquido y el rendimiento de metano se cuantificó utilizando una trampa de NaOH al 3M a temperatura y presión estándar. Al utilizar el bioaceite de la cáscara de naranja se presentó una baja remoción de DQO, lo contrario pasó al utilizar el bioaceite de la naranja entera alcanzando remociones de DQO del 90 %.

En la generación de biogás se obtuvo alrededor de 6 L en la Etapa 3 al introducir el bioaceite de la naranja entera y al incrementar la Cva la producción de biogás incremento logrando producir 8.5 L diarios, además, el rendimiento de metano se encontró en un rango de 0.33 a 0.345 $LCH_4/gDQO_{rem}$, en la Etapa 5 el rendimiento de metano incremento a 0.35 $LCH_4/gDQO_{rem}$ y se produjeron 9 L de biogás al día.

ABSTRACT

Utilization through anaerobic digestion of the bio-oil produced via hydrocarbonization of residual citrus biomass

By: I.Q Areli Galván Hernández

Advisor(s): MIQ. Norma Alejandra Vallejo Cantú

Dr. Alejandro Alvarado Lassman

Currently, the thermochemical method of hydrothermal carbonization (HTC) is being used to treat waste with high moisture content, presenting advantages that differentiate it from other thermo-chemical methods. The HTC process yields three products: hydrochar, bio-oil, and biogas.

Bio-oil has received little attention, with hydrochar being the most studied object; however, bio-oil contains a high organic load that can be suitable for utilization through anaerobic digestion (AD). Therefore, the objective of this research is to utilize the liquid phase obtained from the hydrocarbonization process of citrus biomass waste through anaerobic digestion to produce biofuels. For the HTC of orange waste, a high-pressure stainless-steel reactor was used with operation times of 1, 2, and 3 hours, a temperature of 180 °C, and a residue to water ratio of 1:1 for orange peel. For the HTC of whole oranges, the operation time was 1 hour, temperature 180 °C, and residue-to-water ratio of 1:1. The bio-oil was separated from the hydrochar for subsequent use.

For AD, a biofilm reactor called Hybrid Anaerobic Reactor (HAR) was used, containing 1.5 L of Extendsphere™ colonized with an inoculum and a useful volume of 2.5 L, operated at a temperature of 35 ± 2 °C and pH of 6.8-7.2. The HAR operated in five stages. In Stage 1, it was fed batch-wise with tomato liquid fraction (TLF) as the substrate, with a concentration of 10 gCOD/L every third day. In Stage 2, the feeding mode changed from batch to continuous, using a COD loading rate of 5 gCOD/L·d, while continuing to use TLF. In Stage 3, bio-oil was introduced while maintaining a COD loading rate of 5 gCOD/L·d. At the beginning of Stage 4, the COD loading rate increased to 8 gCOD/L·d, and finally, in Stage 5, the substrate

was switched back to TLF to study the HAR behavior. The process was monitored in the HAR influent and effluent using pH, COD, TSS, VS, and alkalinity.

Biogas production was quantified daily using a gas-liquid displacement system, and methane yield was quantified using a 3M NaOH trap at standard temperature and pressure. When using bio-oil from orange peel, there was low COD removal, whereas using bio-oil from whole oranges achieved COD removals of 90%. In biogas generation, about 6 L was obtained in Stage 3 when introducing bio-oil from whole oranges, and with the increase in the COD loading rate, biogas production increased to 8.5 L per day. Additionally, the methane yield ranged from 0.33 to 0.345 LCH₄/gCODrem, and in Stage 5, the methane yield increased to 0.35 LCH₄/gCODrem with 9 L of biogas produced daily.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	IV
LISTA DE TABLAS.....	VI
NOMENCLATURA	VIII
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVO.....	3
OBJETIVOS PARTICULARES.....	3
CAPÍTULO 1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.	5
1.1 Producción de cítricos en México	5
1.1.1 Principales entidades con mayor producción de naranja.....	5
1.2 Generación de residuos cítricos y sus consecuencias medioambientales.....	6
1.2.1 Características fisicoquímicas del residuo cítrico.....	8
1.2.2 Transformación de los residuos cítricos.....	9
1.3 Carbonización hidrotérmica (CHT).	11
1.3.1 Proceso de carbonización hidrotérmica (CHT).	12
1.3.2 Importancia del agua en la CHT	14
1.3.3 Rutas de reacciones durante la CHT.	15
1.3.4 Parámetros de operación en la CHT.....	17
1.4 Bioaceite: producto de la CHT con potencial de bioconversión.....	19
1.5 Proceso de digestión anaerobia: generación de biogás.	20
1.5.1 Etapas de la digestión anaerobia (DA).	20
1.5.2 Factores que intervienen en el proceso de la DA	24
1.6 Tecnologías de alta carga aplicadas en el proceso de DA.....	28
1.7 Acoplamiento de la CHT y la DA para la conversión del bioaceite.	29
1.8 Antecedentes.....	30
CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS.	35
2.1 Metodología General.....	35
2.2 Arranque y estabilización del Reactor Anaerobio Híbrido (RAH).	36

2.2.1	Obtención del inóculo.	36
2.2.2	Etapa 1. Operación en forma Batch.	36
2.2.3	Etapa 2. Alimentación en forma continua.	37
2.3	Monitoreo del proceso.	38
2.3.1	Determinaciones analíticas.	40
2.4	Obtención del residuo cítricos y el residuo de jitomate.	43
2.4.1	Acondicionamiento del residuo de naranja.	44
2.4.2	Acondicionamiento del residuo de jitomate.	44
2.4.3	Caracterización de los diferentes residuos.	45
2.5	Carbonización hidrotérmica de los residuos de naranja.	45
2.5.1	Separación solido-líquido (hidrochar/bioaceite)	46
2.6	Caracterización fisicoquímica del hidrochar y bioaceite.	47
2.6.1	Balance de masa de la CHT de los residuos cítricos.	47
2.7	Digestión anaerobia del bioaceite obtenido a partir de la cáscara de naranja y la naranja entera.	48
2.8	Cuantificación de biogás generado en el RAH.	49
2.8.1	Contenido de metano.	50
 CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.		54
3.1	Arranque y estabilización del Reactor Anaerobio Híbrido (RAH).	54
3.1.1	Caracterización del inoculo.	56
3.1.2	Caracterización del residuo cítrico.	57
3.1.3	Caracterización de la fracción líquida de jitomate (FLJ)	58
3.2	Carbonización hidrotérmica de los residuos de naranja.	59
3.2.1	CHT de la cáscara de naranja.	59
3.2.2	CHT de la naranja entera.	62
3.2.3	Caracterización del hidrochar obtenido a partir de la cascara de naranja y naranja entera.	63
3.2.4	Caracterización del bioaceite obtenido a partir de la CHT de la cáscara de naranja y naranja entera.	66
3.3	Operación del Reactor Anaerobio Híbrido (RAH).	68
3.3.1	Relación Sustrato/Biomasa (So/Xo)	68
3.3.1	Monitoreo del pH en el RAH	70

3.3.2 Alcalinidad en el proceso de DA	72
3.3.3 Remoción de Demanda Química de Oxígeno en el RAH	73
3.3.4 Remoción de Sólidos Totales y Sólidos Volátiles en RAH.....	74
3.3.5 Producción de biogás y rendimiento de metano en RAH.....	76
CONCLUSIONES.....	79
RECOMENDACIONES	81
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	82

LISTA DE FIGURAS

Figura	Descripción	Página
1.1	Principales estados productores de naranja	11
1.2	Estructura general de los cítricos	13
1.3	Principales aplicaciones de los residuos cítricos.	15
1.4	Carbonización hidrotérmica productos y aplicaciones	18
1.5	Diagrama de fases del agua	19
1.6	Reacciones de la carbonización hidrotérmica	22
1.7	Vías de reacción y productos correspondientes de diferentes estructuras en biomasa	23
1.8	Diagrama esquemático de las reacciones presentes en la DA	29
1.9	Tasa de degradación de acuerdo a la temperatura	30
2.1	Metodología general de la investigación.	40
2.2	Reactor Anaerobio Híbrido conexión en forma Batch	42
2.3	RAH, alimentación en forma continua.	43
2.4	Residuo de naranja y de jitomate.	48
2.5	Acondicionamiento del residuo cítrico.	49
2.6	Acondicionamiento del residuo de jitomate.	50
2.7	Reactor de Carbonización Hidrotérmica.	51
2.8	Malla para filtrar el bioaceite	52
2.9	Captación de biogás	55
3.1	LF antes del arranque	60
3.2	LF después del arranque	60
3.3	LFI al inicio del arranque.	61
3.4	LFI después del arranque.	61
3.5	Muestreo de biomasa en el RAH	62
3.6	Fracción líquida de jitomate	64
3.7	Cáscara de naranja	65

Figura	Descripción	Página
3.8	Distribución de fases durante la CHT de cáscara de naranja	66
3.9	Naranja entera	67
3.10	Hidrochar húmedo	69
3.11	Hidrochar seco.	70
3.12	Bioaceite obtenido a partir de la CHT de residuo cítrico.	71
3.13	Cambio de color en el bioaceite de cáscara de naranja	71
3.14	Monitoreo del pH interno, entrada y salida del RAH	76
3.15	Factor de alcalinidad en las diferentes etapas	77
3.16	Remoción de DQO _T y DQO _s en el RAH.	79
3.17	Remoción de ST y SV en el RAH	80
3.18	Producción de biogás por etapas en el RAH	82
3.19	Generación de biogás y rendimiento de metano en el RAH	83

LISTA DE TABLAS

Tabla	Descripción	Página
1.1	Producción estimada de naranja y comercio	11
1.2	Características fisicoquímicas de la cáscara de naranja	14
1.3	Composición y porcentajes de los elementos que componen al biogás	33
1.4	Principales tecnologías aplicadas al proceso de DA	34
1.5	Antecedentes de la CHT acoplado la DA en el tratamiento del bioaceite de diferentes residuos	38
1.6	Antecedentes de la DA del bioaceite obtenido a partir de la CHT de diferentes residuos orgánicos	38
2.1	Determinaciones analíticas en el proceso de digestión anaerobia.	45
2.2	Determinaciones analíticas.	50
2.3	Parámetros Operacionales de la carbonización hidrotérmica	51
2.4	Duración de las etapas de operación en el RAH.	54
3.1	Dimensiones del Lecho Fluidizado (LF).	59
3.2	Dimensiones del LFI	60
3.3	Caracterización del soporte colonizado antes del arranque del RAH	61
3.4	Caracterización del residuo cítrico.	62
3.5	Caracterización del sustrato y comparación con investigaciones previas.	63
3.6	Balance de masa de la CHT de cáscara de naranja.	65
3.7	Balance de masa de la CHT de la naranja entera	68
3.8	Caracterización hidrochar húmedo	68
3.9	Caracterización hidrochar seco.	70

Tabla	Descripción	Página
3.10	Caracterización del bioaceite obtenido de las diferentes carbonizaciones	72
3.11	Monitoreo de la relación sustrato/biomasa	74

NOMENCLATURA

AGV	Ácidos Grasos Volátiles
°C	Grado Celsius
CHT	Carbonización hidrotérmica
Cva	Carga volumetrica aplicada
DA	Digestión anaerobia
DQO _T	Demanda química de oxígeno total
DQO _s	Demanda química de oxígeno soluble
FLJ	Fracción líquida de jitomate
LF	Lecho fijo .
LFI	Lecho fluidizado Inverso
MVA	Materia volátil adherida
RSU	Residuos sólidos urbanos
RHA	Reactor Híbrido Anaerobio
RLFI	Reactor de Lecho Fluidizado Inverso
ST	Sólidos totales
SV	Sólidos volátiles

INTRODUCCIÓN

México ocupa a nivel mundial, el segundo lugar en producción de limas y limón, cuarto lugar en la producción de toronjas y el quinto en la producción de naranja, lo que ubica a la citricultura como una actividad de alta prioridad para varias entidades de este país (SIAP, 2023). La naranja dulce (*Citrus sinensis*) es la fruta más cultivada, constituyendo el 70 % de la producción y el consumo total de los cítricos. Algunos otros como la mandarina (*Citrus reticulata*), el pomelo (*Citrus vitis*), la lima (*Citrus aurantifolia*) y el limón (*Citrus limonum*), también son cultivados y consumidos ampliamente (Sharma *et al.*, 2017).

En el procesamiento de estos cítricos se produce alrededor de 120 millones de toneladas por año de residuo, además, en el proceso industrial se explota solo el 45 % del peso total de la fruta, mientras que el resto como la cáscara (flavedo 27 %), la pulpa (albedo y endocarpio 26 %) y las semillas (2 %) son desechados. Sumado a esto, los cítricos enteros que no cumplen con los requisitos de calidad o que en su defecto se degradaron antes del procesamiento se descartan aumentando la cifra del residuo (Russo *et al.*, 2021).

Esto conlleva a una serie de problemas especialmente en los países en desarrollo, ya que no se cuenta con lineamientos necesarios y adecuados para la gestión de estos residuos, teniendo como consecuencia altos costos en términos económicos y ambientales (Russo *et al.*, 2021). Por lo tanto, es necesario dar un tratamiento a estos residuos de manera que se pueda disminuir la contaminación generada (Suri *et al.*, 2022).

La cáscara de naranja se caracteriza por tener un alto contenido de humedad (aproximadamente 82 %), además, es abundante en carbohidratos insolubles (71.72 %), azúcar soluble (9 %), proteína (9 %), flavonoides (4 %), grasa (3.85 %), ácido, pigmentos, enzimas y aceite esencial (LEI, 2018), se han realizado investigaciones en donde se aprovecha la composición de la cascara de naranja para obtener productos con alto rendimiento energético.

Existen tecnologías termoquímicas relativamente nuevas que procesan residuos con alta humedad mejorando el contenido de energía, tal es el caso de la carbonización hidrotérmica (CHT) la cual es una tecnología efectiva debido a ciertas ventajas que presenta en comparación a otros procesos termoquímicos como la incineración, gasificación, pirólisis y torrefacción, ya que no se necesita de secado previo, el proceso de CHT se lleva a cabo a temperaturas bajas de entre (180-250 °C), ayudando a minimizar la intensidad energética y las preocupaciones de seguridad.

Dentro de los productos que se obtienen en la CHT se encuentra el bioaceite, el cual contiene algunos componentes que no pueden ser vertidos al medio ambiente sin algún tratamiento previo que permita la reducción efectiva de la DQO, N, y algunos componentes recalcitrantes (Ipiates *et al.*, 2021).

En la búsqueda de métodos para degradar los componentes del bioaceite, la digestión anaerobia (DA) surge como un método factible debido a que es un proceso en el cual se degrada de manera biológica la materia orgánica en condiciones de ausencia de oxígeno y tiene como subproducto principal el biogás.

La producción de bioenergía a partir de la DA es una alternativa prometedora ya que ofrece numerosas ventajas significativas puesto que no requieren pasos de mantenimiento tediosos y costosos, son adaptables a las condiciones climáticas en la mayoría de los países. Esta tecnología tiene una tasa de producción neta de energía positiva, el gas metano (CH₄), producido a partir del proceso también tiene la tendencia a reemplazar los combustibles fósiles (Anukam *et al.*, 2019).

Por tal motivo el objetivo de esta investigación es realizar el aprovechamiento de la fase líquida obtenida en el proceso de CHT de la biomasa residual cítrica mediante digestión anaerobia con el objetivo de producir biogás.

OBJETIVO

Realizar el aprovechamiento de la fase líquida obtenida en el proceso de hidrocarbonización de biomasa residual citrícola mediante digestión anaerobia con fines de producir biocombustibles.

OBJETIVOS PARTICULARES

1. Arrancar y estabilizar un Reactor Anaerobio Híbrido utilizando como sustrato los residuos orgánicos.
2. Realizar la carbonización hidrotérmica de residuos de la industria citrícola para obtener el bioaceite.
3. Alimentar al Reactor Anaerobio Híbrido con el bioaceite de los residuos citrícolas.
4. Incrementar la carga volumétrica aplicada evaluando la producción de biogás.

CAPÍTULO 1

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

CAPÍTULO 1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 Producción de cítricos en México

Los cítricos son las frutas más producidas en el mundo ya que se cultivan en más de 100 países, las zonas adecuadas para su cultivo y obtener una mejor producción, son las zonas tropicales y subtropicales, debido al suelo y a las condiciones climáticas. A nivel mundial los cítricos más producidos son la naranja (61 %), la mandarina (22 %), lima y limón (11 %) y el pomelo (6 %) (Khan *et al.*, 2021).

México ocupa el segundo lugar en la producción de limas y limón, cuarto lugar en la producción de toronjas y el quinto en la producción de naranja, lo que ubica a la citricultura como una actividad de alta prioridad en varias entidades. Aproximadamente el 90 % de la producción se destina para consumo en fresco y el 10 % restante se comercializa para las industrias procesadoras de jugo y concentrados que se encuentran distribuidas en todo el país (SIAP, 2023).

Además de suministrar frutas tanto para el consumo interno como para la exportación, la industria cítrica en México desempeña un papel crucial en la economía nacional al generar empleo para una parte de la población. Adicionalmente, los cítricos ocupan una posición destacada en la economía agrícola global, constituyendo una de las actividades comerciales más extendidas y prevalentes. Una ventaja clave de los cítricos es su prolongada vida útil postcosecha y durante el proceso de comercialización, lo que los convierte en una opción destacada tanto desde una perspectiva nutricional como económica en comparación con otras frutas. (Lagos *et al.*, 2023).

1.1.1 Principales entidades con mayor producción de naranja

En la Figura 1.1 se muestran los estados con mayor producción y siembra de naranja, empezando con Veracruz con 48.5 % (170,717 ha), Puebla 10.0 % (35,37 ha), Tamaulipas con 9.8 % (34,541 ha) y San Luis Potosí con 9.1 % (32,114 ha), estos estados concentran el 77.4 % de la superficie total destinada al cítrico en el país (SIAP, 2023).



Figura 1.1 Principales estados productores de naranja (SIAP, 2022)

No solo en el país se consume la naranja, si no también se importa de otros países tales como Estados Unidos, Francia, Alemania y Egipto. De acuerdo con la Tabla 1.1 tan solo en el periodo de (enero-mayo 2023) se tiene un registro de importación de 15,468 toneladas, aunque es más lo que se exporta (48,394 toneladas).

Tabla 1.1 Producción estimada de naranja y comercio (SIAP,2023)

Producción 2023		Comercio exterior enero-mayo 2023	
Estimada	Mayo	Importaciones	Exportaciones
5,055,655 Toneladas	3,010,126 Toneladas	15,468 Toneladas	45,394 Toneladas

1.2 Generación de residuos cítricos y sus consecuencias medioambientales

Con el desarrollo y crecimiento de la población, la demanda de la producción de los cítricos ha ido en aumento en los últimos años, además, en el sector industrial se ha incrementado el uso de los cítricos para producir principalmente jugos y los centros de extracción de aceites esenciales han estado activas durante años (Suri *et al.*, 2022).

En este contexto, Brasil (15.1 %), China (7.3 %), la Unión Europea (5.8 %), Estados Unidos (4.9 %) y México (4.4 %) son los países que más naranja producen, aproximadamente 28.7 millones de toneladas (60 %) se consumen como naranjas

frescas y 18.8 millones de toneladas (40 %) se utilizan en la industria de cítricos para la producción de jugo de naranja concentrado, aceites esenciales, agentes saborizantes para bebidas, bebidas saludables y esencias que se utilizan como productos de grado alimenticio (Rosas-Mendoza *et al.*, 2021).

Al procesar estas frutas se produce alrededor de 120 millones de toneladas por año de residuo, además, en este proceso industrial se explota solo el 45 % del peso total de la fruta, mientras que el resto como la cáscara (flavedo 27 %), la pulpa (albedo y endocarpio 26 %) y las semillas (2 %) son desechados. Sumado a esto, los cítricos enteros que no cumplen con los requisitos de calidad o que en su defecto se degradaron antes del proceso, se descartan aumentando la cifra del residuo cítrico (Russo *et al.*, 2021).

Algunas de las características que presentan estos residuos son: facilidad de fermentación, residuos voluminosos, heterogéneos, químicamente complejos y altamente biodegradables, con una alta demanda química de oxígeno (DQO), pH bajo (3-4), alto contenido de agua (80-90 %) y materia orgánica (95 % del total de sólidos). Aunado a esto la disposición final de los residuos cítricos genera un problema mayor especialmente en los países en desarrollo que no se cuenta con los lineamientos necesarios y adecuados por lo que su gestión tiene un alto costo en términos económicos y ambientales (Russo *et al.*, 2021).

Algunas de las consecuencias puntuales de la mala disposición de los residuos cítricos son los siguientes:

- Contaminación del suelo, aire y agua debido a los lixiviados que estos generan.
- Atracción de vectores como (moscas, roedores, gusanos, etc.)
- Creación de moho generando micotoxinas, que al ser inhaladas o teniendo contacto directo pueden dañar la salud del ser humano.

Por lo tanto, es necesario dar un tratamiento o disponer de estos residuos de manera que se pueda disminuir la contaminación generada (Suri *et al.*, 2022).

1.2.1 Características fisicoquímicas del residuo cítrico

La estructura de los cítricos no tiene diferencias significativas, por lo que se puede generalizar su estructura en la Figura 1.2 se muestra la estructura general.

El análisis de la composición química de los cítricos es fundamental, ya que proporciona información crucial sobre sus propiedades y potenciales aplicaciones. Esta información permite identificar los métodos de procesamiento más eficientes y apropiados, optimizando así su utilización y minimizando los costos operativos.

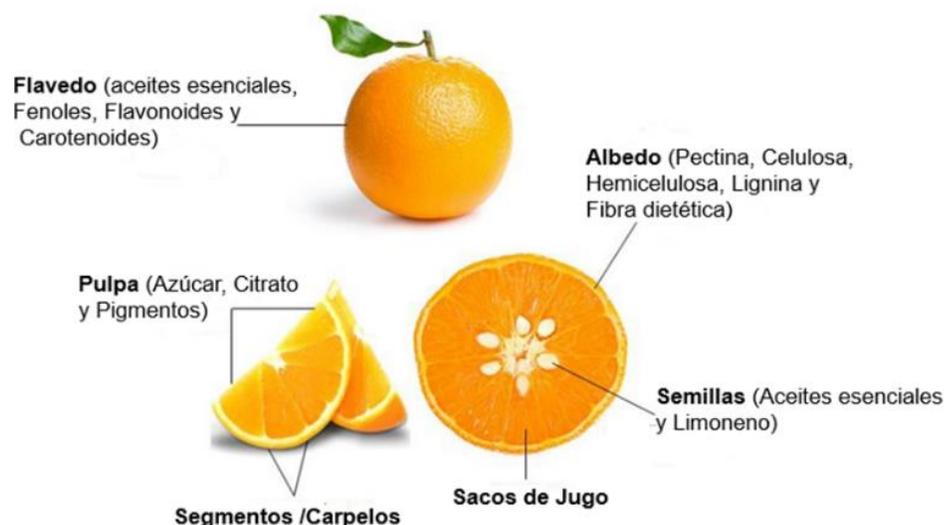


Figura 1.2 Estructura general de los cítricos

El reto para la industria cítrica no es solo obtener productos consistentes con las propiedades y calidad deseadas, sino también incluir prácticas ecológicas de residuos industriales manteniendo un equilibrio económico. En la Tabla 1.2 se muestra la composición química de la cáscara de naranja, este residuo tiene un alto contenido de humedad (82 %). Adicionalmente, la cáscara de naranja es abundante en carbohidratos insolubles (71.72 %), azúcar soluble (9 %), proteína (9 %), flavonoides (4 %), grasa (3.85 %), ácido, pigmentos, enzimas y aceite esencial (LEI, 2018)

Tabla 1.2 Características fisicoquímicas de la cáscara de naranja (LEI, 2018)

Parámetro	Residuo de naranja
pH	3.42 ± 0.02
Carbohidratos insolubles (%)	71.21
Azúcar (%)	9
Proteína (%)	9
Flavonoides (%)	4
Grasa (%)	3.8
Cenizas (%)	2.46
Hemicelulosa (%)	9.99
Celulosa (%)	33.98
Lignina (%)	6.93
Pectina (%)	20.9

1.2.2 Transformación de los residuos cítricos

Debido a las valiosas características presentes en los residuos cítricos y con una creciente preocupación por su valorización, los investigadores están utilizando los residuos cítricos de varias maneras útiles, minimizando el daño ambiental causado por su eliminación inadecuada (Suri *et al.*, 2022).

