

Valorización de residuos agroindustriales mediante carbonización hidrotermal asistida por microondas.

Sania Rosa Pinto Altamiranda

Instituto Tecnológico Metropolitano

Facultad de Ciencias Exactas y Aplicadas, Departamento de ciencias ambientales y de la
construcción.

Medellín, Colombia

2022

Valorización de residuos agroindustriales mediante carbonización hidrotérmica asistida por microondas.

Sania Rosa Pinto Altamiranda

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Desarrollo Sostenible

Director:

PhD. Carlos Javier Barrera Causil

Codirectora:

PhD. María Eugenia González Quijón

Línea de Investigación:

Estadística bayesiana y computacional

Grupo de Investigación:

Grupo de Investigación Didáctica y Modelamiento en Ciencias Exactas y Aplicadas – Davinci

Instituto Tecnológico Metropolitano

Facultad de Ciencias Exactas y Aplicadas

Medellín, Colombia

2022

A mi madre y padre. Gracias.

Agradecimientos

En primera instancia agradezco a Dios y a mí misma por demostrarme que soy capaz de lograr todo lo que me proponga.

Extiendo este agradecimiento a mi familia, amigos y al Instituto Tecnológico Metropolitano (ITM) en particular a su programa de jóvenes talento del ITM; así mismo al personal de laboratorios del ITM, al docente Omar Gutiérrez Flórez, al ingeniero Luis Romero- Hermoso Osorio, y sobre todo un agradecimiento muy especial a mi director Carlos Javier Barrera Causil del ITM y a mi codirectora María Eugenia González Quijón de la Universidad de la Frontera, mil gracias por aceptar dirigirme en este proyecto, por brindarme su tiempo, paciencia y colaboración.

INFORMACIÓN BÁSICA			
Título de la propuesta	Valorización de residuos agroindustriales mediante carbonización hidrotermal asistida por microondas		
Enfoque de investigación	Cuantitativo		x
	Cualitativo		
	Mixto		
Tipo de investigación	Descriptivo		Correlacional
	Comparativo	x	
Palabras clave	<i>Residuos agroindustriales, biomasa, carbonización hidrotermal, microondas.</i>		
INFORMACIÓN INSTITUCIONAL			
Programa académico	Maestría en Desarrollo Sostenible		
Facultad	Ciencias exactas		
Tipo de Maestría	Profundización		Investigación x
Línea de investigación	Materiales y Tecnologías de la construcción MYTEC		
	Desarrollo de Nuevos Materiales		
	Desarrollo Sostenible y Química Ambiental		
	Gestión Ambiental y Salud Ocupacional (GA&SO)		
	Enseñanza de las ciencias		
	Ciencias aplicadas y computacionales		
	Didáctica, medios y ambientes de enseñanza para el aprendizaje de las ciencias		
	Estadística Bayesiana y Computacional		x
	Modelamiento y simulación en ciencias		
	Planificación y el ordenamiento sostenible del territorio		

	Innovación e implementación de tecnologías más limpias		
	Biomateriales, ecodiseño y construcción sostenible.		
	Conservación y restauración de los ecosistemas mediante la valoración económica de sus servicios ambientales		
	Prevención y corrección de factores medio ambientales que afecten la salud humana		
	Apropiación social del conocimiento orientada hacia el desarrollo sostenible		
Duración (en meses)	5 meses		
PARTICIPANTES PROYECTO (ESTUDIANTE Y TUTORES)			
Nombre	Rol	Entidad	Grupo y línea de investigación
Sania Pinto	Estudiante	ITM	Estadística Bayesiana y Computacional.
			Desarrollo Sostenible y Química Ambiental
			Grupo de Investigación Didáctica y Modelamiento en Ciencias Exactas y Aplicadas - Davinci
Carlos Barrera	Director	ITM	Estadística Bayesiana y Computacional
			Grupo de Investigación Didáctica y Modelamiento en Ciencias Exactas y Aplicadas - Davinci

María Eugenia González	Codirectora	Universidad de la Frontera – Chile.	Centro de manejo de residuos y bioenergía
ENTIDADES PARTICIPANTES			
Nacional	Instituto Tecnológico Metropolitano		
Internacional	Universidad de la Frontera – Chile		
INFORMACIÓN PRESUPUESTAL			
FUENTE	EFFECTIVO	ESPECIE	
Instituto Tecnológico Metropolitano (Colombia) y Universidad de La Frontera (Chile)	\$ 29.904.875,0	\$ 16.389.110	
TOTAL	\$ 29.904.875,0	\$ 16.389.110	