De esta manera los residuos cítricos pueden utilizarse para producir una amplia gama de productos químicos valiosos, productos farmacéuticos, aditivos alimenticios y biocombustibles. Debido a que la industria agroindustrial genera productos alrededor del 10-60 % solo a partir de materias primas. Las cáscaras, semillas, pulpa desechada y aguas residuales son el 40 % del total de la materia prima, estos residuos se pueden convertir en productos con valor agregado.

El procesamiento a gran escala abrirá la puerta al desarrollo de grandes áreas dedicadas a la agricultura y mejorará los aspectos económicos y ambientales en todo el mundo. Sin embargo, se debe prestar mucha atención a la eliminación no autorizada de desechos cítricos para superar los riesgos ambientales relacionados

con la contaminación del agua y suelo, en la Figura 1.3 se muestran algunas de las aplicaciones de los residuos cítricos (Khan *et al.*, 2021).

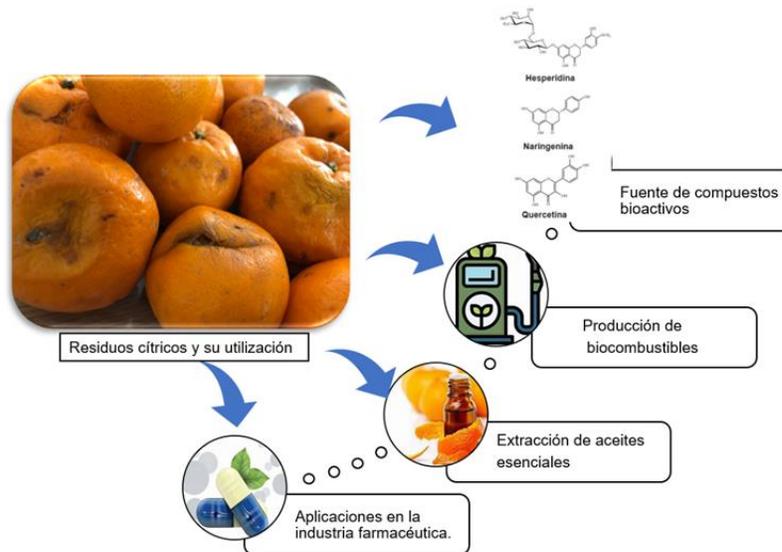


Figura 1.3 Principales aplicaciones de los residuos cítricos

La biomasa residual en este caso, la cáscara de los cítricos es el residuo con mayor volumen y factibilidad de uso, como se indica en la Tabla 1.2, las características fisicoquímicas de la cascara de naranja pueden aprovecharse para transformarse y podrían tener un impacto positivo en el cuidado del medio ambiente y reducir la cantidad de residuo cítrico generado (Ayala *et al.*, 2021).

La conversión de la biomasa en energía sufre de varios inconvenientes, principalmente debido a su alto contenido de humedad, baja densidad energética y baja estabilidad química. En los últimos años, se ha utilizado los métodos termoquímicos en la biomasa en gran medida para producir biocombustibles de alta densidad energética. En particular, los tratamientos termoquímicos como la torrefacción, pirólisis y la gasificación se han utilizado para producir biocombustibles sólidos, líquidos y gaseosos, respectivamente. Sin embargo, el alto contenido de humedad (superior al 50 %), que se encuentra comúnmente en la biomasa residual, afecta profundamente a la eficiencia energética de la conversión de la biomasa (Picone *et al.*, 2021).

Es por ello que se ha prestado especial interés en la carbonización hidrotérmica, ya que es un tratamiento termoquímico que se utiliza principalmente en biomásas húmedas dado que no se necesita de pretratamientos como el secado, en comparación con la torrefacción, pirolisis y la gasificación.

1.3 Carbonización hidrotérmica (CHT)

Como se ha mencionado, la composición de la biomasa y el contenido de humedad rigen la idoneidad de utilizar el método apropiado para su conversión, el enfoque principal radica en aumentar el rendimiento energético de la biomasa residual. Uno de los métodos relativamente nuevos que procesan la biomasa con alta humedad y mejora el contenido de energía es la carbonización hidrotérmica (CHT), también conocida como torrefacción húmeda (Sharma *et al.*, 2020).

La CHT se realiza a temperaturas bajas de entre (180-250 °C), ayudando a minimizar la intensidad energética y las preocupaciones de seguridad, además, la presión empleada es autógena, generalmente (2-6 MPa) durante periodos cortos (5-240 min) en ausencia de aire. El uso del agua es económico, no tóxico y respetuoso con el medio ambiente, además, el proceso de la CHT está regido por parámetros hidrotérmicos como la temperatura y el tiempo de residencia que controlan el proceso y el grado de carbonización de la biomasa cruda (Khan *et al.*, 2019; Heidari *et al.*, 2020).

En la CHT se producen tres diferentes productos, una fracción sólida llamada hidrochar que representa alrededor del 45 al 70 %, una fase acuosa llamada bioaceite este se encuentra alrededor del 5 al 25 % y una fase gaseosa el cual es un gas de síntesis mayormente CO₂ (2-5 %). La CHT ofrece numerosas ventajas debido a que es uno de los procesos más eficientes para la fijación de carbono en combustibles sólidos en un corto tiempo de residencia, sin embargo, la recuperación de calor y el reciclaje del bioaceite son esenciales para la viabilidad en conversión de la biomasa (Adams *et al.*, 2021).

1.3.1 Proceso de carbonización hidrotérmica (CHT)

En el proceso de la carbonización hidrotérmica generalmente se realiza una mezcla en proporción específica de agua y biomasa en reactores muy bien sellados, a temperaturas bajas y presión autógena, es decir (que la presión es generada por el propio reactor). En la CHT se realiza un proceso exotérmico que reduce el contenido de oxígeno e hidrógeno de la biomasa mediante mecanismos de reacción centrales (Sharma *et al.*, 2020).

Se han utilizado diferentes tipos de biomasa, algunos de los cuales son: residuos agrícolas, residuos con alto contenido de celulosa, residuos de alimentos, residuos sólidos urbanos (RSU), lodos de depuradora, residuos de algas, cultivos acuícolas y estiércol de animales (porcinos y bovinos). Es evidente que el procedimiento de la CHT no se limita a un tipo de biomasa, la materia prima puede ser variada, además si la materia prima es sostenible, esto se traduce en cantidades sustanciales de materia orgánica que requieren un manejo adecuado para prevenir la contaminación ambiental (Khan *et al.*, 2019).

El proceso de CHT se hizo famoso como un proceso de degradación hidrotérmica para la biomasa con una recuperación útil de combustibles gaseosos y líquidos. Sin embargo, la mayoría de las investigaciones se han centrado en la producción de carbón sólido (hidrochar), que tiene diversas aplicaciones en los sectores industrial y ambiental (Saqib *et al.*, 2019).

La aplicación potencial del hidrochar, incluye pellets para la generación de energía y combustión de carbón, aunque también se puede utilizar como una opción de tratamiento de residuos (reducción de volumen), material de carbono para adsorción y como acondicionador del suelo, en la Figura 1.4 se pueden observar algunas de las aplicaciones de los diferentes productos de la CHT (Sharma *et al.*, 2020).

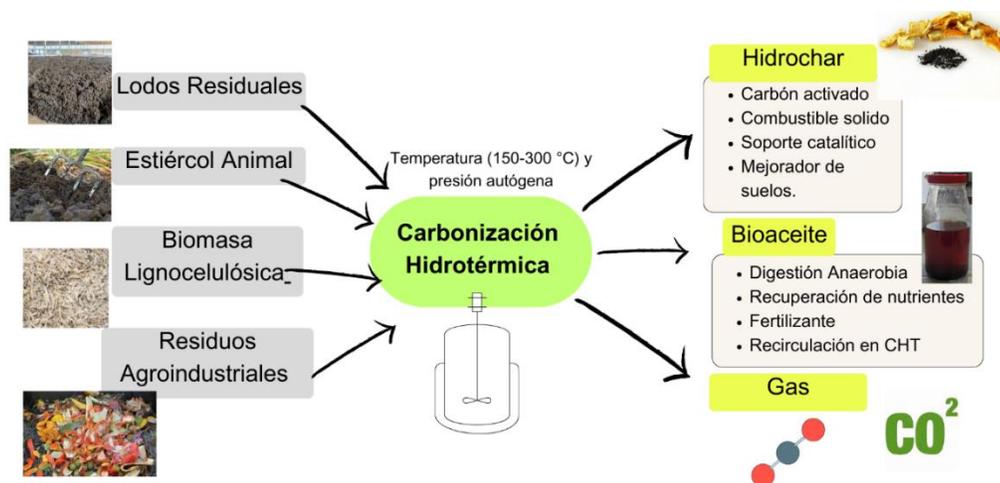


Figura 1.4 Carbonización hidrotérmica productos y aplicaciones

Durante la CHT, alrededor del 20-50 % de los compuestos orgánicos se transfieren al bioaceite, además, se ha concluido que la composición del bioaceite es muy compleja debido a las reacciones que se llevan a cabo. Actualmente los bioaceites obtenidos a partir de CHT de diferentes tipos de biomasa no han sido bien caracterizados, se sabe que las condiciones de la CHT pueden afectar significativamente debido a cambios en las vías de reacción, el tipo de materia prima y las condiciones de operación, con ello se pueden encontrar diversos productos de reacción y polímeros secundarios en la composición del bioaceite, incluidos azúcares, ácidos grasos volátiles, alcoholes, ciclopentenona, fenoles, aminoácidos, amoníaco y melanoidinas (Usman *et al.*, 2019).

Algunos de los componentes del bioaceite (por ejemplo, furanos, piridinas y fenoles) pueden ser tóxicos e inhibitorios para la vida marina, y tener influencias negativas en la fertilidad de la tierra, así como contaminar el agua. Para lograr la sostenibilidad económica general del proceso de CHT, es importante utilizar el bioaceite para obtener productos útiles, para ello se han realizado estudios con el fin de recuperar sus propiedades y disminuir la toxicidad, antes de descargarlos al medio ambiente, diferentes procesos como: la extracción de compuestos valiosos, la digestión anaeróbica (DA), el cultivo de algas y el reciclaje en el proceso CHT o la gasificación de agua supercrítica, son algunas de las vías propuestas para utilizar el bioaceite y así obtener un valor agregado (Usman *et al.*, 2019).

1.3.2 Importancia del agua en la CHT

En el proceso de CHT, el agua tiene mucha importancia debido a que actúa como un disolvente no polar aumentando la solubilidad de los compuestos orgánicos presentes en la biomasa. El punto crítico del agua es 374 °C y 22.1 bar, el agua debajo del punto crítico en el diagrama de fases como se muestra en la Figura 1.5 se llama agua subcrítica y por encima del punto crítico se llama agua supercrítica. En la región supercrítica, la reacción de radicales libres es predominante, mientras que, en la región subcrítica, predomina una reacción iónica (Sharma *et al.*, 2020). Durante la condición subcrítica, los compuestos orgánicos son fácilmente miscibles con el agua, los materiales lignocelulósicos se presentan como compuestos orgánicos sólidos y poliméricos, por lo tanto, aumenta la tendencia a romper los compuestos orgánicos de menor peso molecular, como los enlaces OH y COOH, que eventualmente se vuelven miscibles con agua.

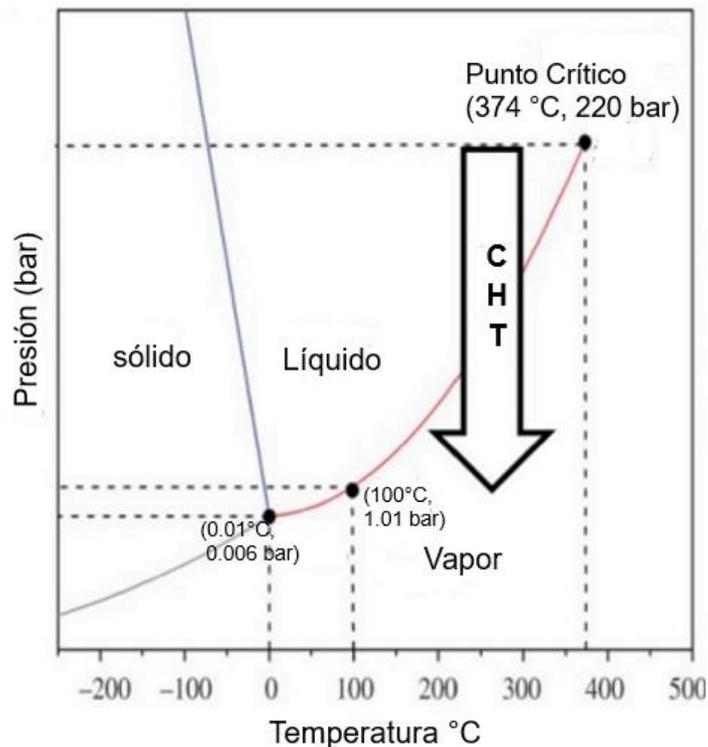


Figura 1.5 Diagrama de fases del agua (Sharma *et al.*, 2020)

Otra característica única del agua subcrítica es la constante de ionización, el alto rango de esta constante indica una alta cantidad de iones H^+ y OH^- en las condiciones subcríticas. Durante este estado, el proceso de hidrólisis de materiales lignocelulósicos se puede acelerar debido a una reacción catalizada por ácido o base in situ. En términos más generales el agua realiza la función principal reducir la estructura rígida del polímero de biomasa en cadenas de peso más simples (Khan *et al.*, 2019).

1.3.3 Rutas de las reacciones durante la CHT

Durante el proceso CHT, la biomasa experimenta una serie de reacciones las cuales son: hidrólisis, deshidratación, descarboxilación, condensación, polimerización y aromatización. Estas reacciones no indican pasos de reacción sucesivos, pero pueden mostrar rutas de reacción diferentes o paralelas, los mecanismos dependen del tipo de biomasa (Sharma *et al.*, 2020).

Hidrólisis

En la etapa de la hidrólisis, la presencia de agua reduce los niveles de energía de activación, rompiendo el enlace éster y éter esta es la reacción principal que actúa sobre la superficie de la biomasa. La parte de la hemicelulosa presente en la biomasa comienza a hidrolizarse a 180 °C, mientras que la celulosa comienza a unos 230 °C y la lignina por encima de 260 °C. La lignina tiene una temperatura de hidrólisis más alta debido a la mayor cantidad de enlaces éter presentes. El agua en esta etapa se encuentra en forma de iones hidronio, tiene valores altos de iones H^+ y OH^- lo que provoca el proceso de hidrólisis. Bajo las condiciones subcríticas, la constante iónica del agua aumenta dos órdenes de magnitud haciendo que se comporte como un solvente no polar, y a su vez un solvente polar (Pauline y Joseph, 2020).

El calentamiento continuo del agua descompone aún más el componente intermedio formado (oligómeros y glucosa) en ácidos orgánicos como: ácido acético, ácido láctico, ácido levulínico, etc.). Esta es la razón por la cual, con un aumento de la temperatura, el pH del agua del proceso disminuye, favoreciendo la química

iónica y suprime las reacciones de radicales libres, además, en la condición subcrítica del agua, se acelera la carbonización de la biomasa aproximadamente 100 veces mayor que la que ocurre en condiciones naturales (Saqib *et al.*, 2019).

Deshidratación/Descarboxilación

El proceso de deshidratación ocurre cuando la deshidratación expulsa las partículas de oxígeno (O) e hidrógeno (H). En medio del procedimiento de descarboxilación, los iones de oxígeno y carbono (C) son expulsados. Comparando los procesos de descarboxilación y la deshidratación, la deshidratación resulta ser mejor, puesto que mejora la producción de materiales ricos en carbono. Un proceso de deshidratación eficaz requiere una cantidad abundante de agua durante el proceso. Además, los materiales orgánicos responden bien en condiciones de agua subcríticas debido a las características físicas y químicas de la fase líquida (Khan *et al.*, 2019).

Polimerización/Aromatización

En la polimerización, los monómeros intermedios formados durante la hidrólisis en la fase inicial se polimerizan para formar una cadena polimérica. Los intermedios como el 5-hidrometilfurfural (5-HMF) y el aldehído son inestables, por lo tanto, son muy reactivos. Este compuesto de naturaleza reactiva se polimeriza fácilmente por condensación de aldol y deshidratación intermolecular. La estructura lineal desintegrada de la celulosa durante el proceso de hidrólisis en la fase inicial también reacciona para formar polímeros ligados similar a la polimerización de la lignina, esta es una de las rutas de reacción más importantes para la formación de hidrochar. En la última etapa de la formación del hidrochar, la cadena lineal de carbohidratos de hemicelulosa y celulosa son vulnerables a formar una estructura aromática. Las estructuras aromáticas son los bloques de construcción del hidrochar. Las microesferas de carbono también se forman como resultado de la precipitación de grupos aromáticos en el punto supercrítico (Saqib *et al.*, 2019).

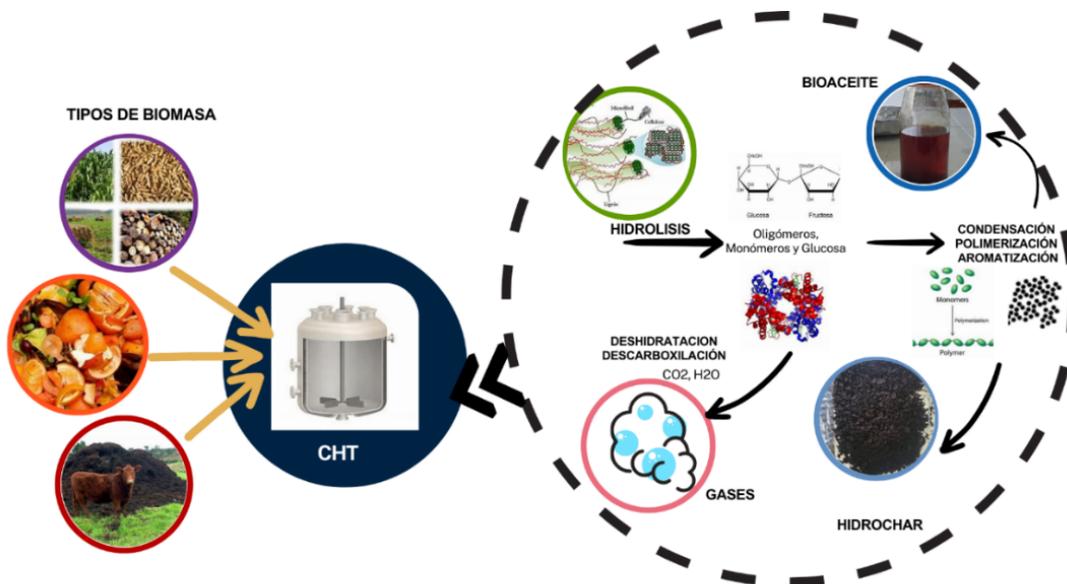


Figura 1.6 Reacciones de la carbonización hidrotérmica

1.3.4 Parámetros de operación en la CHT

Los parámetros de operación durante la CHT juegan un papel importante en la conversión de biomasa. Las propiedades físicas, químicas y la formación del bioaceite e hidrochar se ven significativamente influenciadas por parámetros operativos, los parámetros más importantes se describen a continuación.

Temperatura

La temperatura de reacción es el parámetro más importante en el proceso de CHT, debido a que influye en los productos y en la composición final. La velocidad en la etapa de hidrólisis de la biomasa depende principalmente de la temperatura (Saqib *et al.*, 2019), además la temperatura afecta al diámetro y la distribución del tamaño del hidrochar donde, una temperatura más alta conduce a un diámetro promedio más uniforme y una mejor distribución de tamaño (Khan *et al.*, 2019).

Con el aumento de la temperatura, las concentraciones de compuestos orgánicos en el bioaceite aumentan gradualmente, debido a la degradación de la biomasa, a temperaturas $>165\text{ }^{\circ}\text{C}$ ocurren reacciones como (reacciones de Maillard entre la reducción de azúcares de la etapa de hidrólisis de carbohidratos y los aminoácidos de la hidrólisis de proteínas), además, se pueden producir polímeros nitrogenados

pesados conocidos como melanoidinas, en la Figura 1.7 se observan las diferentes temperaturas de reacción y los compuestos que se forman de acuerdo al origen de la biomasa, donde (a) se refiere a la hidrólisis, (b) reacción de descomposición, (c) deshidratación, (d) desaminación, (e) reacción de Maillard, (f) descarboxilación, y (g) se refiere a la reacción de ciclación (Usman *et al.*, 2019).

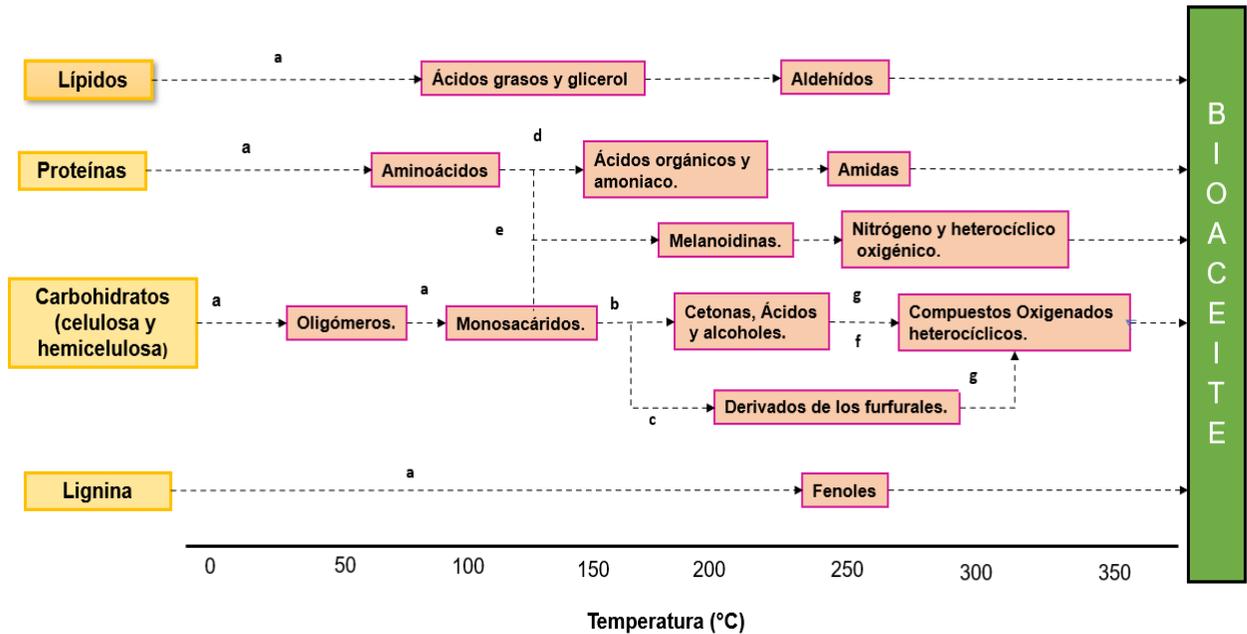


Figura 1.7 Vías de reacción y productos correspondientes de diferentes estructuras en biomasa. (Usman *et al.*, 2019)

Tiempo de operación

El tiempo de operación tiene un efecto significativo en el rendimiento de hidrochar, según Saqib *et al.* (2019) se ha demostrado que con un tiempo de operación más largo y una temperatura más alta se mejora el contenido de energía. Sin embargo, algunos estudios han demostrado que el tiempo de operación tiene un efecto insignificante sobre la naturaleza química del hidrochar.

Khan *et al.* (2019) menciona que cuando el tiempo de operación es corto, el contenido de hidrochar sólido es alto y cuando el tiempo de operación es largo, el contenido de hidrochar sólido es bajo. Tanto el tiempo de operación como la temperatura tienen influencia en la tasa de conversión y composición del bioaceite, sin embargo, el tiempo de operación ejerce mucho menos influencia en la

descomposición de la biomasa en comparación con la temperatura, y por lo tanto se considera un factor subordinado.

pH

Se han reportado en varias investigaciones que, en el proceso de la CHT, se tiene una caída del pH, debido a que se forman ácidos orgánicos como los ácidos acético, fórmico, láctico y levulínico. El pH del bioaceite se encuentra entre 2.8 y 4.2 a pesar de que el pH del agua de alimentación varía entre 2 y 12, durante el proceso de CHT se producen los ácidos orgánicos disminuyendo el pH del bioaceite (Pauline y Joseph, 2020).

1.4 Bioaceite: producto de la CHT con potencial de bioconversión

El bioaceite de la CHT ha sido considerado como un residuo difícil de tratar y el principal inconveniente para la implementación a gran escala de la tecnología termoquímica. Se han propuesto varias soluciones para su conversión algunos de los procesos propuestos son los siguientes: digestión anaeróbica, recuperación de nutrientes, recirculación del bioaceite en la CHT, oxidación húmeda, también como fertilizante líquido y recuperación química de algunos compuestos (Ipiales *et al.*, 2021).

En general, el bioaceite es altamente contaminante y no puede ser vertido al medio ambiente sin algún tratamiento previo que permita la reducción efectiva de las especies de DQO, N y P componentes más representativos de este producto. Sin embargo, la composición del bioaceite ofrece oportunidades prometedoras para diseñar soluciones que se ajusten al concepto de economía circular, donde el tratamiento para la reducción de la contaminación se puede integrar con la recuperación de energía y nutrientes (Ipiales *et al.*, 2021).

En la búsqueda de métodos para darle valor agregado al bioaceite, la digestión anaerobia (DA) surge como un método factible debido a que es ampliamente utilizado en el tratamiento de residuos orgánicos, aguas residuales y que también se puede aplicar en la digestión del bioaceite, gracias a su conversión rentable.

1.5 Proceso de digestión anaerobia: generación de biogás

La producción de bioenergía a partir de la digestión anaeróbica (DA) es una alternativa prometedora ya que beneficia al cuidado del medio ambiente y reduce el cambio climático, se considera una tecnología de tratamiento factible para la gestión de residuos. Los sistemas DA ofrecen numerosas ventajas ya que no requieren pasos de mantenimiento tediosos y costosos y son adaptables a las condiciones climáticas de la mayoría de los países. Esta tecnología tiene una tasa de producción neta de energía positiva y el gas metano (CH_4), producido a partir del proceso también tiene la tendencia a reemplazar los combustibles fósiles (Anukam *et al.*, 2019).

La DA es un proceso biológico en ausencia de oxígeno molecular, donde los aceptores de electrones son dióxido de carbono, compuestos orgánicos y sulfato. Este proceso es similar al que ocurre naturalmente en los estómagos de animales rumiantes, sedimentos orgánicos de lagos, ríos, y rellenos sanitarios. Los principales subproductos gaseosos son dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) y gases traza como sulfuro de hidrógeno (H_2S), hidrógeno (H_2) y un subproducto líquido o semilíquido conocido como digestato. El digestato consiste en microorganismos, nutrientes (nitrógeno, fósforo, etc.), metales, materia orgánica no degradada y materiales inertes (Akunna, 2018).

1.5.1 Etapas de la digestión anaerobia (DA)

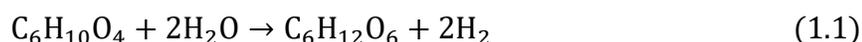
El proceso de DA tiene lugar en cuatro etapas clave, (hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis). La descomposición de la materia prima en ausencia de oxígeno se ve facilitada por una combinación de microorganismos presentes en cada etapa del proceso de digestión, lo que lleva a la formación del digestato (materia prima descompuesta) y una mezcla de gases que incluye gas CH_4 como componente principal (Anukam *et al.*, 2019).

Hidrólisis

La hidrólisis es la primera etapa de la DA, durante la cual los compuestos orgánicos insolubles se procesan en compuestos orgánicos solubles. Algunos compuestos

orgánicos insolubles son proteínas, grasas, lípidos y carbohidratos, mientras que los compuestos orgánicos solubles incluyen aminoácidos, ácidos grasos y otros azúcares simples (Obileke *et al.*, 2020).

Esta reacción se lleva a cabo mediante enzimas extracelulares específicas producidas por varias bacterias hidrolíticas. Los monómeros liberados durante la hidrólisis se convierten en varios productos, mediante el metabolismo bacteriano acidogénico (también llamadas bacterias fermentativas) en gas hidrógeno o formiato, dióxido de carbono, piruvato, amoníaco, ácidos grasos volátiles, ácido láctico y alcoholes. (Anukam *et al.*, 2019). La Reacción 1.1, muestra como una reacción de hidrólisis, convierte los desechos orgánicos en glucosa.



Acidogénesis

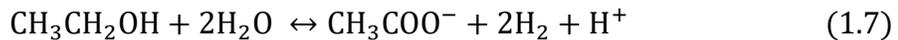
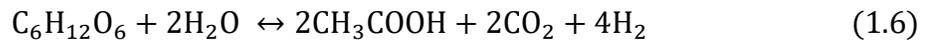
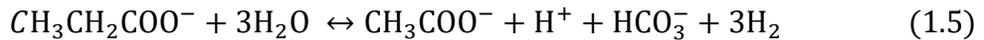
Esta es la segunda etapa de la DA, también conocida como proceso de fermentación, donde los compuestos solubles formados en la etapa de hidrólisis se degradan y se convierten en CO₂ e H₂ a través de las bacterias conocidas como bacterias acidogénicas (microorganismos fermentativos); el ácido más importante en esta etapa es el ácido acético (CH₃COOH), ya que será utilizado como sustrato por los microorganismos formadores de CH₄ (Obileke *et al.*, 2020).

Además del ácido acético, también se obtienen el ácido propiónico (CH₃CH₂COOH), ácido butírico (CH₃CH₂CH₂COOH), ácido fórmico (HCOOH), ácido láctico (C₃H₆O₃), etanol (C₂H₅OH) y metanol (CH₃OH), de estos productos, el hidrógeno, el dióxido de carbono y el ácido acético omitirán la etapa de acetogénesis y serán utilizados por las bacterias metanogénicas en la etapa de metanogénesis (Ahmad *et al.*, 2021). En las siguientes Reacciones (1.2-1.4) se observa como la glucosa se convierte en etanol, propionato y ácido acético.



Acetogénesis

En esta etapa todos los productos de la acidogénesis (ácido butírico, ácido propiónico y alcoholes) se convierten en dióxido de carbono, hidrógeno y ácido acético con la ayuda de bacterias acetogénicas. En las Reacciones (1.5-1.7) se muestra la conversión de propionato en acetato además la glucosa y el etanol también se convierten en acetato durante la tercera etapa de la fermentación anaeróbica (Ahmad *et al.*, 2021).



La etapa de acetogénesis es vital porque refleja la eficiencia de la producción de biogás, ya que aproximadamente el 70 % del CH_4 se forma a través de la reducción de ácido acético (CH_3COO^-), que es el producto intermediario clave del proceso de digestión; aproximadamente el 25 % de CH_3COO^- y aproximadamente el 11 % de H_2 se forman en la etapa de acetogénesis. Es necesario decir que los ácidos grasos volátiles (AGV) producidos en la etapa de acidogénesis se descomponen aún más por bacteria acetogénicas productoras de hidrógeno obligadas para la producción de CH_3COOH , CO_2 y H_2 (Anukam *et al.*, 2019).

Metanogénesis

En esta última etapa de la DA, las bacterias utilizan ácido acético, metanol, dióxido de carbono e hidrógeno para producir el biogás. Las bacterias responsables de esta conversión se llaman metanógenos y son estrictamente anaerobios por lo que son sensibles a pequeñas cantidades de oxígeno. Los metanógenos son muy importantes en el proceso de DA, ya que pueden absorber y digerir los sustratos más simples (Anukam *et al.*, 2019).

La metanogénesis es el paso más lento en el proceso de DA y se ve obstaculizado por algunos parámetros operativos, como la temperatura, el pH, la tasa de carga orgánica y el sustrato (Obileke *et al.*, 2020).



En la Reacción 1.8 muestra la conversión del ácido acético en CH₄ y CO₂. El CO₂ formado se reduce a CH₄ a través del gas H₂, en la Reacción 1.9, por último, en la Reacción 1.10, se muestra la producción de CH₄ por descarboxilación del etanol. El 70 % del metano producido es a partir del ácido acético por bacterias metanogénicas acetoclásticas, por lo que es el sustrato más importante para la formación de metano; el 30 % se produce a partir de dióxido de carbono e hidrógeno por bacterias metanogénicas hidrogenófilas (o hidrogenotróficas) (Akunna, 2018).

Las bacterias metanogénicas acetoclásticas, representan la producción de CH₄ por descarboxilación del acetato, mientras que las bacterias metanogénicas hidrogenófilas realiza la producción de CH₄ por reducción de H₂/CO₂ (Anukam *et al.*, 2019).

En la Figura 1.8 se resume el proceso de la digestión anaerobia ya que muestra las etapas y su relación. Ciertos análisis pueden determinar el proceso eficiente de la DA, la carga de contaminación orgánica en términos de demanda química de oxígeno (DQO) o demanda bioquímica de oxígeno (DBO) se reduce considerablemente por el proceso anaeróbico en la etapa de metanogénesis, por lo tanto, una remoción eficiente generalmente se interpreta como la eliminación de la materia orgánica (Anukam *et al.*, 2019).

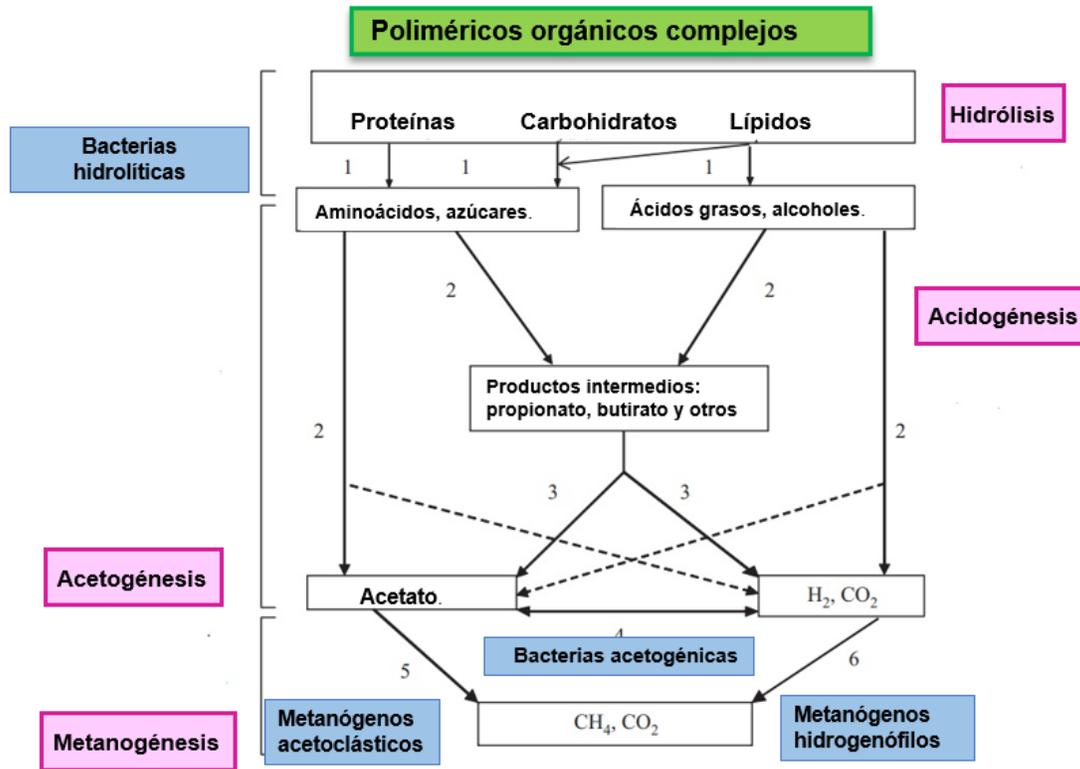


Figura 1.8 Diagrama esquemático de las reacciones presentes en la DA (Anukam *et al.*, 2019)

1.5.2 Factores que intervienen en el proceso de la DA

En el proceso de DA, existen varios parámetros que son responsables del funcionamiento óptimo del proceso, estos parámetros contribuyen en el rendimiento de los reactores de biogás y en la calidad del biogás que se produce (Obileke *et al.*, 2020).

Como ya se ha mencionado, las bacterias formadoras de metano son anaerobios estrictos y son extremadamente sensibles a los cambios en la alcalinidad, pH y la temperatura. Por lo tanto, las condiciones operativas en el reactor deben controlarse periódicamente y mantenerse dentro de los rangos óptimos (Gerardi, 2003).

Entre las condiciones de operación se encuentran: el tiempo de retención hidráulica (TRH), la concentración de ácidos grasos volátiles (AGV's), relación

carbono/nitrógeno (C/N), tasa de carga orgánica, inóculo, pH, temperatura etc. (Gerardi, 2003; Oibileke *et al.*, 2020).

Temperatura

La temperatura es un parámetro importante que afecta la producción de biogás, si la temperatura fluctúa, la actividad microbiana se desnaturaliza, dificultando el proceso digestivo en el sistema. Las diferentes bacterias responsables de la tecnología de digestión anaeróbica se producen a diferentes temperaturas. (Oibileke *et al.*, 2020).

Los procesos de DA pueden ser operados en tres diferentes rangos de temperatura, psicrófilo (<20 °C), mesófilo (25–40 °C) y termófilo (45–60 °C), las temperaturas óptimas son los mesófilos y termófilos a aproximadamente de 35°C y 55°C respectivamente, en la Figura 1.9 se puede observar la tasa de degradación con respecto a la temperatura. La temperatura comprendida en el rango psicrófilico rara vez se emplean debido a la baja tasa de biodegradación resultante (Akunna, 2018).

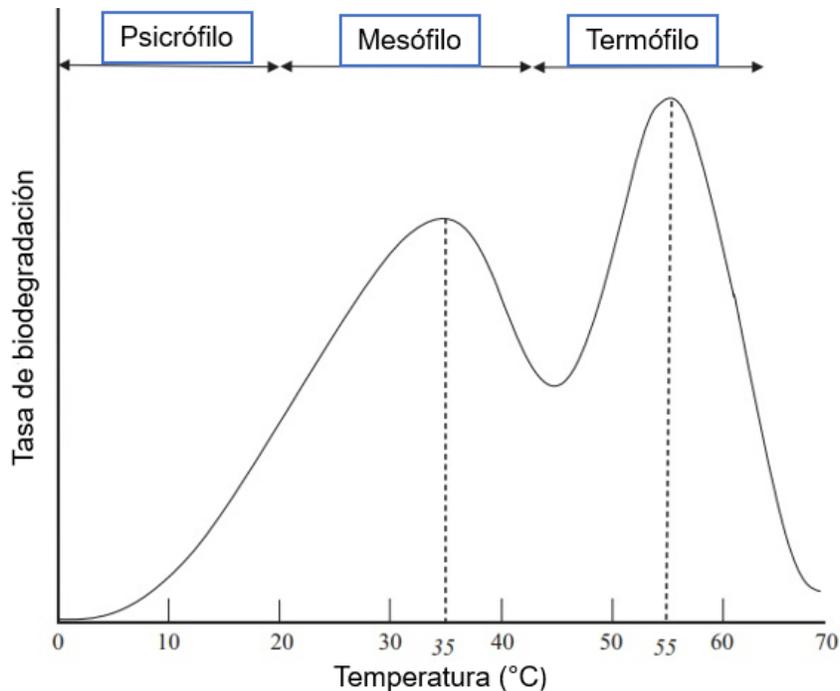


Figura 1.9 Tasa de degradación de acuerdo con la temperatura (Akunna, 2018)

pH

El pH es un factor importante que se debe controlar, este factor está íntimamente ligado a la alcalinidad y la concentración de ácidos grasos volátiles (AGV). El pH ácido puede ocurrir en sistemas de tratamiento anaeróbico donde una tasa de metanogénesis más lenta resulta en una acumulación de los AGV. Es probable que esta situación ocurra cuando hay un aumento repentino o excesivo de materia orgánica agregada al sistema (Ahmad *et al.*, 2021).

Por otro lado, el pH alcalino puede resultar cuando el alimento constituye altas cantidades de compuestos nitrogenados, como las proteínas. Los compuestos nitrogenados se hidrolizan para producir amoníaco, que causa un pH alcalino. Cuando los valores de pH se elevan por encima de 8.5, el amoníaco comienza a ejercer un efecto tóxico sobre las bacterias metanogénicas (Akunna, 2018).

Mientras que las bacterias acidogénicas son más tolerantes a los valores de pH por debajo de 6, los valores óptimos de pH para las bacterias metanogénicas se encuentran entre 7 y 8. De tal manera que el rango de pH de 6.5-7.8 es adecuado para todo el proceso. Además, un pH inferior a 6,1 y superior a 8,3 da lugar a una disminución de la producción de biogás (Akunna, 2018).

Relación carbono/ nitrógeno (C/N)

La relación C/N se define como la cantidad de carbono y nitrógeno disponible en el sustrato y está determinada por su composición. La composición de carbono y nitrógeno tiene un impacto en las actividades de los microorganismos dentro del proceso de digestión (Obileke *et al.*, 2020).

El carbono, se encuentra de manera abundante en los desechos orgánicos. Por lo tanto, el nutriente limitante para el proceso de DA, se considera principalmente el nitrógeno. La relación C/N se utiliza para medir la suficiencia nitrogenada de los desechos que deben tratarse mediante procesos biológicos, con valores apropiados que van de entre 20 y 30 para los procesos anaeróbicos. Las proporciones C/N más altas pueden conducir a una disminución del crecimiento bacteriano debido a la

deficiencia de nitrógeno, mientras que las proporciones bajas pueden resultar en toxicidad por amoníaco en la población microbiana (Akunna, 2018).

Inóculo

Los microorganismos anaeróbicos activos generalmente se utilizan para la inoculación durante la fase de inicio del sistema anaerobio para reducir el período de retraso en el desarrollo equilibrado de la comunidad microbiana. Las propiedades microbiológicas del inóculo dependen del tipo de sustrato y de las condiciones operativas del proceso. El inóculo adecuado puede obtenerse de reactores anaeróbicos activos, preferiblemente aquellos que tratan tipos similares de desechos o lodos de depuradora (biosólidos). Los reactores anaeróbicos normalmente se inician mediante inoculación altas (al menos el 10 % del volumen del reactor) o manteniendo el pH de los residuos en el rango de 6.8 a 7.2 para promover el desarrollo natural de las poblaciones microbianas (Akunna, 2018).

Tiempo de retención hidráulica (TRH)

Según Obileke *et al.* (2020), el tiempo de residencia representa el número de días u horas que el sustrato permanece en el digestor antes de su descarga, dos tercios del volumen de lodo en un digestor de biogás dependen de la cantidad de biogás producido. Por otro lado, el volumen del digestor es función del TRH y la carga orgánica. En un ambiente de temperatura media, el proceso de degradación de la biomasa tarda al menos entre 10 y 30 días, mientras que, en un ambiente de alta temperatura, el tiempo de retención de la biomasa es inferior a 10 días.

Composición del biogás

El porcentaje de CH₄ producido por DA suele estar en el rango del 50-75 %, mientras que el porcentaje de CO₂ es aproximadamente del 25-50 %; la composición del H₂S en el biogás varía del 0-3 %, dependiendo de la concentración de azufre en el sustrato, mientras que la composición del nitrógeno es de 0-10 %. Cabe mencionar que el rango de composición porcentual del gas producido por el proceso de AD depende de una variedad de factores, incluyendo la degradación orgánica, el tiempo de retención en el reactor y la temperatura (Anukam *et al.*, 2019).

Tabla 1.3 Composición y porcentajes de los elementos que componen al biogás (Anukam *et al.*, 2019)

Productos	Composición (%)
Metano (CH ₄)	50-57
Dióxido de carbono (CO ₂)	25-50
Nitrógeno (N ₂)	0-10
Hidrógeno (H ₂)	0.1-1
Sulfuro de hidrogeno (H ₂ S)	0.01-3
Oxígeno (O ₂)	0.1-2

1.6 Tecnologías de alta carga aplicadas en el proceso de DA

Las tecnologías anaerobias se utilizan ampliamente en el tratamiento de aguas residuales porque ofrecen las siguientes ventajas en comparación con las tecnologías aerobias: producción de lodos significativamente reducida, producción de energía de metano y eliminación efectiva de contaminantes (Ahmad *et al.*, 2021).

Dependiendo de la presencia física de los microorganismos, existen dos tipos de sistemas anaerobios: sistemas de crecimiento suspendidos y adheridos (o de película fija). Los sistemas híbridos son una combinación de ambos sistemas.

El rendimiento de los sistemas de crecimiento de películas adheridas o fijas depende de las propiedades físicas y químicas del medio de soporte por ejemplo la porosidad o el área superficial (Akunna, 2018).

Algunas de las tecnologías aplicadas en el proceso de DA en la actualidad se enlistan en la Tabla 1.4 además, los desechos de alta resistencia generalmente se tratan en sistemas de crecimiento suspendido, mientras que las aguas residuales solubles generalmente se tratan en sistemas de membrana fija. Se encuentran disponibles varios procesos y configuraciones de reactores anaeróbicos para tratar desechos insolubles y aguas residuales solubles.

Cada configuración afecta el tiempo de retención de sólidos y el tiempo de retención hidráulica (TRH). Se requiere un tiempo mínimo de retención hidráulica para reducir

el volumen del digestor y los costos de capital. Para lograr la estabilidad del proceso y minimizar la producción de lodos, se requiere un tiempo máximo de retención de sólidos (Gerardi, 2003).

Tabla 1.4 Principales tecnologías aplicadas al proceso de DA (Ahmad *et al.*, 2021)

Reactor anaerobio	Parámetros de proceso	Edad del residuo a digerir	DOQ removido (%)
Reactor de contacto anaerobio	DQO: 16.250 mg/L	Joven	37.5 %
Biorreactor anaerobio de membrana	DQO:7000 mg/L	Joven	90 %
Reactor UASB	DQO:6000 mg/L	Intermedio	77 %
Reactor de filtros anaerobios	DQO:15,200 mg/L TRH:4.5 días	Joven	40 %
Reactor de lecho fluidizado	DQO:2000 mg/L TRH:0.6 días	Joven	80 %

1.7 Acoplamiento de la CHT y la DA para la conversión del bioaceite

La valorización energética del bioaceite obtenido a partir de la CHT se ha estudiado recientemente a través de la conversión biológica, esto puede mejorar potencialmente la eficiencia general y lograr la recuperación de energía del proceso. Parece haber un interés cada vez mayor en la integración de CHT y DA con el fin de maximizar plenamente el potencial energético de la biomasa (Brown *et al.*, 2022).

Se han realizado numerosas investigaciones del hidrochar por su alto contenido de carbono, sin embargo, bioaceite también tiene potencial para ser estudiado ya que contienen una mezcla compleja de materia orgánica e inorgánica solubilizada (Brown *et al.*, 2022).

Al utilizar el bioaceite en el proceso de DA se evita la etapa de hidrólisis, que a menudo se considera como el paso limitante de la velocidad de la DA, por lo tanto, se pueden asumir tasas de degradación más rápidas. Sin embargo, los pretratamientos severos causan la formación de productos inhibitorios, incluidos el furfural, alcohol furfúrico, 5-HMF, ácido fórmico, ácido acético y ácido propiónico causando una reducción en los rendimientos de metano (Shaba, 2022).

Las bajas temperaturas y los tiempos de tratamiento del CHT promueven la producción del bioaceite, mientras que los altos valores de temperatura y duración mejoran la generación de hidrochar y aumenta el valor calorífico (Ahmed et al., 2021). Hasta la fecha no se tiene datos de investigaciones en las que se utilice el bioaceite de CHT de residuos cítricos como materia prima para la digestión anaerobia, sin embargo, existen investigaciones basadas en el acoplamiento entre CHT y DA de residuos de depuradoras, RSU, microalgas y lodos residuales, que pueden servir como referencias operacionales.

1.8 Antecedentes

Actualmente se han desarrollado diversas investigaciones acoplando la carbonización hidrotérmica y la digestión anaerobia de diversos bioaceites obtenidos de diversos residuos. A continuación, se presenta una revisión detallada de los avances.

Adams *et al.* (2021), evaluaron la biodegradabilidad del bioaceite obtenido a partir de la carbonización hidrotérmica de residuos sólidos urbanos (RSU) utilizando una mezcla de papel, plástico, metal, vidrio y alimentos además se adicionó agua desionizada a la mezcla para obtener una concentración de sólidos del 20 % en peso; 45.5 % papel, 9.6 % vidrio, 16.4% plástico, 17.6% alimentos, 10.9 % metal. La carbonización hidrotérmica (CHT) se llevó a cabo utilizando un reactor discontinuo de alta presión de 500 mL (serie PARR 4570), a tres temperaturas diferentes (250, 280, 310 °C) y tres tiempos de residencia (10 min, 1 h, 6 h) con el fin de evaluar los efectos de la variación de temperatura y tiempos de residencia para la materia prima mixta de RSU. Para la digestión anaerobia del bioaceite se realizaron pruebas de botella discontinua durante 15 días, las botellas de digestión se colocaron en un agitador de baño de agua caliente (New Brunswick Scientific G-76D) a 37 °C (para mantener las condiciones mesófilas) y 40 rpm para mezclar, se utilizaron cinco fases acuosas de RSU CHT, 250 °C (10 min, 1 h), 280 °C (10 min, 1 h), 310 °C (1 h). Cada condición se hizo por triplicado. Para la DA, se añadió un promedio de 1 g de demanda química de oxígeno (DQO) a los frascos y 400 mL de inóculo. El inóculo (TS = 4.5%, VS = 77%) y por ultimo los rendimientos de biogás

se midieron utilizando el desplazamiento de gas-líquido, Para este conjunto de experimentos, el balance de masa mostro que entre el 22 y el 48 % del carbono permaneció en la fase sólida (hidrochar), entre el 33 y el 45 % en la fase acuosa y entre el 15 y el 44 % en la fase gaseosa, la caracterización de los diferentes bioaceites obtenidos muestra una DQO arriba de 20 g/L, destacando el experimento (280°C – 10 min) ya que se obtuvo un valor de COT y DQO de 8.16 g/L y 25. 48 g/L respectivamente alcanzando una producción de biogás de 70 mL biogás/g DQO, el pH de todas las muestras de bioaceite osciló entre 3 y 4 debido a la presencia de ácidos orgánicos.

Ahmed *et al.* (2021), realizaron un estudio que tuvo como objetivo investigar el efecto del tiempo de operación en el proceso de la CHT aplicado a lodos residuales, además, se realizó el proceso de digestión anaerobia del bioaceite y se evaluó el rendimiento de metano. Para llevar a cabo el proceso de CHT se utilizó un reactor discontinuo con capacidad de 2 L fabricado en acero inoxidable (AISI 316). Las pruebas de CHT se realizaron con una mezcla de digestato y lodo deshidratado en una relación de sólidos al 10 %, a 190 °C para tiempos de tratamiento de (30 min, 1, 2 y 3 h). Por otra parte, se realizó la digestión anaerobia de los diferentes bioaceites obtenidos de la CHT, realizando pruebas bioquímicas de potencial de metano (PBM), utilizando frascos de suero de 135 mL de volumen sellados con un tapón de caucho de polipropileno, y colocados dentro de un baño termostático ajustado a 35.0 ± 0.1 °C. El bioaceite se mezcló con el inóculo para obtener un equivalente a 1.5 g de DQO bioaceite/g VS Inóculo, para alcanzar un volumen de líquido de 100 mL, en consecuencia, se dejó un volumen de espacio libre de 35 mL. Los resultados muestran que, en general, los rendimientos de hidrochar disminuyen con el aumento del tiempo de tratamiento, ya que los tiempos de tratamiento más largos aumentan la gravedad de la reacción de la CHT, no se encontró una diferencia significativa en la determinación de DQO para el bioaceite obtenido a diferentes tiempos de reacción, (30.5, 33.4, 33.9 y 33.0 gDQO/L) para los tiempos de reacción de 30 min, 1, 2 y 3 h respectivamente y por último la remoción de DQO total de las pruebas de BMP osciló entre el 59 % y el 81 %, mientras que la remoción de DQO soluble osciló entre el 78 % y el 86 %. Los rendimientos específicos de

biogás resultaron iguales a 235 ± 9 , 157 ± 9 , 146 ± 23 y 135 ± 1 mL de biogás/g DQO para los diferentes bioaceites obtenidos a los 30 min, 1, 2 y 3 h de tratamiento con CHT además el metano representó el 63.0 %, 66.4 %, 65.8 % y 63.7 % del biogás producido.

Rosas-Mendoza *et al.* (2024) realizaron un estudio combinando la carbonización hidrotérmica (CHT) y la digestión anaerobia (DA) para la producción de biocombustibles utilizando la fracción orgánica separada de los residuos sólidos urbanos (RSU) el cual se conoce como residuo orgánico complejo (ROC), esta fracción orgánica contiene trazas de vidrio, plásticos, metales no ferrosos y piedras. El ROC se acondiciono para someterse al proceso de la CHT durante 1 h a 180 °C y 190 °C. Posteriormente se utilizó el bioaceite generado de la CHT como sustrato para operar un reactor híbrido anaeróbico (RHA) en modo continuo con 5 gDQO/L-d a 35 ± 2 °C. el RHA eliminó más del 93 % de la DQO alcanzando 0.34 LCH₄ en STP/gDQOrem, y no se observaron efectos inhibitorios.

En las Tablas 1.5 y 1.6 se muestran los antecedentes acoplado a la carbonización hidrotérmica y la digestión anaerobia utilizando residuos orgánicos para la generación de bioaceite y su utilización como sustrato en la digestión anaerobia.

Tabla 1.5 Antecedentes de la CHT acoplado la DA en el tratamiento del bioaceite obtenido a partir de diferentes residuos

Carbonización hidrotérmica de residuo húmedo				
	Adams <i>et al.</i> (2021)	Ahmed <i>et al.</i> (2021)	Rosas-Mendoza <i>et al.</i> (2024)	Presente Investigación (2024)
Reactor	Batch	Batch	Batch	Batch
Residuo	RSU	Lodos residuales	ROC	Cascara de naranja
Relación residuo/agua	0.45,0.09,0.16,0.17,0.1	(0.1:0.9)	1:1	1:1
T (°C)	250,280 y 310	190	180 y 190	180
Tiempo (min, h)	10 min, 1 y 6 h	30 min, 1,2 y 3	1	1,2 y 3

Tabla 1.6 Antecedentes de la DA del bioaceite obtenido a partir de la CHT de diferentes residuos orgánicos

Digestión anaerobia de diferentes bioaceites				
	Pagés-Díaz <i>et al.</i> (2020)	Adams <i>et al.</i> (2021)	Rosas-Mendoza <i>et al.</i> (2024)	Presente Investigación (2024)
Reactor	Batch	Batch	Continuo	Batch/ Continuo
Procedencia del bioaceite	Residuos de vitivinícolas de viñedos	Residuo solido municipal	Residuo orgánico complejo	Cáscara de naranja y Naranja entera
V (mL, L)	300 mL	500 mL	2.5 L	2.5 L
Temperatura (°C)	32 ± 1	37	35 ± 2	35 ± 1
Inoculo	Lodos de PTAR	Lodos de PTAR	Extendosphere™ colonizado	Extendosphere™ colonizado
Concentración	0.50 gDQO/g VS Inóculo	1 gDQO/g	-	2 y 6 gDQO/g
Cva (gDQO/L·d)	-	-	5	5 y 8
Periodo de operación (d)	-	15	-	
DQO_{rem} (%)	-	-	> 93	≥ 90
YCH₄ (LCH₄/gDQO_{rem})	91 y 253 mLCH ₄ /gDQO	109.4 mLCH ₄ /gDQO	0.34 LCH ₄ /gDQOrem	0.30-0.34 LCH ₄ /gDQOrem

CAPÍTULO 2
MATERIALES Y MÉTODOS

CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Metodología General

En la Figura 2.1 se presenta de manera esquemática la metodología que se siguió para el cumplimiento de los objetivos establecidos en este proyecto de investigación.

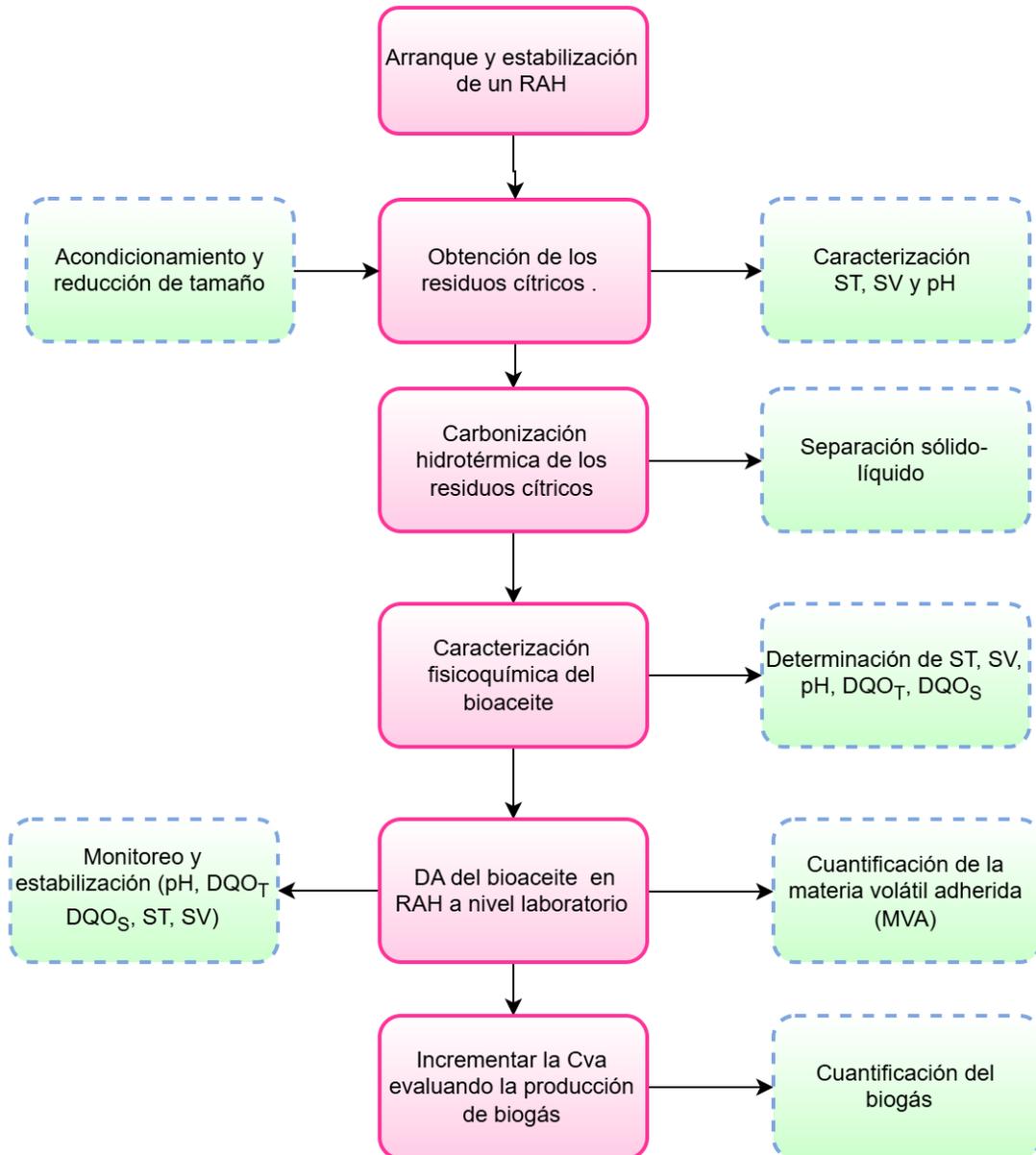


Figura 2.1 Metodología general de la investigación

2.2 Arranque y estabilización del Reactor Anaerobio Híbrido (RAH)

En el Laboratorio de Investigación Ambiental I, del Instituto Tecnológico de Orizaba se cuenta con un reactor denominado Reactor Anaerobio Híbrido (RAH), el cual se utilizó para la realización de esta investigación.

El RAH, está integrado por dos secciones, en la parte superior un lecho fijo (LF) y en la parte inferior un lecho fluidizado inverso (LFI), como se muestra en la Figura 2.2. El lecho fijo se conforma por un tubo de acrílico con longitud de 23 cm y diámetro nominal de 7.62 cm (3 in) dentro del LF se encuentra como medio de soporte 330 anillos poliméricos con longitud promedio de 2.76 cm recubiertos por esmalte acrílico para mejorar la adhesión de la biopelícula. El lecho fluidizado inverso cuenta con un tubo de acrílico de 80 cm de longitud y diámetro nominal de 8.89 cm (3.5 in), como medio de soporte se utilizó una arena sílica llamada Extendsphere™ con un diámetro de 170 μm , la cual es un tipo de área con superficie específica de 20,000 m^2/m^3 y densidad de 0.69 kg/m^3 , este RAH fue diseñado por Rosas- Mendoza (2018).

2.2.1 Obtención del inóculo

El inóculo utilizado fue un soporte de extensospehere colonizado, este inóculo fue tomado del reactor de lecho fluidizado inverso (RLFI), la cantidad de 1,500 mL ubicado en Planta Piloto de Aprovechamiento de residuos sólidos del Instituto Tecnológico de Orizaba.

2.2.2 Etapa 1. Operación en forma batch

En esta primera etapa se acondiciono el reactor y se revisó que se encontrara en óptimas condiciones. Se realizó el arranque y la alimentación de forma batch. Debido a que la alimentación en forma batch tiene consecuencias benéficas en la carga de inóculo al comienzo del proceso de digestión, es una forma de acelerar el período de puesta en marcha y un método eficiente para proporcionar los nutrientes necesarios a la población microbiana (Rocamora *et al.*, 2020).

La alimentación inicial se realizó con una concentración de 10 gDQO/L de fracción líquida de jitomate (FLJ), controlando el pH entre 6.8 y 7.2 en condiciones mesófilas (35 °C). se monitoreo la producción de biogás.

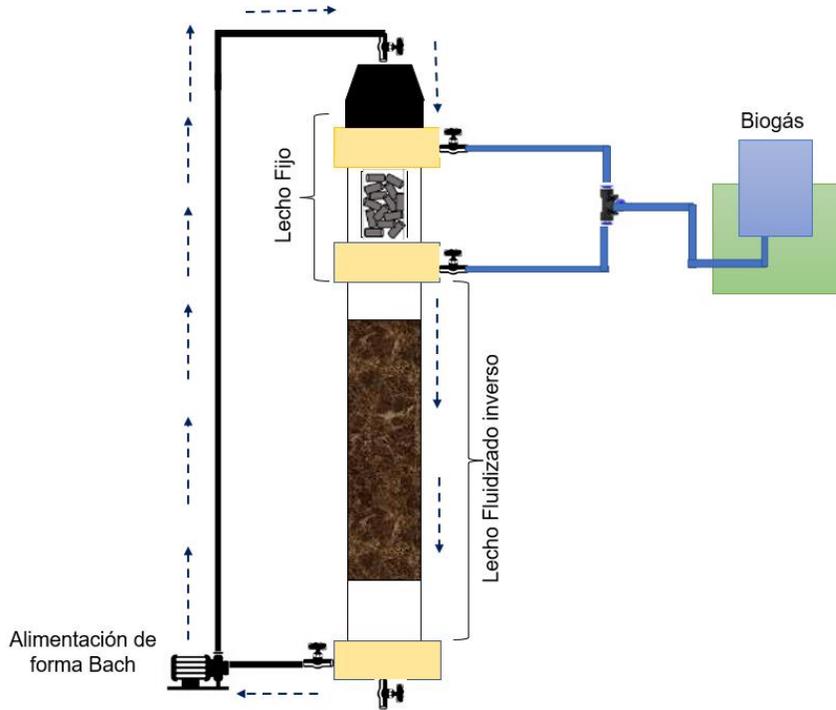


Figura 2.2 Reactor Anaerobio Híbrido alimentación en forma batch

2.2.3 Etapa 2. Alimentación en forma continua

Una vez estabilizado el reactor se procedió al cambio de alimentación pasando de batch a continuo, modificando la configuración del reactor en las conexiones, como se muestra en la Figura 2.3. utilizando una Cva de 5 g DQO/L·d y una concentración de 2 gDQO/L alimentada diariamente del mismo sustrato (FLJ) con el que se empezó la alimentación con el fin de acondicionar a los microorganismos para la posterior digestión del bioaceite.

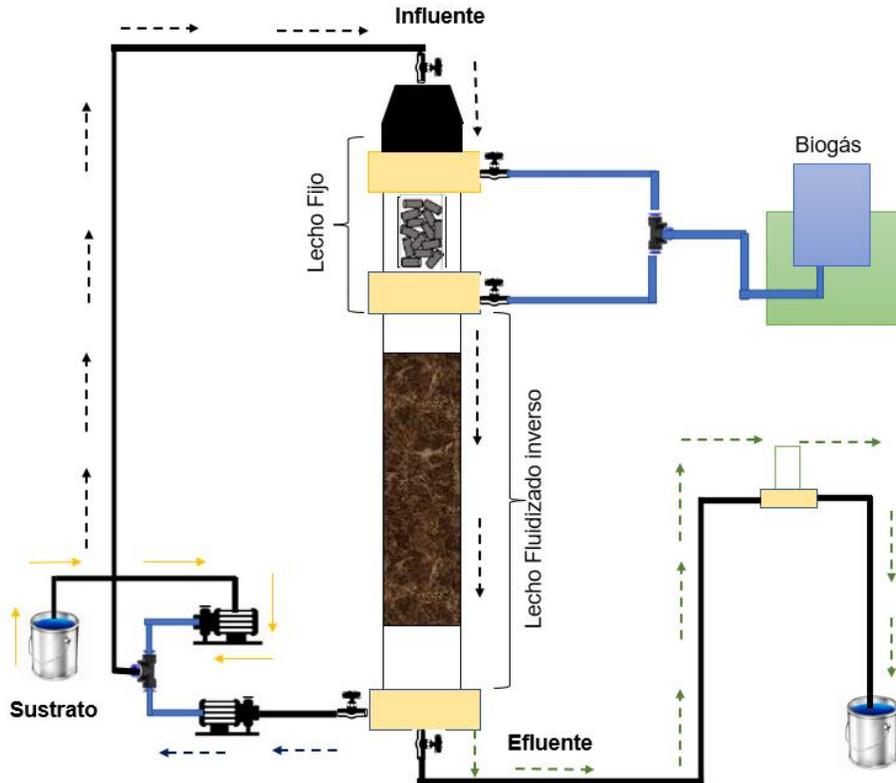


Figura 2.3 RAH, alimentación en forma continua

2.3 Monitoreo del proceso

En el proceso de digestión anaerobia se utilizaron las Ecuaciones 2.1, 2.2, 2.3 y 2.4 estas ecuaciones sirvieron como parámetros de control para el cálculo del caudal, el tiempo de retención hidráulica, carga volumétrica aplicada y la relación sustrato/biomasa.

Caudal de alimentación

$$Q = \frac{C_{va} \cdot V_U}{DQO_A} \quad (2.1)$$

Donde:

Q.- Caudal de alimentación (L/d)

V_U . - volumen útil del RAH (L)

DQO_A . - Demanda Química de Oxígeno de la alimentación (g DQO/L)

Tiempo de residencia hidráulica

$$TRH = \frac{V_U}{Q} * 24 \quad (2.2)$$

Donde:

TRH. – Tiempo de retención hidráulica.

Q.- Caudal de alimentación (L/d)

24.- Factor de conversión

Carga orgánica volumétrica o carga volumétrica aplicada (Cva)

Representa la cantidad de materia orgánica biodegradable, expresada en términos de DQO o DBO, aplicada diariamente por unidad de volumen del reactor.

$$Cva = \frac{(Q)(DQO_E)}{V_U} \quad (2.3)$$

Donde:

Q.- Caudal de alimentación (L/d)

DQO_E. - Demanda Química de Oxígeno de la alimentación (g DQO/L)

V_u. - Volumen útil del RAH (L)

Relación sustrato/biomasa

$$\frac{S_0}{X_0} = \frac{DQO_A * Q}{MVA * V_S} \quad (2.4)$$

S₀/X₀.- Relación sustrato/biomasa

DQO. - DQO de alimentación (g DQO/L)

Q.- Caudal de alimentación (L/d)

MVA: Materia Volátil Adherida (g SV/L)

V_s: Volumen de soporte colonizado (L)

2.3.1 Determinaciones analíticas

En la Tabla 2.1 se muestran las determinaciones que se realizaron para monitorear el proceso de digestión anaerobia de las dos formas de operación (batch y continuo) durante todo el proceso de digestión anaerobia.

Tabla 2.1 Determinaciones analíticas en el proceso de digestión anaerobia

Parámetro	Unidad	Método
Potencial de hidrogeno (pH)	-	Potenciométrico.
DQO Total (DQO _T)	g/L	Colorimétrico
DQO Soluble (DQO _S)	g/L	
Sólidos Totales (ST)	g/L	Gravimétrico
Sólidos Volátiles (SV)	g/L	
Inóculo		
Materia volátil adherida		Gravimétrico

Potencial de Hidrogeno (pH)

El pH es un parámetro muy importante debido a que la producción de metano depende en gran medida del número de iones hidronio libres por unidad de volumen, el pH indica la estabilidad en la digestión anaerobia y mantiene el sistema en equilibrio de este modo los valores óptimos para una buena digestión oscilan entre 6.8 y 7.2 (Obileke *et al.*, 2020).

El pH se determinó por el método Potenciométrico 4500-H+ B de Standard Methods, realizado en un potenciómetro Orión 250^a la resolución de la lectura es de 0.01 unidades de pH y la exactitud es de ± 0.01 . Se realizó el monitoreo del pH interno del reactor, así como en el sustrato de la entrada y salida.

Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La prueba de la DQO se utilizó para medir la materia orgánica presente en las aguas residuales, susceptibles a ser oxidadas químicamente con una solución de dicromato en un medio ácido. Esta prueba presenta ciertas ventajas en comparación con la prueba de Demanda Bioquímica de oxígeno (DBO₅), la principal ventaja es

que la prueba de DQO se puede completar en dos horas, en comparación con la DBO₅ que tarda 5 días en realizarse (Tchobanoglous, 2000).

La DQO se realizó con base en el procedimiento colorimétrico 5220 D Standard Methods, se utilizó el dicromato de potasio en medio ácido, utilizando el ácido sulfúrico (H₂SO₄) como agente oxidante, en presencia de sulfato de plata y sulfato mercúrico como catalizador en la ebullición, la digestión se realizó en una placa digestora, ODYSSEY DR2500 marca HACH a 150 °C durante de 2 horas. Una vez transcurrido el tiempo, la muestra se leyó en un fotómetro de rango alto marca CHEMETRICS de 0-1500 ppm.

La DQO soluble, se realizó tomando 10 mL de muestra en un tubo Falcon y se colocaron en una centrifuga HERMLEZ 383 a 3500 rpm durante 5 min, posteriormente se tomó el sobrenadante para realizar la DQO soluble. De esta manera se logró evaluar los porcentajes de remoción de materia orgánica con relación a la entrada y salida del reactor, se utilizó la Ecuación 2.1 para determinar la remoción de DQO tanto la total como la soluble.

$$\% \text{ DQO rem} = \frac{\text{DQO}_E - \text{DQO}_S}{\text{DQO}_E} \times 100 \quad (2.5)$$

Sólidos Totales (ST)

Es la cantidad de residuo que queda después de la evaporación y deshidratación de la muestra a una determinada temperatura. Los sólidos totales incluyen los sólidos suspendidos (SS) y los sólidos disueltos (SD), la desventaja al determinar los ST es que no puede reflejar con precisión el contenido de sustancias orgánicas. Sin embargo, para muestras con propiedades físicas y químicas similares, la proporción de sustancias orgánicas en ST es similar y el método de prueba es muy sencillo de utilizar (Deng *et al.*, 2020).

El análisis se realizó mediante la técnica gravimétrica descrita en el procedimiento estándar 2540 de APHA (1989), el procedimiento consistió en tomar una muestra (5 MI) en un crisol a peso constante y se introdujo a una estufa Riossa a 105 °C

durante 24 h una temperatura de entre 103-105 °C. Para determinar los ST se utiliza la fórmula 2.2.

$$ST = \frac{P_3 - P_1}{V} * 1000 \quad (2.6)$$

Donde:

ST = Sólidos suspendidos totales (g/L)

P₁= Peso del crisol que se encuentra a peso constante (g)

P₃= Peso del crisol a peso constante + peso del residuo seco (g)

V= Volumen de la muestra (5 mL)

Sólidos Volátiles (SV)

Los sólidos volátiles (SV), son los sólidos restantes que quedan después de quemar los sólidos totales durante dos horas a 550 °C. El peso que se pierde después de la incineración de las muestras en los crisoles representa los sólidos volátiles, esta técnica se realizó metiendo la muestra seca a calcinar en una mufla Barnstead/Themolyne a 550 °C durante 2 horas. El peso que se pierde durante este proceso representa el contenido de sólidos volátiles, una vez que se encontraron las muestras frías se procedió a pesar en una balanza digital Ohaus Adventurer.

La ecuación para el cálculo los sólidos volátiles se muestran en la ecuación 2.7.

$$SV = \frac{P_3 - P_4}{V} * 1000 \quad (2.7)$$

Donde:

SV= Sólidos volátiles (g/L)

P₃= Peso del crisol + peso de la muestra seca (g)

P₄= Peso del crisol + peso de la muestra calcinada (g)

V = Volumen de la muestra en (5 mL)

Materia volátil adherida

Para el cálculo de Materia Volátil Adherida (MVA) al soporte (LF y LFI), se realizó por medio del procedimiento gravimétrico de sólidos volátiles, y en referencia a lo reportado por Alvarado-Lassman et al. (2008) se tomó una muestra representativa del soporte colonizado de las partes superior, media e inferior del lecho. En cada caso se tomó 3 mL de soporte colonizado de cada sección (superior, media e inferior), se colocaron en muestreadores metálicos a peso constante. Se secaron a 105 °C por 24 h y se calcinaron a 550 °C a lo largo de 2 horas. El porcentaje de sólidos volátiles adheridos al soporte se calculó dividiendo los sólidos suspendidos volátiles por el volumen de la muestra que es equivalente a la biomasa en g/L.

2.4 Obtención del residuo cítricos y el residuo de jitomate

El sustrato que se utilizó para la alimentación del reactor en la fase de arranque y estabilización fue la fracción líquida de jitomate (FLJ), esto es debido a que el jitomate es una verdura que se encuentra presente todo el año y es más fácil de conseguir además aproximadamente el 95 % de su peso es agua, por lo que resulta factible de ser utilizado como sustrato.

Se recolecto también cáscaras de naranja y naranja entera estos fueron utilizados en el proceso de carbonización hidrotérmica, tanto el residuo cítrico como el residuo de jitomate se recolectaron en el Mercado “Emiliano Zapata” ubicado en la ciudad de Orizaba Veracruz. Estos residuos son de procedencia agrícola cultivados y trasladados por agricultores de la región. La recolección se realizó periódicamente en proporción a las necesidades de la experimentación.



Figura 2.4 Residuo de naranja y de jitomate

2.4.1 Acondicionamiento del residuo de naranja

La recolección del residuo de naranja se llevó en dos etapas, primero se recolectó cáscara de naranja, proveniente de diferentes jugueras que se encuentran dentro del Mercado “Emiliano Zapata” y posteriormente se recolectó naranja entera de diferentes puntos dentro del mercado.

De manera manual se seleccionó el residuo cítrico y se retiró materia inorgánica u otro elemento que no perteneciera a los residuos de naranja, posteriormente se pesó y se procedió a la reducción de tamaño para obtener pequeños trozos de aproximadamente 2 mm. Se realizó la molienda del residuo con un procesador de alimentos marca Oster®, modelo BLSTKAG-RPB.

Los residuos de naranja se pesaron por separado 350 g y se guardaron en frascos herméticos para su utilización posterior en la carbonización hidrotérmica.



Figura 2.5 Acondicionamiento del residuo cítrico

2.4.2 Acondicionamiento del residuo de jitomate

Se recolectó jitomate con una ligera putrefacción, se realizó una reducción de tamaño cortando y posteriormente moliendo, esto también se realizó con el procesador de alimentos ya antes mencionado en el apartado 2.4.1, una vez que todo el residuo se molió, se procedió a separar la fracción líquida de la sólida por medio de filtración, para la filtración se utilizó una maya con tamaño de 25 x 35 cm, con 80 mesh-150 micras, de esta manera se logró un mejor colado evitando el paso del residuo sólido. La fracción líquida de jitomate se utilizó como sustrato en el arranque y estabilización del reactor, debido a sus propiedades nutricionales y a su fácil descomposición.



Figura 2.6 Acondicionamiento del residuo de jitomate

2.4.3 Caracterización de los diferentes residuos

Los análisis realizados para la caracterización del residuo de naranja y la fracción líquida de jitomate se presenta en la Tabla 2.2, las determinaciones se realizaron por cada lote recolectado, además, los análisis se realizaron por triplicado.

Tabla 2.2 Determinaciones analíticas

Parámetro	Unidad	Método
Potencial de Hidrógeno (pH)	-	Potenciométrico.
DQO Total (DQO _T)	g/L	Colorimétrico
DQO Soluble (DQO _S)	g/L	
Sólidos Totales (ST)	%	Gravimétrico
Sólidos Volátiles (SV)	%	
Humedad	%	Gravimétrico
Cenizas	%	Gravimétrico

2.5 Carbonización hidrotérmica de los residuos de naranja

El proceso de CHT se llevó a cabo en un reactor de acero inoxidable, Figura 2.7, marca TOPTION INSTRUMENTS, modelo CF-1 con tapa atornillada, volumen del reactor 1 L, también cuenta con un termopar y manómetro, este tipo de reactor tiene la ventaja de soportar presiones altas.

En la Tabla 2.3 se presentan los parámetros de operación, el tiempo de reacción y la relación residuo/agua, el proceso de carbonización hidrotérmica se realizó de acuerdo con las necesidades de la experimentación, empezando con la

carbonización del residuo de cáscara de naranja y posteriormente con el residuo de la naranja entera.

Tabla 2.3 Parámetros de operacionales de la carbonización hidrotérmica

Residuo cítrico	Temperatura (°C)	Tiempo de operación (horas)	Relación residuo/agua (g)
Cáscara de naranja	180	1,2 y 3	350/350
Naranja entera	180	1	350/350

El objetivo de realizar la carbonización hidrotérmica a diferentes tiempos de operación fue analizar en que tiempo se obtiene una mayor cantidad de bioaceite, debido a que es el producto de interés. Se realizaron las carbonizaciones de acuerdo con las necesidades de la experimentación.

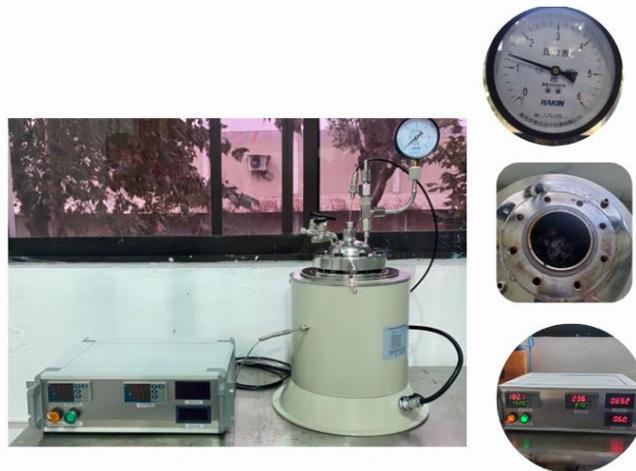


Figura 2.7 Reactor de carbonización hidrotérmica

2.5.1 Separación sólido-líquido (hidrochar/bioaceite)

Una vez realizada la carbonización hidrotérmica, se procedió a separar la parte sólida de la líquida por medio de filtración, para la filtración se utilizaron mayas con tamaño de 25 x 35 cm, con 80 mesh-150 micras esto fue con el fin de impedir el paso del hidrochar y obtener una mejor filtración.



Figura 2.8 Malla para filtrar el bioaceite

2.6 Caracterización fisicoquímica del hidrochar y bioaceite

Al término de cada carbonización hidrotérmica del residuo cítrico, se separó el hidrochar del bioaceite posteriormente se procedió a realizar la caracterización, determinando ST, SV, pH, DQO_T y DQO_S utilizando los parámetros de análisis de la Tabla 2.2.

Caracterización del hidrochar húmedo

La caracterización se realizó inmediatamente después del filtrado analizando ST, SV, Humedad y cenizas.

Caracterización hidrochar seco

El hidrochar húmedo se introdujo en un cuarto de temperatura controlada a 35 ± 2 °C, durante 24 h, posteriormente se procedió a realizar la caracterización analizando ST, SV, Humedad y cenizas.

Caracterización bioaceite

De la misma manera que el hidrochar húmedo se caracterizó el bioaceite una vez filtrado, analizando ST, SV, DQO_T, DQO_S y cenizas. Se almaceno el bioaceite en frascos herméticamente sellados y con su respectiva etiqueta de identificación.

2.6.1 Balance de masa de la CHT de los residuos cítricos

se realizó un balance de masa evaluando la cantidad obtenida de hidrochar, bioaceite y biogás.

La cuantificación de biogás se realizó mediante desplazamiento de gas-líquido, obteniendo los mL producidos de biogás por cada proceso de carbonización, posteriormente se realizó la conversión de mL a g de biogás utilizando la fórmula del gas ideal, asumiendo que en el biogás está presente el CO₂ en su mayoría.

Formula del gas ideal:

$$PV = nRT \quad (2.8)$$

$$n = \frac{PV}{RT} \quad (2.9)$$

Donde:

p.- Presión atmosférica =1 atm

R.- Constante de los gases ideales: $0.082 \frac{(L)(atm)}{(mol)(K)}$

V.- Volumen del biogás generado en L

T.- Temperatura ambiente 25 °C

Peso del CO₂ = $44.01 \frac{g}{mol}$

$$g \text{ de } CO_2 = \text{Peso del } CO_2 * n \quad (2.10)$$

2.7 Digestión anaerobia del bioaceite obtenido a partir de la cáscara de naranja y la naranja entera

Las Etapas 1 y 2 que corresponden a arranque y estabilización se realizaron en forma paralela a la carbonización hidrotérmica de los residuos cítricos, una vez obtenido el bioaceite necesario para iniciar la digestión anaerobia se finalizó el proceso de la CHT.

En la Etapa 3 se inició la digestión anaerobia del bioaceite, la alimentación al reactor se realizó utilizando el bioaceite producido a partir de la cáscara de naranja con los tiempos de reacción de 1, 2 y 3 h, se introdujo primero el bioaceite obtenido a 1 h, posteriormente el bioaceite obtenido a 2 h y por último el bioaceite obtenido a 3 h la

duración entre cada alimentación duro alrededor de 14 días, A partir del día 186 se introdujo el bioaceite de la naranja entera y se siguió utilizando hasta terminar la Etapa 4. el proceso de digestión anaerobia en la Etapa 3 se llevó a cabo manteniendo la Cva de 5 gDQO/L-d. y la concentración de 2 gDQO/L.

En la Etapa 4 se incrementó la Cva a 8 gDQO/L-d y una concentración de 6 gDQO/L esto es con el fin de observar el comportamiento del reactor al aumentar la carga y la biodegradabilidad del bioaceite.

En la Etapa 5 se volvió a introducir la fracción líquida de jitomate, se mantuvo los mismos parámetros en cuando a concentración y Cva. Esto se realizó a manera de comparar el desempeño del reactor al cambiar de sustrato y la respuesta en la generación de biogás en la Tabla 2.4 se observan las etapas y la duración.

Tabla 2.4 Duración de las etapas de operación en el RAH

No. de etapa.	Cva	Concentración (g DQO/L)	Número de días que operó.		Tiempo de operación (días)
			Inicio	Final	
1.- Modo Batch F.L Jitomate	-	10	1	94	94
2.- Modo continuo F.L Jitomate	5	2	95	140	45
3.- Alimentación Bioaceite	5	2	141	208	67
4.- incremento Cva Bioaceite	8	6	208	244	36
5.- Alimentación con FLJ	8	6	245	295	50

2.8 Cuantificación de biogás generado en el RAH

Se monitoreó la producción de biogás diaria mediante un sistema de desplazamiento gas-líquido. La configuración convencional consiste en conectar el

reactor a una botella invertida que contiene una solución de barrera, seguida de un cilindro graduado donde se mide el volumen de biogás.

La solución de barrera se utilizó para cuantificar el biogás total, fue una solución diluida de HCl ($\text{pH} < 3$) para reducir la solubilidad del CO_2 en el sistema de desplazamiento para que no se disuelva y así cuantificar todo el biogás (Casallas-Ojeda et al., 2021).



Figura 2.9 Captación de biogás

2.8.1 Contenido de metano

En la cuantificación del metano se utilizó una solución alcalina que funciona como barrera para el CO_2 , presente en el biogás total, esta solución alcalina adsorbe y convierte el CO_2 en carbonato de sodio (Na_2CO_3) y desplazando el volumen equivalente de CH_4 (Casallas et al., 2021).

Para la solución alcalina se han utilizado diferentes soluciones y concentraciones: NaOH al 3%, 2.5 y 3.0 M, KOH concentrado o entre 15 y 20 g/L, con un pH mayor o igual a 12, en esta experimentación se utilizó el NaOH al 3M (Casallas-Ojeda et al., 2021).

Medición del volumen

Se hace pasar el biogás por una solución de NaOH con el fin de eliminar el CO_2 posterior a ello, se registra la cantidad de metano de forma volumétrica.

Estandarización del volumen de biogás medido

Se estandariza el volumen del biogás medido, el volumen de gas estándar se calcula a partir del volumen medido (V_{meas}) corrigiendo el vapor de agua, la temperatura y la presión.

$$V_{std} = V_{meas} * \left(\frac{p_{meas} - p_{H_2O}}{101.325 \text{ kPa}} * \frac{(273.15K)}{T_{meas} + 273.15} \right) \quad (2.12)$$

Donde:

V_{std} .- Biogás estandarizado

V_{meas} .- Biogás medido

p_{meas} .- Presión a la que se tomo la lectura del gas (kPa) = presión atmosférica.

p_{H_2O} .- Presión parcial del vapor de agua (kPa)

T_{meas} .- Temperatura del biogás en el momento de la medición del volumen (°C)

Presión de vapor de saturación

$$P_{H_2O} = 0.61094 e^{\frac{17.625 * T_{meas}}{243.04 + T_{meas}}} \quad (2.13)$$

Cálculo de la producción de CH₄

En la estandarización del biogás, se asume que el biogás consiste únicamente en CH₄ y CO₂ en el momento de la producción (es decir, tal como lo produce la comunidad microbiana). Con este método, cada intervalo de medición es independiente de los demás; La producción de CH₄ para cada medición se determina a partir del volumen y la composición del biogás para ese intervalo. Las concentraciones de CH₄ y CO₂ se normalizan para que sumen 1.

$$x_{CH_4} = \frac{x_{CH_4}}{x_{CH_4} + x_{CO_2}} \quad (2.14)$$

x_{CH_4} .- es la concentración medida de CH_4 que se desplazó en el equipo, al momento de reaccionar el biogás con la solución de Hidróxido de sodio.

y x_{CO_2} .- es la concentración que reacciono con la solución de Hidróxido de sodio para formar carbonato de sodio (Na_2CO_3).

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Arranque y estabilización del Reactor Anaerobio Híbrido (RAH)

Antes de iniciar con el arranque del RAH, se realizó una inspección para determinar si el equipo presentaba fugas de líquido y de biogás, una vez verificado que todo estuviera en buenas condiciones se procedió a ingresar el inóculo y posteriormente a la alimentación del reactor.

Las dimensiones del reactor de la parte del lecho fluidizado (LF) y lecho fluidizado inverso (LFI), se muestran en la Tabla 3.1 y 3.2, estas dimensiones fueron diseñadas anteriormente por Rosas-Mendoza (2018), por lo que se respetó la configuración y el diseño.

Tabla 3.1 Dimensiones del Lecho Fluidizado (LF)

Dimensión	Unidad	Valor	%
Longitud	cm	23	-
Diámetro	cm	7.62	-
Volumen Total	L	1.05	100
Volumen útil	L	0.26	24.76
Volumen ocupado	L	0.79	75.24

En las Figuras 3.1 y 3.2 se muestra el LF, antes y después del arranque del reactor, el volumen total es de 1.05 L del cual un 75.24 % es ocupado por anillos de material polimérico, que sirven como medio de soporte bacteriano, en la Figura 3.1 se pueden observar dichos anillos a diferencia de la Figura 3.2 en donde se observa un color negro homogéneo, con el paso de los días en la alimentación del reactor se va generando biomasa esto como consecuencia del crecimiento microbiano por lo que toma el color oscuro.



Figura 3.1 LF antes del arranque



Figura 3.2 LF después del arranque

Tabla 3.2 Dimensiones del LFI

Dimensión	Unidad	Valor	%
Longitud	cm	80	-
Diámetro	cm	8.89	-
Volumen total	L	4.96	100
Longitud del lecho	cm	24	-
Volumen de líquido	L	2.5	50
Volumen del Lecho	L	1.5	30
Espacio de biogás	L	0.96	20

La longitud del RAH tiene 80 cm, de acuerdo con los datos de la Tabla 3.2, que representa el 100 %, este LFI se divide en 3 principales porcentajes, espacio para el biogás que representa el 20 %, el 50 % representa el volumen útil o volumen del líquido y el 30 % corresponde al soporte colonizado (volumen del lecho). En la Figura 3.3 se puede observar que al inicio del arranque las paredes del cilindro se encontraban limpias, a medida que avanza el proceso de digestión anaerobia se genera biomasa y estas se incrustan en las paredes, esto se puede observar en la Figura 3.4.



Figura 3.3 LFI al inicio del arranque



Figura 3.4 LFI después del arranque

3.1.1 Caracterización del inoculo

Antes de iniciar con el arranque del RAH se realizó la caracterización del soporte colonizado en este caso se utilizó como soporte el Extendsphere™, los resultados se muestran en la Tabla 3.3. el LFI se dividió en tres zonas (superior, medio e inferior), para poder determinar la MVA, que se encontraba dentro del reactor, se tomó como referencia la cantidad de 0.202 gBiomasa/gSoporte obtenido por Buffière *et al.* (2000). Obteniendo como resultado los siguientes porcentajes de colonización, 29.31 % superior, 25.31 % medio y 30.95 % inferior. Además, tomando en cuenta el volumen del soporte colonizado (1.5 L) para el RAH y la relación gBiomasa/gSoporte, la cantidad de biomasa promedio al inicio fue de 15.56 gSV/L.

Tabla 3.3 Caracterización del soporte colonizado antes del arranque del RAH

Sección del LFI	Soporte (g)	Biomasa (g)	Biomasa/Soporte (g/g)	MVA (g/L)	Colonización (%)
Superior	0.806	0.048	0.0592	15.15	29.31
Medio	0.898	0.046	0.0511	13.96	25.31
Inferior	1.076	0.067	0.0625	17.56	30.95

Al transcurrir los días de operación el soporte colonizado mostro un cambio de color, pasando de un color blanco a gris oscuro, esto es debió a la generación de biomasa alrededor del soporte.



Figura 3.5 Muestreo de biomasa en el RAH

3.1.2 Caracterización del residuo cítrico

Se realizo la recolección de los residuos cítricos (cáscara de naranja y naranja entera) en el mercado “Emiliano Zapata” de la ciudad de Orizaba, Veracruz, los análisis realizados se describieron en el capítulo 2. En la Tabla 3.4 de muestran los resultados obtenidos de la caracterización de los diferentes residuos cítricos.

Tabla 3.4 Caracterización del residuo cítrico

Parámetro	Presente investigación		(Arias-Guevara 2021)	(López-puga <i>et al</i> , 2022)
	Cáscara de naranja	naranja entera		
pH	4.06	3.48	-	4.09 ± 0.01
ST (%)	20.29 ± 1.81	12.29 ± 2.40	11 – 12	19.83 ± 1.12
SV (%)	95.34 ± 0.58	94.73 ± 0.59	87 – 91	94.90 ± 0.10
Cenizas (%)	4.65 ± 0.58	5.26 ± 0.59	-	5.09 ± 0.10
Humedad (%)	79.60 ± 1.77	87.70 ± 2.40	87 – 88	80.16 ± 1.12

Uno de los factores importantes para que se lleve a cabo la carbonización hidrotérmica (CHT) es el contenido de humedad presente en los residuos, en la caracterización de la cáscara de naranja y la naranja entera se pueden observar valores de la humedad por arriba del 50 % lo que lo hace factible para ser sometido

al proceso termoquímico, estos valores son similares a los reportados por Arias-Guevara, (2021) y López-puga *et al* (2022). Además, Sharma *et al.* (2017) reporto un contenido de humedad del 75.3 ± 10.2 % para la cáscara de naranja y 85.7 ± 0.0 % para la naranja entera observando una cercanía con los datos.

Además, se tienen porcentajes altos de materia orgánica (% SV) tanto para la cáscara de naranja (95.34 ± 0.58 %) como para la naranja entera (94.73 ± 0.59 %), esto resulta favorable ya que alrededor del 20-50 % de los compuestos orgánicos se transfieren al bioaceite en el proceso de la CHT, favoreciendo la viabilidad de su uso posterior. Los valores de pH reportados en esta investigación son de carácter ácido debido al origen del residuo, comparado con lo reportado por López-puga *et al* (2022) donde obtuvo valores alrededor de 4.09 ± 0.01 y por Zema *et al.* (2018) donde obtuvo 3.9-4.3 para la cascara de naranja y para naranja entera obtuvo valores alrededor de 3.0-3.1.

3.1.3 Caracterización de la fracción líquida de jitomate (FLJ)

El sustrato empleado para alimentar al RAH en el arranque fue la fracción líquida de jitomate (FLJ), los residuos de jitomate también fueron recolectados del mercado “Emiliano Zapata”, en su caracterización se midió el pH, sólidos volátiles (SV), sólidos totales (ST), demanda química de oxígeno total y soluble (DQO_T y DQO_S). En la Tabla 3.5 se muestra los datos obtenidos además se comparan con datos obtenidos de otros trabajos de investigación utilizando la fracción líquida de residuos sólidos orgánicos.

Tabla 3.5 Caracterización del sustrato y comparación con investigaciones previas

Parámetro	Presente	Juárez-García	Hernandez-
	investigación	<i>et al.</i> 2022	Palagot (2023)
	FLJ	FLRSO bruto	RSO
pH	4.56	5 ± 0.2	4.61 ± 0.02
ST (g/L)	30.84 ± 3.41	10.6 ± 0.73	25.58 ± 0.16
SV (g/L)	25.233 ± 3.74	9.48 ± 0.69	21.97 ± 0.15
DQO _T (g/L)	56.10 ± 8.66	39.57 ± 0.98	36.35
DQO _S (g/L)	48.95 ± 8.67	35.48 ± 0.49	34.35

En la caracterización de la FLJ el valor del pH se encuentra similar a los valores reportados por Alvarado-Lassman *et al.* (2016) quienes obtuvieron en promedio 4.55. la determinación de los sólidos volátiles demostró como resultado el 81.56 % de la materia orgánica (SV) del total de los ST. Este resultado se compara con lo obtenido por Cariño-Vásquez (2023), donde obtuvo alrededor del 78 % del total de ST pertenece a materia orgánica (SV). Además, los valores de ST y SV obtenidos en la FLJ se encuentran muy cercanos a lo reportado por Hernandez- Palagot (2023).

La DQO soluble representa el 87.25 % de la DQO total se compara con lo reportado por Juárez-García *et al.* 2022 donde obtuvo para la DQO soluble alrededor del 90 %, del total de la DQO, estos valores se asemejan ya que tanto la FLJ como FLRSO son residuos brutos o no tratados, por lo que el contenido de materia orgánica es mayor.



Figura 3.6 Fracción líquida de jitomate

3.2 Carbonización hidrotérmica de los residuos de naranja

3.2.1 CHT de la cáscara de naranja

Se realizó la carbonización hidrotérmica (CHT) de los residuos cítricos, primero se comenzó con la CHT de la cáscara de naranja y posteriormente se utilizó la naranja entera. La cáscara de naranja que se utilizó para la CHT se recolectó del mercado “Emiliano Zapata” ubicado en la ciudad de Orizaba Veracruz. En la Figura 3.7 se observa el tipo de residuo que se recolectó las condiciones de operación fueron tres

tiempos de reacción (1, 2 y 3 h) a temperatura de 180 °C y se utilizó una relación de residuo/agua 1:1.



Figura 3.7 Cáscara de naranja

En la Tabla 3.6 se observa un cambio en la producción de hidrochar y bioaceite en los diferentes tiempos de reacción. Pauline y Joseph (2020) mencionan que el tiempo de reacción influye en la cantidad y composición del producto carbonizado aunado a ello para tiempos de residencia más largos generalmente aumenta la gravedad de la reacción y por lo tanto el carbón sólido aumenta con el tiempo. Un efecto contrario puede ocurrir si se aumenta la temperatura de reacción, Pauline y Joseph (2020) mencionan que la temperatura controla las reacciones de degradación iónica de radicales y la velocidad de las reacciones que se producen durante el proceso la CHT.

Tabla 3.6 Balance de masa de la CHT de cáscara de naranja

Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Residuo: Agua (g:g)	Hidrochar húmedo (g)	Bioaceite (g)	Biogás (g)	Total (g)
1	180	350/350	90	602	4.32	696.32
2			96	596	5.76	697.76
3			102	586	6.03	694.03

Erdoğan *et al.* (2015) mencionan que los rendimientos de hidrochar disminuyen a medida que la temperatura aumenta. Sin embargo, esta investigación se enfoca en

obtener una mayor cantidad de bioaceite por lo que al manejar la temperatura de 180 °C favoreció la hidrólisis completa de la hemicelulosa presente en la cascara de naranja. Además, al utilizar estos parámetros de operación la producción de biogás fue baja y la pérdida de los productos con respecto al producto inicial no supero el 1 %.

En la Figura 3.8 se puede observar la distribución de los productos obtenidos a partir de la CHT de la cáscara de naranja, con los diferentes tiempos de reacción, a medida que aumento el tiempo de reacción se favoreció la formación de hidrochar, lo que llevó a una disminución en la producción de bioaceite y un aumento de la generación de gas. Se puede observar en la distribución de fases un mayor porcentaje de bioaceite al utilizar una temperatura de 180 °C y tiempo de reacción de 1 h.

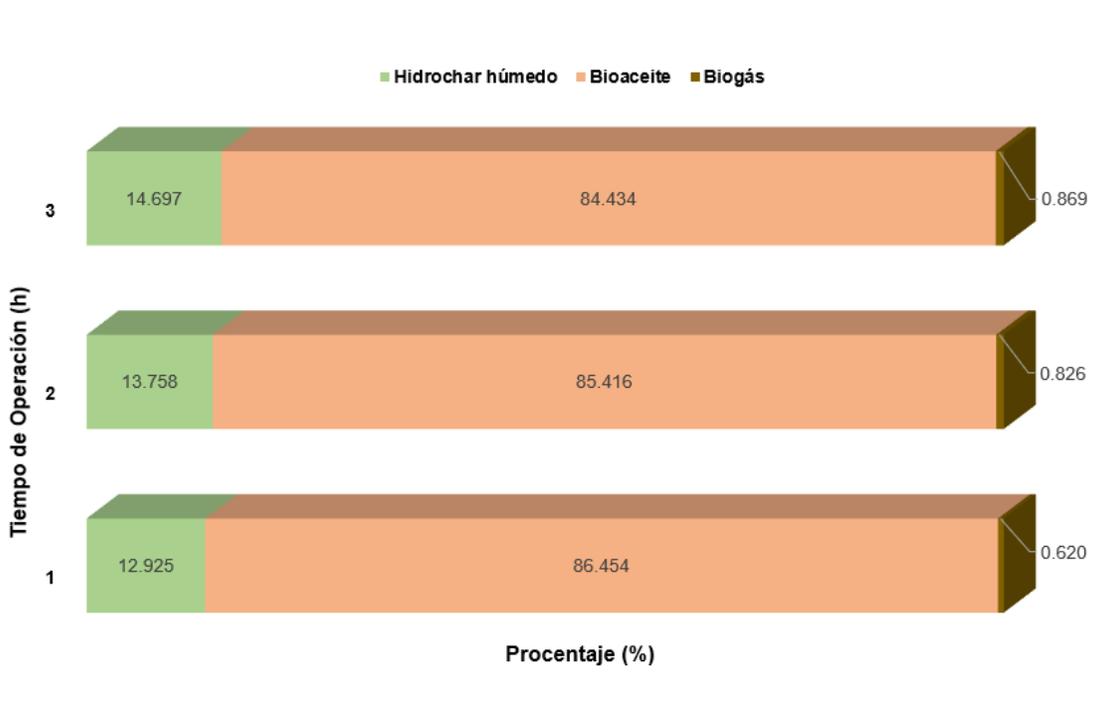


Figura 3.8 Distribución de fases durante la CHT de cáscara de naranja

En comparación con Arias-Guevara (2021) en este presente trabajo se obtuvo una mayor cantidad de bioaceite, puesto que ella solo obtuvo una producción máxima de 454 g utilizando cascara de naranja con una temperatura de 180°C y un tiempo

de 3 h, Castillo-Vargas (2023) obtuvo 409 g de bioaceite en la CHT de RSU utilizando una temperatura de 180° C y 3 h.

3.2.2 CHT de la naranja entera

De acuerdo con los datos obtenidos en la Tabla 3.6, se observó que al utilizar el tiempo de reacción a 1 h y la temperatura a 180 °C se obtenía una mayor cantidad de bioaceite, por lo que se decidió realizar la CHT de la naranja entera utilizando ese parámetro con la misma relación 1:1.



Figura 3.9 Naranja entera

Los resultados de la CHT de la naranja entera se muestran en la Tabla 3.7, se observa un incremento en la producción del bioaceite (622.41 g) producción mayor que la que se obtuvo con la cascara de naranja, esto es lógico debido a que la naranja contenía jugo lo que hizo que incrementara la generación de bioaceite. De manera contraria la producción de hidrochar disminuyó en comparación con la CHT de la cascara de naranja, además se observa una disminución en la generación de biogás, y la pérdida de los productos aumento alrededor de 1.86 % esto se puede atribuir a la forma en que se realizó la sustracción de la mezcla hidrochar- bioaceite en el reactor y la filtración de los mismo, ya que el hidrochar de la naranja contenía partículas muy pequeñas.

Tabla 3.7 Balance de masa de la CHT de la naranja entera

Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Residuo:	Hidrochar	Bioaceite (g)	Biogás (g)	Total (g)
		Agua (g:g)	húmedo (g)			
1	180	350:350	60.602	622.41	3.94	686.96

Sin embargo, Aragón-Briceño *et al.* (2020) reportó pérdidas de entre 1.4-3.5 % por lo que el valor obtenido en esta investigación no se encuentra muy alejado. La fracción sólida tanto de la cascara de naranja como la naranja entera se redujo de entre 17-25 % después de la CHT, esto se le atribuye a la formación de hidrochar y a la solubilización de una parte del residuo original en la fase líquida durante la CHT, que incluye tanto material inorgánico como orgánico soluble.

3.2.3 Caracterización del hidrochar obtenido a partir de la cascara de naranja y naranja entera

Se realizó la caracterización de los hidrochares obtenidos a partir de la cáscara de naranja y naranja entera, antes de esto se realizó la separación sólido líquido por medio de filtración, se tomó una muestra para realizar los análisis al hidrochar húmedo y posteriormente se sometió a secado a una temperatura de 37 °C durante 24 h en un cuarto de temperatura controlado, se realizó la caracterización al hidrochar seco determinando ST, SV, cenizas y humedad.

Tabla 3.8 Caracterización hidrochar húmedo

Parámetro	Cascara de naranja			naranja entera
	1 h	2 h	3 h	1 h
ST (g/L)	295.714±1.16	293.541±1.41	292.678±1.68	284.356±4.07
SV (g/L)	290.677±1.35	287.961±1.05	287.103±1.43	274.88±0.42
Cenizas (%)	1.70±1.35	1.89±1.05	1.90±1.43	3.32±0.42
Humedad (%)	70.428±1.16	70.732±1.41	70.732±1.68	71.56±4.07

Como se observa en la Tabla 3.8 en la determinación de ST se obtuvo una menor cantidad al transcurrir el tiempo de reacción sin embargo no genera una diferencia significativa al utilizar los diferentes tiempos de reacción en la CHT de la cáscara de naranja, además, en los tres tiempos de reacción se obtuvo un 98 % de SV. De acuerdo con Tsarpali *et al.* (2022) donde realizaron la CHT de biomasa procedente de algas observaron que el tiempo de reacción (1-3 h) no tienen un impacto significativo en el rendimiento del hidrochar sin embargo al utilizar diferentes temperaturas y relación residuo/agua, si obtuvieron cambios notorios.

Se observó un contenido menor de ST en el hidrochar de la naranja entera en comparación a lo obtenido por la cascara de naranja, por consiguiente, el contenido de SV fue alrededor del 96 %, esto resultó ser interesante debido a que se obtuvo 3.32 ± 0.42 % de cenizas, indicando el contenido de minerales presentes en la fruta. Tovar-Arce (2017) reportó el 3.29 % de cenizas, encontrando similitud en lo reportado en esta investigación.

Arias-Guevara (2021) realizó la CHT de residuo cítrico manteniendo parámetros de operación similar al de la presente investigación, donde obtuvo valores de ST (%) de 16.61 ± 0.41 , 11.35 ± 0.63 y 9.84 ± 0.19 para tiempos de reacción de 1, 2 y 3 h respectivamente, estos valores se encuentran por debajo de lo obtenido en esta investigación.



Figura 3.10 Hidrochar húmedo

Tabla 3.9 Caracterización hidrochar seco

Parámetro	Cáscara de naranja			naranja entera
	1 h	2 h	3 h	1 h
ST (g/L)	859.79±1.16	932.33±1.41	961.29±1.68	958.53±1.28
SV (g/L)	844.37±1.35	914.352±1.05	943.39±1.43	932.45±0.34
Cenizas (%)	1.79±1.35	1.92±1.05	1.86±1.43	2.71±0.34
Humedad (%)	6.13±1.16	6.76±1.41	3.87±1.68	4.14±1.28

Una vez que se llevó a cabo el secado del hidrochar durante 24 h se procedió a realizar los análisis correspondientes, como era de esperarse el contenido de ST aumento debido a que solo era hidrochar seco, para el hidrochar de la cáscara de naranja se obtuvo alrededor del 98 % de SV, manteniéndose igual al análisis del hidrochar húmedo, de la misma manera el contenido de cenizas no vario, Wilk *et al.* (2021) mencionan que durante la degradación de la biomasa bajo carbonización hidrotérmica, los elementos inorgánicos se liberan y se disuelven en el agua de proceso, por lo tanto, se encuentra un menor contenido de cenizas en el hidrochar que en la biomasa original.

Los datos obtenidos en la caracterización del hidrochar seco de la naranja entera se encuentran similares a los obtenidos para la cáscara de naranja, a excepción del porcentaje de cenizas.



Figura 3.11 Hidrochar seco

3.2.4 Caracterización del bioaceite obtenido a partir de la CHT de la cáscara de naranja y naranja entera

Al término del proceso de carbonización hidrotérmica y la separación sólido-líquido de las diferentes experimentaciones, se realizó la caracterización del bioaceite, se determinó el volumen obtenido, peso y se realizaron las determinaciones de ST, SV, pH y cenizas. El bioaceite obtenido tanto de la cáscara de naranja como de la naranja entera no se mezcló, se almacenaron en recipientes herméticamente sellados para su posterior uso.



Figura 3.12 Bioaceite obtenido a partir de la CHT de residuo cítrico

En la figura 3.12 se observa el color característico del bioaceite, este color café oscuro se encontró tanto en el bioaceite de la cáscara de naranja como en el de la naranja entera, sin embargo el bioaceite de la cascara de naranja cambio su coloración a un color negro, esto ocurrió en un tiempo estimado de 15 a 20 días de almacenamiento, Langone y Basso (2020) mencionan que el color se puede utilizar como un parámetro para evaluar la pureza del bioaceite ya que, puede asociarse con la disolución y descomposición de la materia orgánica durante la CHT, esto también depende del tipo de residuo que se utiliza en el proceso de CHT.



Figura 3.13 Cambio de color en el bioaceite de cáscara de naranja

Al notar el cambio de coloración se decidió no almacenar por mucho tiempo bioaceite obtenido a partir de la naranja entera por lo que las experimentaciones se realizaron de acuerdo con el requerimiento en la alimentación del reactor anaerobio.

Tabla 3.10 Caracterización bioaceite obtenido de las diferentes carbonizaciones

Parámetro	Bioaceite/cáscara de naranja			Bioaceite/naranja entera
	1 h	2 h	3 h	1 h
ST (g/L)	24.144±0.15	23.95±0.05	25.09±0.20	22.17±0.17
SV (g/L)	18.90±0.56	18.77±1.01	19.95±1.36	18.38±4.55
Cenizas (%)	21.70±4.90	21.64±4.21	20.48±3.87	17.06±4.55
DQO_T (g/L)	57.28±4.34	56.07±4.13	60.09±3.38	59.52±5.25
DQO_S (g/L)	51±4.95	46.74±3.81	55.38±4.53	55.05±2.89
pH	3.59	3.45	3.43	3.54

En la Tabla 3.10 se compara la caracterización de los diferentes bioaceites obtenidos a diferentes tiempos de reacción para la cáscara de naranja y el bioaceite obtenido por la naranja entera, encontrando que no hay una diferencia significativa en el contenido de ST, Aragón-Briceño *et al.* (2020) mencionan que en el proceso de la CHT la biomasa se solubiliza en la etapa de hidrólisis demostrando un efecto significativo de la carga sólida en la solubilización de compuestos orgánicos, lo que conlleva que a altas cargas solidas la concentración de ST y SV puede ser mayor sin embargo en esta investigación se utilizó una relación 1:1 lo que explica el contenido bajo de ST.

En la determinación de la demanda química de oxígeno total y soluble (DQO_T y DQO_S) se observó un incremento al utilizar tiempos de reacción más largos, debido a la solubilización de compuestos orgánicos a partir de la etapa de hidrólisis, liberando compuestos orgánicos como ácido acético, ácido láctico, ácido fórmico, alquenos, fenoles, entre otros. Por lo tanto, esto se refleja en la creciente cantidad de DQO, Erdogan *et al.* (2015) menciona que al obtener valores de DQO altos se demuestra la presencia de componentes inorgánicos en el bioaceite esto se vería

reflejado en la capacidad de los microorganismos anaerobios para degradar este tipo de sustrato.

Al utilizar el residuo cítrico como materia prima para la CHT con valores de pH de entre 4.06 y 3.48 favorece un pH ácido en el bioaceite, además el pH ácido está relacionado con la presencia de AGV, aminoácidos y nitrógeno amoniacal que se generan durante el tratamiento hidrotérmico específicamente en la etapa hidrolítica se generan los compuestos ácidos ya mencionados lo que da como resultado valores de pH bajos.

3.3 Operación del Reactor Anaerobio Híbrido (RAH)

La operación del reactor se llevó a cabo en cinco etapas, en la primera etapa se inició el arranque en forma Batch, posteriormente en la etapa dos se cambió la configuración del reactor para realizar la operación en forma continua, en la etapa uno y dos se alimentó con la FLJ, una vez que se alcanzó la estabilidad, se inició la etapa tres cambiando de sustrato, se comenzó a alimentar con el bioaceite de la cáscara de naranja, posteriormente se ingresó el bioaceite de la naranja entera en esta etapa se evaluó la biodegradabilidad de los bioaceites, monitoreando la remoción de DQO, en la etapa cuatro se incrementó la CVA en el reactor, solo utilizando el bioaceite de la naranja entera, y por último en la etapa cinco se regresó a la alimentación con la FLJ evaluando el desempeño del RAH.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos en el monitoreo del RAH, se evaluó el parámetro de Sustrato/Biomasa de cada etapa y se realizaron las determinaciones de pH, DQO_T , DQO_s , ST, SV, así como también la producción de biogás y rendimiento de metano monitoreados durante el tiempo de operación.

3.3.1 Relación Sustrato/Biomasa (S_o/X_o)

Para evaluar la carga orgánica y la eficiencia del proceso anaerobio en el reactor se estimó la relación sustrato-biomasa al inicio de cada etapa con la Ecuación 2.4, en la Tabla 3.11 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 3.11 Monitoreo de la relación sustrato/biomasa

Etapa	Biomasa/ Soporte (g/mL)	Xo (g Biomasa)	DQO _E (g/L)	Q (L)	So (g/L)	So/Xo
1	0.0326	50.8186	9.45	1.6	15.12	0.2975
2	0.03021	49.2072	2.55	6.5	16.575	0.3368
3	0.02957	31.3663	2.33	6.5	15.145	0.48284
4	0.0334	46.9967	6.33	3.3	20.889	0.44447

En la primera etapa, correspondiente a la operación en Batch se obtuvo una relación S_o/X_o de 0.2975, valor bajo que corresponde al arranque del reactor, se observó un incremento en la Etapa 2, esto fue cuando se cambió el modo de operación a continuo incrementado a 0.3368, esto indico un buen funcionamiento del reactor y la asimilación del sustrato en los microorganismos.

Al introducir el bioaceite en la etapa tres, se observó un incremento en la relación sustrato/biomasa, con un valor de 0.48284, indicando que existe una buena adaptación de los microorganismos a este tipo de sustrato, se puede atribuir a que se utilizó en esta etapa dos tipos de bioaceite, el obtenido de la cáscara de naranja y el de la naranja entera. Además, los parámetros de operación se mantuvieron iguales al de la etapa dos esto contribuyo a la asimilación del sustrato.

En la Etapa 4 se observó una ligera disminución en la relación sustrato/biomasa, con un valor de 0.44447, en esta etapa se cambiaron los parámetros de operación incrementado la Cva de 5 a 8 gDQO/L-d y la concentración de 2 a 6 gDQO, lo que provocó que decreciera la relación sustrato/biomasa, sin embargo, de acuerdo con Hamza *et al.* (2018) la relación sustrato/biomasa suele estar en un rango de 0.25-0.5 en reactores de tipo UASB, por lo que los valores obtenidos se encuentran dentro del parámetro, además comparando los resultados obtenidos de la Tabla 3.11 con Juárez-García,(2022), se obtuvieron valores similares en la etapa de arranque y estabilización.

3.3.1 Monitoreo del pH en el RAH

En la etapa de arranque del RAH se alimentó con la FLJ, este residuo presento un pH ácido (4.56), por ello fue necesario neutralizar el pH entre 6.8 y 7.2 utilizando una solución de NaOH 3M esto con el objetivo de estabilizar el pH al interior del reactor y lograr un pH óptimo.

De acuerdo con Obileke *et al*, (2020) las etapas de arranque y estabilización en la digestión anaerobia son las etapas más importantes y a su vez las más tardadas, esto debido a la inconsistencia del pH en el reactor que podría dar como resultado inestabilidad y acumulación de AGV que a su vez causaría fallas en el sistema y en consecuencia disminuiría la tasa de producción de metano.

En la Figura 3.14 se observa el comportamiento del pH durante el tiempo de operación, en los primeros 94 días de operación se monitoreo el pH en la entrada y salida, en esta etapa no se observó un cambio significativo manteniéndose estable. Al pasar al modo continuo en la etapa 2, se comenzó a monitorear el pH interno, el cual disminuyo por debajo de 7, sin embargo, se mantuvo dentro del rango (6.8 - 7.2) por lo que no se realizó ningún cambio hasta el día 140.

En el día 141 cuando se comenzó la alimentación con el bioaceite de la cascara de naranja se observó una disminución en el pH alcanzado el valor de 6.5, debido a que comenzó a disminuir el valor del pH se optó por cambiar el NaOH 3M por bicarbonato de sodio (NaHCO_3) gracias a sus propiedades amortiguadoras.

Rosas-Mendoza *et al*. (2017) observaron que el uso de bicarbonato de sodio ayudo a mantener valores de pH homogéneos durante el proceso de digestión anaerobia con efluentes de cítricos. Esto también sucedió en la Etapa 2 de la experimentación logrando un aumento en pH interno, manteniéndose por arriba 7 durante las etapas 3, 4 y 5. (Akunna, 2019) menciona que los valores de pH óptimos para las bacterias metanogénicas se sitúan entre 7 y 8, por lo tanto, el rango de pH de 6.5 a 7.8 es adecuado para todo el proceso.

se observó un ligero incremento del pH en el efluente a la salida del reactor, esto podría ser debido al buen funcionamiento del bicarbonato como solución amortiguadora del pH, aunado a esto se puede concluir que la formación de AGV's es baja por lo tanto el pH, puede incrementar. Si la tasa de producción de AGV es mayor que la tasa de consumo por las bacterias metanogénicas ocurriría una acumulación de AGV en el reactor que provocaría su acidificación (Ceron *et al.*, 2005).

Lohani y Havukainen (2017) mencionan que las arqueas metanogénicas pueden funcionar en un intervalo de pH de 5.5 a 8.5 con un rango de 6.5 a 8.0 por lo que un pH alto podría deberse a una metanogénesis prolífica. Los valores de pH en la salida son similares a lo reportado por Hernandez- Palagot (2023) y Cariño-Vasques (2023), donde utilizaron fracción líquida de RSC y fracción líquida de residuos sólidos orgánicos.

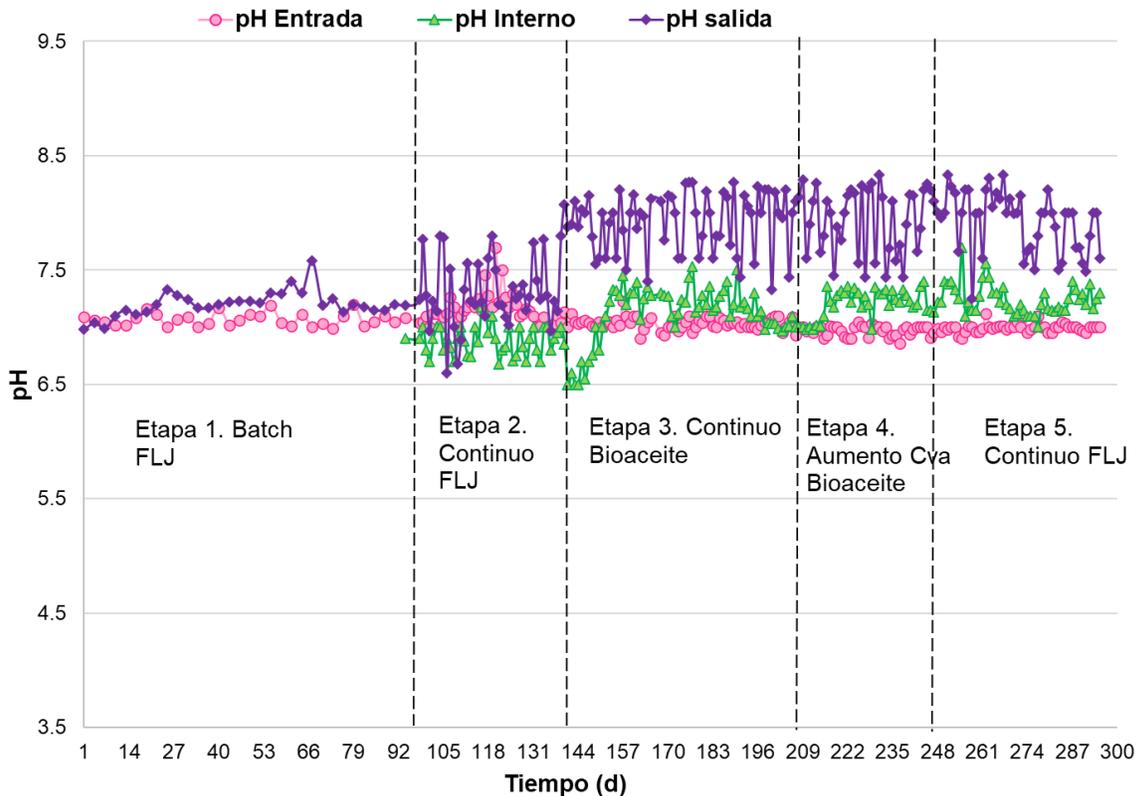


Figura 3.14 Monitoreo del pH interno, entrada y salida del RAH

3.3.2 Alcalinidad en el proceso de DA

En el proceso de la digestión anaerobia es necesario monitorear algunos factores importantes, tal es el caso del factor α de la alcalinidad este parámetro indica la estabilidad del proceso, ya que gracias a la medición oportuna de este parámetro se puede prevenir la acidificación del sistema debido a la acumulación de los AGV.

El factor α , es el cociente entre la alcalinidad debida a los AGV y la alcalinidad bicarbónica, de acuerdo con Ripley *et al.* (1986), valores superiores a 0.30 indican dificultades en el proceso, por lo que tener valores inferiores indican el buen funcionamiento.

En la Figura 3.15 se observa el cambio de la alcalinidad con respecto a la Cva, este parámetro se monitoreo a partir de la segunda etapa, cuando se inició la operación en modo continuo.

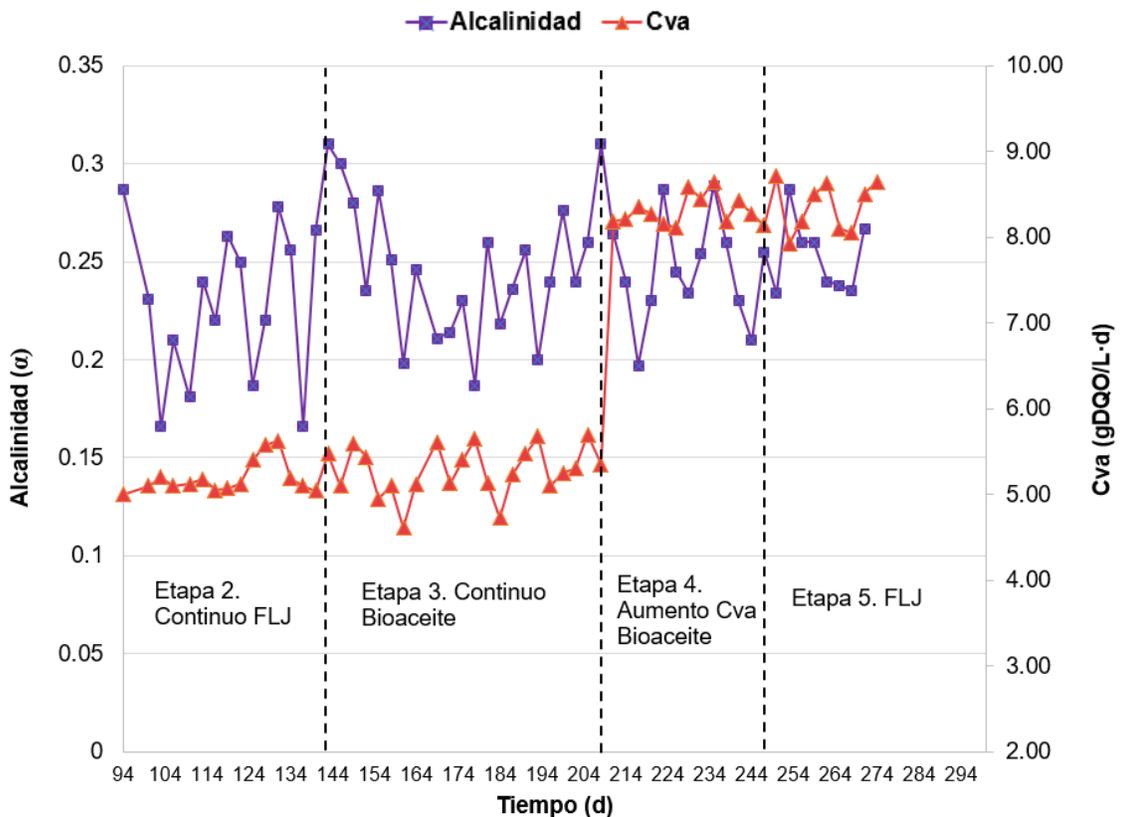


Figura 3.15 Factor de alcalinidad en las diferentes etapas

se puede observar que, en cada inicio de las diferentes etapas el factor de alcalinidad aumenta, al iniciar la Etapa 3 alrededor del día 141 cuando se ingresa el bioaceite de la cáscara de naranja, el factor de alcalinidad sufre una perturbación incrementando el valor a 0.31, esto también se ve reflejado en la disminución del pH mostrado en la Figura 3.14. sin embargo, al transcurrir los días de operación el factor de alcalinidad disminuye, posteriormente al aumentar la Cva el factor vuelve a aumentar y disminuye al transcurrir los días de operación.

3.3.3 Remoción de Demanda Química de Oxígeno en el RAH

La remoción de la DQO_T y DQO_s se realizó a lo largo de la experimentación en el RAH, en la Figura 3.16 se puede observar el comportamiento de la remoción. En la Etapa 1 y Etapa 2 se alimentó con la fracción líquida de jitomate, en la Etapa 1 se alcanzaron remociones de hasta el 98 % para la DQO_T y 96 % para la DQO_s , la razón de esto fue que el RAH ya se encontraba pre colonizado, esto dio la ventaja de que los microorganismos asimilaban el sustrato rápidamente, en la Etapa 2 se sufrió un descenso debido a que se cambió la configuración del RAH y en la puesta en marcha se tuvo un lavado de la biomasa por lo que el RAH le tomo tiempo retomar la estabilización y recobrar la biomasa perdida logrando remociones del 91 % para la DQO_T y 86 % para la DQO_s .

En la Etapa 3 se introdujo el bioaceite de la cáscara de naranja alrededor del día 141, y como se observa en la Figura 3.16 se tuvo una caída drástica en la remoción de la DQO, debido al ingreso de un nuevo sustrato, sin embargo, los microorganismos comenzaron a asimilar el sustrato logrando incrementar la remoción de la DQO a un 83 %, alrededor del día 167 la remoción comenzó a disminuir esto podría ser causado por la propia composición del bioaceite de la cascara de naranja, ya que la cascara de naranja contiene aceites esenciales como el limoneno el cual tienen la posibilidad de inhibir la actividad microbiana en el proceso de la digestión anaerobia (Ayala *et al.*, 2021). Debido a esto se suspendió el uso del bioaceite de cascara de naranja y se ingresó el bioaceite de la naranja entera, se observó un cambio notorio y se logró incrementar la remoción de la DQO hasta un 90 %.

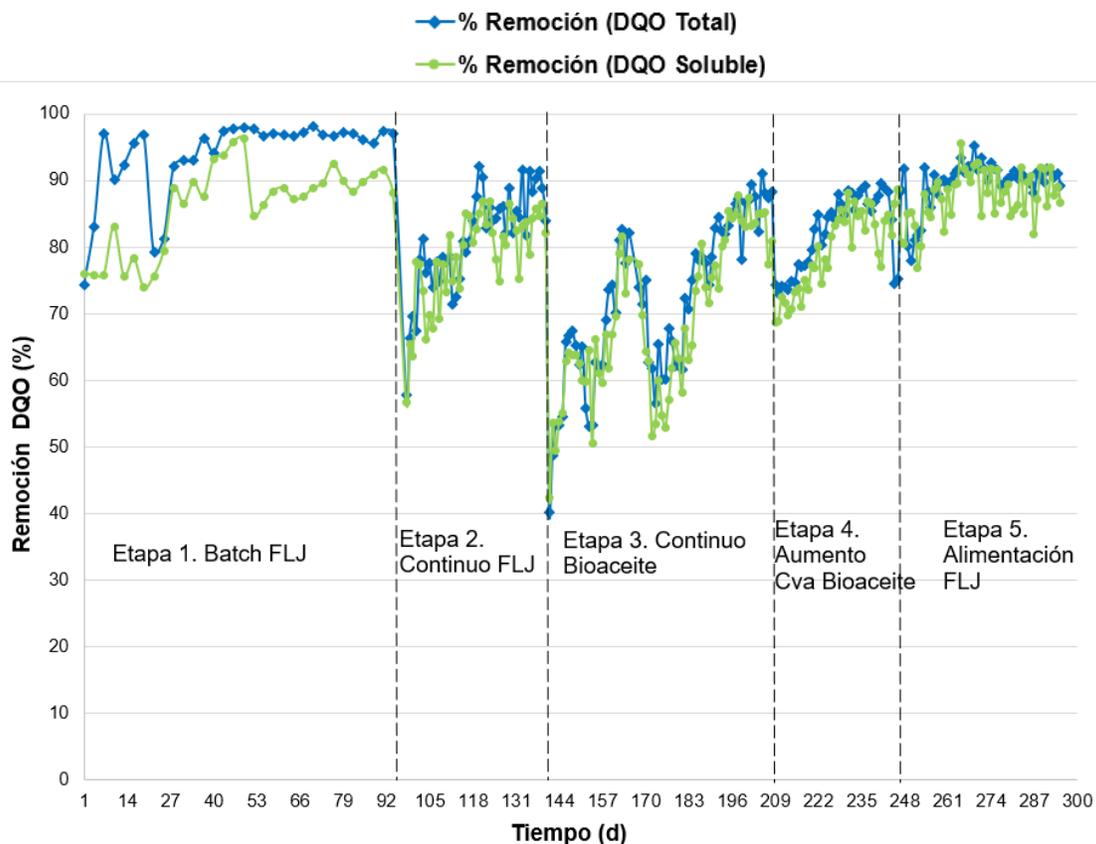


Figura 3.16 Remoción de la DQO_T Y DQO_s en el RAH

En la Etapa 4, se incrementó la Cva, y se siguió utilizando el bioaceite de la naranja entera se observó un descenso en la remoción de la DQO sin embargo este no fue tan drástico logrando la estabilización en pocos días y obteniendo remociones del 90 %, en la última Etapa 5 se volvió a ingresar la fracción líquida de jitomate, y no se observó un cambio drástico lo que indica la buena estabilización del RAH, en esta etapa se lograron remociones del 93 % similar al de la Etapa 2.

3.3.4 Remoción de Sólidos Totales y Sólidos Volátiles en RAH

En la Figura 3.17 se observa el % de la remoción de los ST y SV a lo largo de la experimentación, se puede observar que en la Etapa 1 se sigue la tendencia de remoción de la DQO, obteniendo remociones de materia orgánica por arriba del 80 %, para las siguientes etapas se presentaron oscilaciones en las remociones de ST y SV, sin embargo, si hubo remociones para la Etapa 2 se obtuvo en promedio el 66.57 % de remoción de ST y el 73.19 % de SV.

En la etapa 3. Se observó un decremento en los primeros días, esto concuerda con la baja remoción de DQO que se obtuvo al ingreso del bioaceite de cáscara de naranja, sin embargo, al introducir el bioaceite de la naranja entera la remoción de ST y SV incremento.

Con el aumento de la Cva en la En la Etapa 4 no se presentaron cambios drásticos, en esta etapa se removi6 en promedio el 70.48 % de ST y el 78.78 % de SV, por 6ltimo, en la Etapa 5 se obtuvo un decremento en la remoci6n de ST, en promedio se removi6 el 68.73 % y un incremento la remoci6n de los SV del 78.82 %. Las fluctuaciones tanto de la remoci6n de ST y SV se puede atribuir al contenido de s6lidos del bioaceite ya que es contenía muy poco s6lidos, teniendo la densidad cercana al agua, adem6s, Rosas-Mendoza (2018) menciona que los reactores anaerobios se caracterizan por ser dispositivos que presentan bajas eficiencias en la remoci6n de ST y SV, aunado a esto el dise1o del RAH en el LF se tiene la capacidad de retener s6lidos.

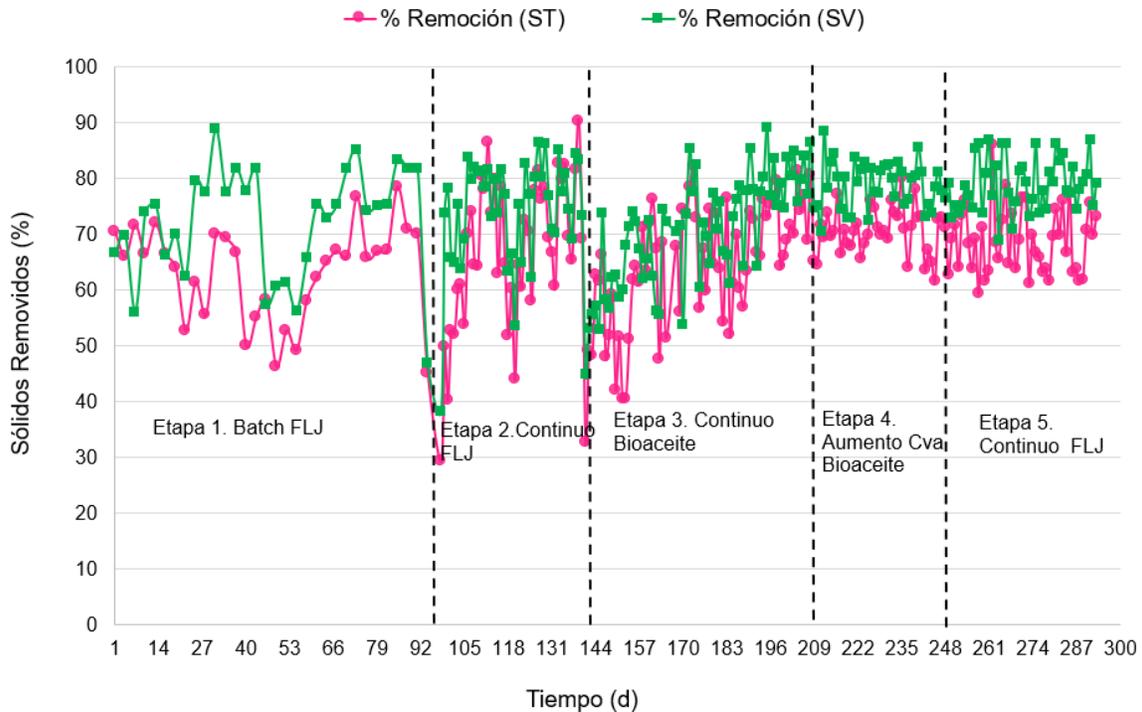


Figura 3.17 Remoci6n de ST y SV en el RAH

3.3.5 Producción de biogás y rendimiento de metano en RAH

Durante la operación del RAH se cuantificó la generación de biogás, debido a que el consumo del sustrato por parte de los microorganismos refleja el aumento de la generación de biomasa, así como a la generación de biogás. En la Figura 3.18 se presenta la generación de biogás diariamente, como ya se mencionó en el apartado 3.3.3 el RAH ya se encontraba precolonizado por lo que en la Etapa 1 la generación de biogás fue inmediata y concuerda con la remoción de la DQO, se alcanzaron valores de hasta 7 L de biogás.

En la Etapa. 2 se muestra un descenso en la generación de biogás, esto fue debido a que en el transcurso del cambio de operación se tuvieron algunos problemas en las conexiones de biogás por lo que hubo pérdidas y no se tuvo una correcta medición del biogás generado, sin embargo, se logró corregir estos problemas y a partir de la Etapa 3 se monitoreó correctamente la generación de biogás.

Se observa que en la Etapa 3. Cuando se ingresó el bioaceite de la cáscara de naranja solo se produjo alrededor de 4.5 L de biogás esto concuerda con la remoción de la DQO, en donde se tuvo un decremento, sin embargo, a partir del día 191 cuando se ingresó el bioaceite de la naranja entera incremento la remoción de DQO y a su vez la generación de biogás logrando producir alrededor de 6 L.

A medida que se incrementó la Cva de 5 a 8 gDQO/L·d en la Etapa 4 fue notorio el incremento de la generación de biogás, logrando producir alrededor de 8.5 L, en la última etapa se mantuvo la producción de biogás, y se observó un incremento, esto fue debido al ingreso de la fracción líquida de jitomate y a su mayor afinidad y consumo por los microorganismos, obteniendo valores de la generación de biogás de 9 L diarios.

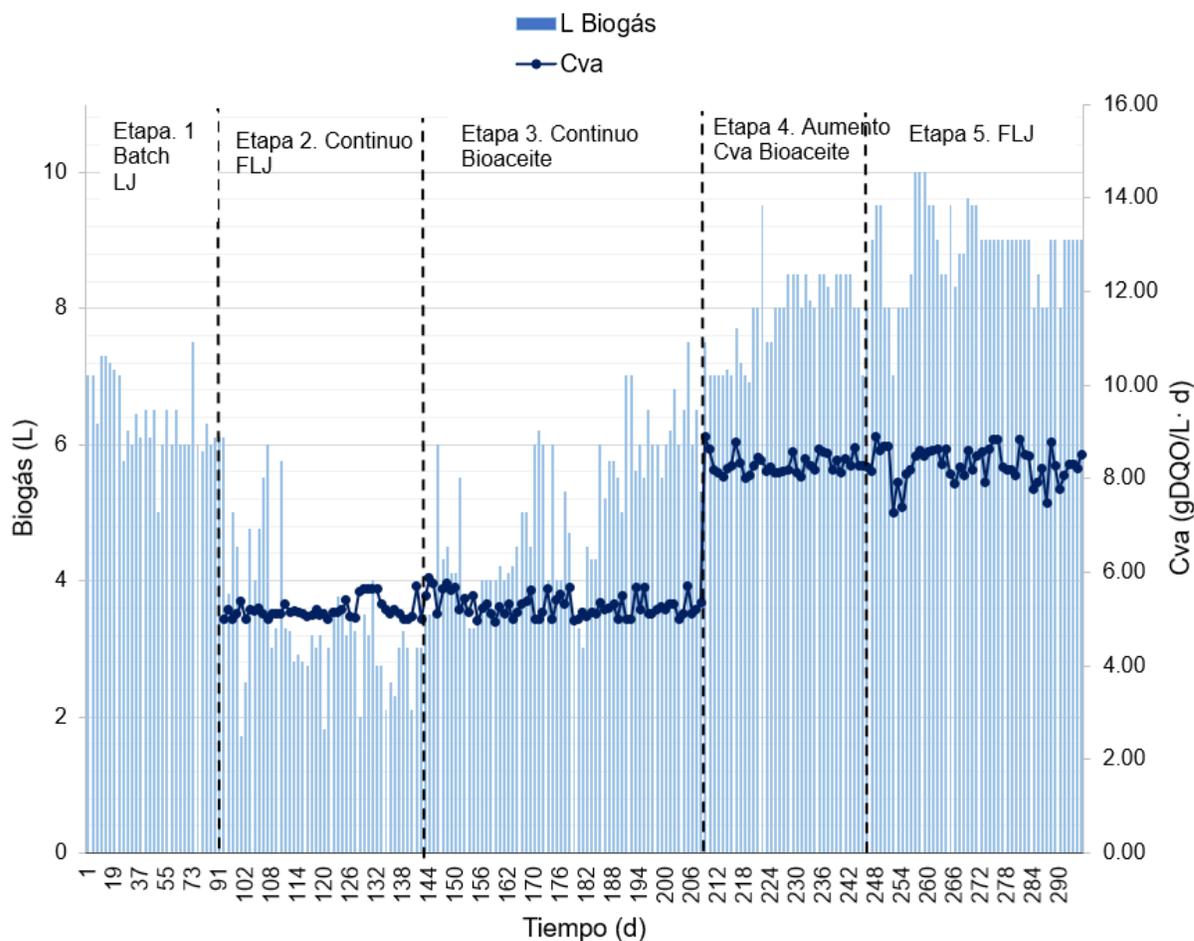


Figura 3.18 Producción de biogás por etapas en el RAH

En la Figura 3.19 se observa el rendimiento de metano en comparación con la generación de biogás, el rendimiento de metano se comenzó a determinar a partir de la Etapa 3, en el cambio del bioaceite de la cáscara de naranja y se introdujo el bioaceite de la naranja entera.

En la Etapa 3, cuando se alimentó con el bioaceite de la cáscara de naranja se tuvo una producción de biogás alrededor de 4.5 L con un rendimiento de metano de 0.28 LCH₄/gDQOrem, al introducir el bioaceite de la naranja entera la producción de biogás aumenta alrededor de 6 L y con ello el rendimiento de metano de 0.30 a 0.34 LCH₄/gDQOrem.

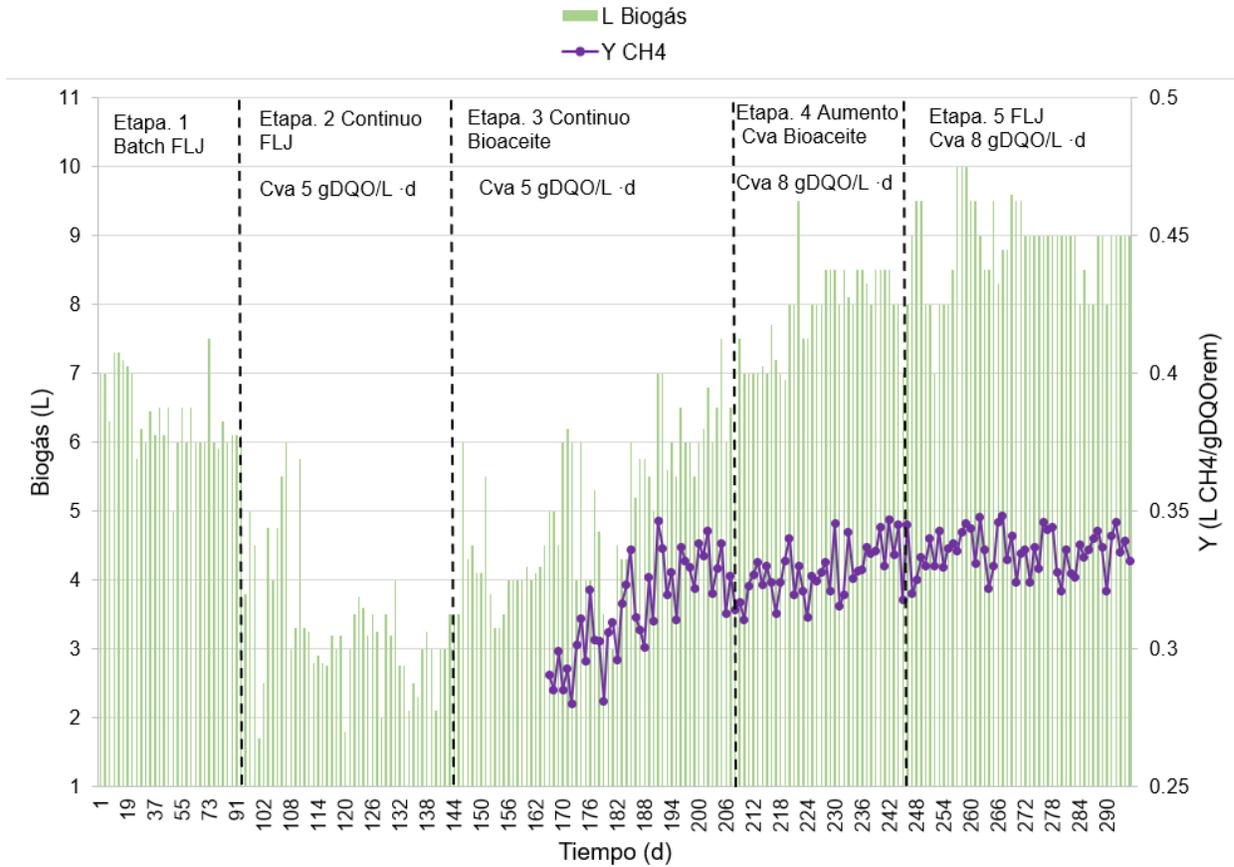


Figura 3.19 Generación de biogás y rendimiento de metano en el RAH

En la etapa 4, se obtuvo un incremento en la generación de biogás alrededor de 8.5 L y el rendimiento de metano osciló entre 0.33 a 0.345 LCH₄/gDQOrem. En la última etapa la generación de biogás incrementa nuevamente obteniendo alrededor de 9 L de biogás, se mantuvo el rendimiento de metano similar a la Etapa 4.

CONCLUSIONES

Se acondiciono y se inició el arranque de un Reactor Anaerobio Híbrido (RAH) en condiciones de temperatura mesófila, como medio de soporte se utilizó Extensosphere™ para la adhesión de la biopelícula en el LFI, la cantidad de biomasa promedio al inicio fue de 15.56 gSV/L, se utilizó la fracción líquida de jitomate como sustrato, este residuo se caracterizó por presentar alrededor de 30.84 ± 3.41 g/L de ST y 25.233 ± 3.74 g/L de SV que representa alrededor del 81.8 % de la materia susceptible a la degradación lo que es beneficioso para los microorganismos, se obtuvo una DQO_T de 56.10 ± 8.66 g/L. la operación del RAH se realizó en 5 etapas, La Etapa 1 se alimentó de forma batch ingresando 10 gDQO/L cada 3 días y en la Etapa 2 se cambió la forma de alimentar a modo continuo utilizando una Cva de 5 gDQO/L·d que se alimentaron diariamente.

De manera paralela se realizó el proceso de la CHT para la cáscara de naranja utilizando tres tiempos de operación (1, 2 y 3 h), con una temperatura de 180 °C y una relación residuo/agua (1:1), con el fin de obtener una mayor cantidad de bioaceite el cual era el objeto de estudio. Posteriormente se realizó la CHT de la cáscara de naranja entera con un tiempo de operación de 1 h, temperatura 180 °C y relación residuo/agua (1:1) ya que con estos parámetros se obtuvo una mayor cantidad de bioaceite. En la caracterización del bioaceite de la cáscara de naranja, para los tres tiempos de reacción se obtuvo alrededor del 2.5 % de ST y el 79 % de SV además se obtuvo valores de DQO_T de (57.28 ± 4.34 , 56.07 ± 4.13 y 60.09 ± 3.38 g/L) demostrando que el bioaceite contiene una gran concentración de materia orgánica que puede ser aprovechada en el proceso de digestión anaerobia. De la misma forma en la caracterización del bioaceite de la naranja entera se obtuvo para los ST el valor del 2.2 % y 78 % de SV además se obtuvo un valor de 59.52 ± 5.25 g/L de DQO_T , los dos tipos de bioaceite presentaron un pH de carácter ácido esto debido al origen del residuo y al proceso de CHT obteniendo valores de entre 3.43-3.59.

Una vez que se logró el arranque y la estabilización (Etapa 1 y Etapa 2) en el RAH, logrando remociones del 98 % para la DQO_T y 96 % para la DQO_S en la Etapa 1, y

en la Etapa 2 se alcanzaron remociones del 91 % para la DQO_T y 86 % para la DQO_S , se procedió con el ingreso del bioaceite (Etapa 3) de la cáscara de naranja manteniendo la Cva de la Etapa 2, se observó un decremento en la remoción de la DQO_T cayendo hasta valores del 55 %, esto pudo ser causado por la propia composición del bioaceite de la cáscara de naranja, ya que contiene aceites esenciales como el limoneno el cual tienen la posibilidad de inhibir la actividad microbiana, por tal motivo se cambió el bioaceite de la cascara de naranja y se utilizó el bioaceite de la naranja entera, se observó una mejoría en la remoción, logrando obtener el 90 % de remoción de la DQO_T y el 87 % de la DQO_S , así como el incremento en la producción de biogás.

En la Etapa 4 se incrementó la Cva de 5 gDQO/L-d a 8 gDQO/L-d, en esta etapa se siguió utilizando el bioaceite de la naranja entera, en los primeros días se presentó un decremento en la remoción de la DQO, sin embargo, esto se recuperó en cuanto los microorganismos se adaptaron a las nuevas condiciones logrando remover alrededor del 90 % de la DQO_T , por último en la Etapa 5 se cambió de sustrato ingresando nuevamente la FLJ, en esta etapa no se observó un cambio drástico lo que indica la buena estabilización del RAH, se lograron remociones del 93 % en la DQO_T . En el monitoreo de la producción de biogás se observó una mayor producción de biogás utilizando el bioaceite de la naranja entera pasando de 4.5 a 6 L, al aumentar la Cva también incremento la producción de biogás, produciendo alrededor de 8.5 L, en la Etapa 5 al utilizar la FLJ se observó una diferencia en la producción de biogás incrementando alrededor de un 1 L en las mismas condiciones de operación, en cuanto al rendimiento de metano se observó un rendimiento de 0.28 $LCH_4/gDQO_{rem}$ al utilizar el bioaceite de la cáscara de naranja, el valor del rendimiento de metano incremento al utilizar el bioaceite de la naranja entera, oscilando entre 0.30 a 0.34 $LCH_4/gDQO_{rem}$. Al aumentar la Cva en la Etapa 4 el rendimiento de metano se encontró en un rango de 0.33 a 0.345 $LCH_4/gDQO_{rem}$, en la Etapa 5 se mantuvo el rendimiento de metano similar a la Etapa 4.

RECOMENDACIONES

Con relación al bioaceite se recomienda ampliar la caracterización sugiriendo realizar ácido grasos volátiles, contenido de Nitrógeno y análisis elemental ya que esto puede ampliar el conocimiento y la interpretación del comportamiento del bioaceite dentro del RAH.

Se recomienda combinar la cascara de naranja con otro tipo de residuo que aporte los nutrientes necesarios para obtener un bioaceite que se pueda digerir fácilmente ya que el bioaceite obtenido solo de la cáscara de naranja no fue fácilmente asimilado por los microorganismos.

De acuerdo con lo observado con el incremento de la Cva, se recomienda trabajar con cargas orgánicas mayores para evaluar el comportamiento de los microorganismos y la eficiencia del RAH.

Se recomienda realizar la caracterización de las comunidades microbianas presentes en el RAH, ya que el bioaceite es un sustrato relativamente nuevo en la digestión anaerobia y podría aportar información valiosa además de corroborar que el rendimiento del RAH no decae.

Se recomienda utilizar un equipo de cromatografía de gases para evaluar el rendimiento de metano ya que los métodos volumétricos como las trapas de hidróxido de sodio presentan limitaciones y no son cien por ciento confiables.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

Adams, K. J., Stuart, B. J., y Kumar, S. 2021. Investigation of anaerobic digestion of the aqueous phase from hydrothermal carbonization of mixed municipal solid waste. *Biomass*, 1(1), 61-73. <https://doi.org/10.3390/biomass1010005>

Ahmad, I., Abdullah, N., Chelliapan, S., Yuzir, A., Koji, I., Al-Dailami, A., y Arumugham, T. 2021. Effectiveness of anaerobic technologies in the treatment of landfill leachate. En *IntechOpen eBooks*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.94741>

Ahmed, M., Andreottola, G., Elagroudy, S., Negm, M., y Fiori, L. 2021. Coupling hydrothermal carbonization and anaerobic digestion for sewage digestate management: Influence of hydrothermal treatment time on dewaterability and bio-methane production. *Journal of Environmental Management*, 281, 111910. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111910>

Akunna, J. C. 2019. Anaerobic Wastewater Treatment and Biogas Plants. Taylor & Francis Group. First edition.

Alvarado-Lassman, A., Méndez-Contreras, J. M., Martínez-Sibaja, A., Rosas-Mendoza, E. S., y Vallejo-Cantú, N. A. 2016. Biogas production from the mechanically pretreated, liquid fraction of sorted organic municipal solid wastes. *Environmental Technology*, 38(11), 1342-1350. <https://doi.org/10.1080/09593330.2016.1227877>

Alvarado-Lassman, A., Rustrián, E., García-Alvarado, M., Rodríguez-Jiménez, G., y Houbroun, E. 2008. Brewery wastewater treatment using anaerobic inverse fluidized bed reactors. *Bioresource Technology*, 99(8), 3009-3015. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.06.022>

Anukam, A., Mohammadi, A., Naqvi, M., y Granström, K. 2019. A review of the Chemistry of Anaerobic Digestion: Methods of Accelerating and Optimizing Process Efficiency. *Processes*, 7(8), 504. <https://doi.org/10.3390/pr7080504>

APHA. 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th ed. American Public Health Association. Washington DC.

Aragón-Briceño, C., Grasham, O., Ross, A., Dupont, V., y Camargo-Valero, M. 2020. Hydrothermal carbonization of sewage digestate at wastewater treatment works: Influence of solid loading on characteristics of hydrochar, process water and plant energetics. *Renewable Energy*, 157, 959-973. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.05.021>

Arias, G.K. 2021. Obtención y aplicación de hidrochar de residuos cítricos y residuos sólidos orgánicos urbanos como pretratamiento para mejorar el potencial de metanización en la digestión anaerobia. Tesis de Maestría. Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Orizaba. México.

Ayala, J. R., Montero, G., Coronado, M. A., García, C., Curiel, M., De León, J. A. R., Sagaste, C. A., y Montes, D. G. 2021. Characterization of orange peel waste and valorization to obtain reducing sugars. *Molecules*, 26(5), 1348. <https://doi.org/10.3390/molecules26051348>

Brown, A., Hammerton, J. M., Camargo-Valero, M. A., y Ross, A. B. 2022. Integration of hydrothermal carbonisation and anaerobic digestion for the energy valorisation of grass. *Energies*, 15(10), 3495. <https://doi.org/10.3390/en15103495>

Casallas-Ojeda, M., Meneses-Bejarano, S., Urueña-Argote, R., Marmolejo-Rebellón, L. F., y Torres-Lozada, P. 2021. Techniques for Quantifying Methane Production Potential in the Anaerobic Digestion Process. *Waste And Biomass Valorization*, 13(5), 2493-2510. <https://doi.org/10.1007/s12649-021-01636-2>

Castillo-Vargas, M. F., Rosas Mendoza, E. S., Alvarado Lassman, A., y Vallejo Cantú. 2023. Producción de Bioenergéticos a partir de Residuos Sólidos Urbanos Orgánicos Complejos. Congreso Internacional de Investigación Academia Journals ISSN 978-1-939982-84-1.

Cariño, V.L.A.2023. Estudio de poblaciones microbianas en la remoción de carbono y nitrógeno en un reactor anaerobio de biopelícula para producir biogás. Tesis de Maestría. Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Orizaba. México.

Cerón, A. A. C., Vidal, A. P., y Lozada, P. T. 2005. Importancia del PH y la alcalinidad en el tratamiento anaerobio de las aguas residuales del proceso de extracción de almidón de yuca. *Scientia Et Technica*, 1(27), 243-248. <https://doi.org/10.22517/23447214.6955>

Deng, L., Liu, Y., y Wang, W. 2020. Biogas technology. Biogas Technol.

Erdoğan, E., Atila, B., Mumme, J., Reza, M. T., Toptas, A., Elibol, M., y Yanık, J. 2015. Characterization of products from hydrothermal carbonization of orange pomace including anaerobic digestibility of process liquor. *Bioresource Technology*, 196, 35-42. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.06.115>

Gerardi, M. H. (2003). The microbiology of anaerobic digesters. Wiley-Interscience.

Hamza, R. A., Sheng, Z., Iorhemen, O. T., Zaghloul, M. S., y Tay, J. H. 2018. Impact of food-to-microorganisms ratio on the stability of aerobic granular sludge treating high-strength organic wastewater. *Water Research*, 147, 287-298. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.09.061>

Heidari, M., Norouzi, O., MacDermid-Watts, K., Acharya, B., Zhang, Y., y Dutta, A. 2020. Product evaluation of hydrothermal carbonization of biomass: semi-continuous vs. batch feeding. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 12(1), 15-25. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00932-6>

Hernandez, P.L.I. 2023. Obtención de un inóculo anaerobio especializado en el consumo de sustratos complejos y producción de biogás. Tesis de Maestría. Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Orizaba. México.

Ipiales, R., De La Rubia, M., Diaz, E., Mohedano, A., y Rodríguez, J. J. 2021. Integration of Hydrothermal Carbonization and Anaerobic Digestion for Energy Recovery of Biomass Waste: An Overview. *Energy & Fuels*, 35(21), 17032-17050. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01681>

Juárez-García, I. A., Snell-Castro, R., Méndez-Contreras, J. M., Vallejo-Cantú, N. A., Alavarado-Lassman, A., y Rosas-Mendoza, E. S. 2022. Performance of an anaerobic biofilm reactor through the application of different operational conditions. *Renewable Energy Biomass & Sustainability*, 4(1), 14-22. <https://doi.org/10.56845/rebs.v4i1.71>

Khan, T. A., Saud, A. S. H., Madusari, S., Hasbi, A. R. M., Park, J. W., y Kim, S. 2019. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for carbon rich Material Preparation: A review. *Biomass & Bioenergy*, 130, 105384. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105384>

Khan, U. M., Sameen, A., Aadil, R. M., Shahid, M., Sezen, S., Zarrabi, A., Ozdemir, B., Sevindik, M., Kaplan, D. N., Selamoglu, Z., Ydyrys, A., Anitha, T., Kumar, M., Sharifi-Rad, J., y Butnariu, M. 2021. Citrus Genus and Its Waste Utilization: A Review on Health-Promoting Activities and Industrial Application. *Hindawi*, 2021, 1-17. <https://doi.org/10.1155/2021/2488804>

Lagos, L. C., Zaleta, N. E. V., García, F. E., Valencia, L. P. U., y Suet, P. E. M. 2023. Principales cítricos cultivados en Veracruz, México. *Revista biológico-agropecuaria Tuxpan*, 10(2), 212-218. <https://doi.org/10.47808/revistabioagro.v10i2.445>

Langone, M., y Basso, D. 2020. Process Waters from Hydrothermal Carbonization of Sludge: Characteristics and Possible Valorization Pathways. *International Journal of Environmental Research and Public Health/International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(18), 6618. <https://doi.org/10.3390/ijerph17186618>

LEI, Q. 2018. Microwave hydrothermal carbonization of orange. Master's thesis. Faculty of Agriculture and Environmental Sciences McGill University. Sainte-Anne-de-Bellevue, Quebec. Canadá.

Lohani, S. P., y Havukainen, J. 2017. Anaerobic digestion: Factors affecting anaerobic digestion process. En *Energy, environment, and sustainability* (pp. 343-359). https://doi.org/10.1007/978-981-10-7413-4_18

López-Puga, A., Reyes-Contreras, J. M., Vallejo-Cantú., Alvarado-Lassman, A., y Rosas-Mendoza, E. S. (2022). Utilización de residuos de naranja y limón como una fuente potencial de biocombustible sólido. Coloquio de Investigación Multidisciplinaria CIM. ISSN: 2007 8102.

Obileke, K., Nwokolo, N., Makaka, G., Mukumba, P., y Onyeaka, H. 2020. Anaerobic digestion: Technology for biogas production as a source of Renewable energy—A review. *Energy & Environment*, 32(2), 191-225. <https://doi.org/10.1177/0958305x20923117>

Pauline, A. L., y Joseph, K. 2020. Hydrothermal carbonization of organic wastes to carbonaceous solid fuel – a review of mechanisms and process parameters. *Fuel*, 279, 118472. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118472>

Picone, A., Volpe, M., Giustra, M. G., Di Bella, G., y Messineo, A. 2021. Hydrothermal carbonization of lemon peel waste: Preliminary results on the effects of temperature during process water recirculation. *Applied system innovation*, 4(1), 19. <https://doi.org/10.3390/asi4010019>

Ripley, L., Boyle, W. y Converse, J. 1986. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. *Journal Water Pollution Control Federation*. 58(5):406-411

Rocamora, I., Wagland, S., Villa, R., Simpson, E. W., Fernández, O., y Fernández, Y. B. 2020. Dry Anaerobic digestion of organic waste: A review of operational

parameters and their impact on process performance. *Bioresource Technology*, 299, 122681. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122681>

Rosas-Mendoza, E. S., Alvarado-Vallejo, A., Vallejo-Cantú, N. A., Velasco-Santos, C., & Alvarado-Lassman, A. 2024. Valorization of the complex organic waste in municipal solid wastes through the combination of hydrothermal carbonization and anaerobic digestion. *Renewable Energy*, 231, 120916. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2024.120916>

Rosas-Mendoza, E. S., Alvarado-Vallejo, A., Vallejo-Cantú, N. A., Snell-Castro, R., Martínez-Hernández, S., y Alvarado-Lassman, A. 2021. Batch and Semi-Continuous anaerobic digestion of industrial solid citrus waste to produce bioenergy. *Processes*, 9(4), 648. <https://doi.org/10.3390/pr9040648>

Rosas-Mendoza, E. S., Méndez-Contreras, J. M., Martínez-Sibaja, A., Vallejo-Cantú, N. A., y Alvarado-Lassman, A. 2018. “Anaerobic digestion of citrus industry effluents using an Anaerobic Hybrid Reactor”. *Clean Technol Environ Policy* 20(7):1387–97.

Russo, C., Maugeri, A., Lombardo, G. E., Musumeci, L., Barreca, D., Rapisarda, A., Cirmi, S., y Navarra, M. 2021. The second life of citrus fruit waste: a valuable source of bioactive compounds. *Molecules*, 26(19), 5991. <https://doi.org/10.3390/molecules26195991>

Saqib, N. U., Sharma, H. B., Baroutian, S., Dubey, B. K., y Sarmah, A. K. 2019. Valorisation of food waste via hydrothermal carbonisation and techno-economic feasibility assessment. *Science of The Total Environment*, 690, 261-276. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.484>

Shaba, M. I. 2022. Development of sustainable bioenergy system by integrating hydrothermal carbonization and anaerobic digestion processes. PhD thesis.

Hokkaido University Graduate School of Agriculture Frontiers in Production Science. Sapporo, Japan.

Sharma, H. B., Sarmah, A. K., y Dubey, B. K. 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 & Sustainable Energy Reviews*, 123, 109761. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109761>

Sharma, K., Mahato, N., Cho, M. H., y Lee, Y. R. 2017. Converting citrus wastes into value-added products: Economic and environmentally friendly approaches. *Nutrition*, 34, 29-46. <https://doi.org/10.1016/j.nut.2016.09.006>

SIAP.2023. Panorama agroalimentario. http://nube.siap.gob.mx/panorama_siap/Pag/2023/panorama-Agroalimentario-2023. (consultada en octubre, 2023).

Suri, S., Singh, A., y Nema, P. K. 2022. Current Applications of Citrus Fruit Processing Waste: A scientific outlook. *Applied food research*, 2(1), 100050. <https://doi.org/10.1016/j.afres.2022.100050>

Tchobanoglous, G., y Crites, R. 2000. Tratamiento de aguas residuales en pequeñas poblaciones. McGraw-Hill Interamerican. Colombia.

Tobar, A.A.K.2017. Valorización integral de cáscara de naranja mediante extracción de pectina y elaboración de carbón activado. Tesis de Maestría. Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C. México.

Tsarpali, M., Kuhn, J. N., y Philippidis, G. P. 2022. Hydrothermal Carbonization of Residual Algal Biomass for Production of Hydrochar as a Biobased Metal Adsorbent. *Sustainability*, 14(1), 455. <https://doi.org/10.3390/su14010455>

Usman, M., Chen, H., Chen, K., Ren, S., Clark, J. H., Fan, J., Luo, G., y Zhang, S. 2019. Characterization and utilization of aqueous products from hydrothermal conversion of biomass for bio-oil and hydro-char production: a review. *Green Chemistry*, 21(7), 1553-1572. <https://doi.org/10.1039/c8gc03957g>

Usman, M., Ren, S., Ji, M., O-Thong, S., Qian, Y., Luo, G., y Zhang, S. 2020. Characterization and biogas production potentials of aqueous phase produced from hydrothermal carbonization of biomass – major components and their binary mixtures. *Chemical Engineering Journal*, 388, 124201. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124201>

Villamil, J., Mohedano, A., Rodríguez, J. J., y De la Rubia, M. 2017. Valorization of the liquid fraction from hydrothermal carbonization of sewage sludge by anaerobic digestion. *Journal Of Chemical Technology and Biotechnology*, 93(2), 450-456. <https://doi.org/10.1002/jctb.5375>

Wilk, M., Śliz, M., y Gajek, M. 2021. The effects of hydrothermal carbonization operating parameters on high value hydrochar derived from beet pulp. *Renewable Energy*, 177, 216-228. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.05.112>

Zema, D. A., Calabrò, P. S., Fòlino, A., Tamburino, V., Zappia, G., y Zimbone, S. M. 2018. Valorization of citrus processing waste: A review. *Waste Management*, 80, 252-273. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.09.024>