Resumen

La industria agrícola es de gran importancia debido a su aporte a la seguridad alimentaria, generación de empleo y al crecimiento económico. Sin embargo, los subproductos de sus procesos generan un impacto relevante en el medio, debido a los restos de alimentos que son desaprovechados, y emiten gases de efecto invernadero a la atmósfera. Por ello es indispensable el uso de tecnologías limpias que realicen un aprovechamiento de los residuos agroindustriales, convirtiendo a este sector económico en uno sostenible a largo plazo. Tecnologías de conversión termoquímicas son muy utilizadas para estos fines, y existen dentro de esta categoría, métodos de transformación más novedosos, que están tomando cada vez más auge a nivel mundial, como es el caso de la carbonización hidrotermal asistida por microondas, la cual es una metodología sostenible que se caracteriza por consumir agua procedente del mismo residuo, y con una generación mínima o nula de gases de efecto invernadero, obteniendo un producto (hidrocarbón) rico en carbono, que de acuerdo a sus propiedades físico-químicas puede ser utilizado en numerosas aplicaciones.

En este trabajo, se evidencia el potencial aprovechamiento de residuos agroindustriales mediante carbonización hidrotermal, estudiando en particular el comportamiento de residuos de bagazo de arándanos, comparándolos con residuos de bagazo de manzana y como estos pueden presentar un potencial energético. La tesis en su capítulo 2 proporciona un marco de referencia de conceptos clave a lo largo del escrito, y presenta una revisión bibliográfica exhaustiva junto con un metaanálisis de distintas biomásas, permitiendo con ello identificar la influencia de los factores en el rendimiento y contenido de carbono del hidrocarbón, posteriormente el capítulo 3 presenta las hipótesis y predicciones, seguido del capítulo 4 que contiene los objetivos de la tesis, en el capítulo 5 se observa la metodología de trabajo y el capítulo 6 muestra la serie de resultados que dan respuesta a los objetivos, entre estos resultados se destaca que gracias al análisis estadístico realizado al conjunto de datos, se encontró un modelo que puede ser replicado en

otros tipos de biomasa o residuos agroindustriales, además se realizó una comparación entre los rendimientos y contenidos de carbono de las biomásas de bagazo de arándanos y manzana, finalizando con la obtención del punto máximo u óptimo en el cual se obtiene el hidrocarbón con mayor contenido de carbono. Las características del hidrocarbón permiten considerarlo con un potencial como absorbente y en general los beneficios de este fueron analizados desde las perspectivas ambiental, económica y social, por último, en el capítulo 7 se concluye la relevancia de esta tesis y la influencia de la temperatura en el contenido de carbono del hidrocarbón.

Palabras clave: Residuos agroindustriales, biomasa, carbonización hidrotermal, microondas, biocombustibles.

Abstract

The agricultural industry is of great importance due to its contribution to food security, job creation, and economic growth. However, the by-products of its processes generate a relevant impact on the environment, due to the remains of food that are wasted, and that emit greenhouse gases into the atmosphere. For this reason, the use of clean technologies that make use of agro-industrial waste is essential, turning an economic sector into one that is sustainable in the long term. Thermal conversion technologies are widely used for these purposes, and within this category, there are more innovative transformation methods that are gaining more and more popularity in the world, such as microwave-assisted hydrothermal carbonization, which is a sustainable methodology characterized by consuming water from the same waste, and without generating atmospheric emissions of carbon dioxide, generating a product (hydrochar) rich in carbon.

In this work, the potential for using agro-industrial waste through hydrothermal carbonization is evidenced, studying in particular the behavior of blueberry bagasse waste, comparing it with apple bagasse waste and how they present great energy potential. The thesis in its chapter 2 provides a reference framework of key concepts throughout the writing, and presents an exhaustive bibliographic review together with a meta-analysis of different biomasses, thus allowing to identify the influence of factors on yield and carbon content. of the hydrochar, later chapter 3 presents the hypotheses and predictions, followed by chapter 4 which contains the objectives of the thesis, in chapter 5 the work methodology is observed and chapter 6 shows the series of results that respond to the objectives , Among these results, it stands out that thanks to the statistical analysis carried out on the data set, a model was found that can be replicated in other types of biomass or agro-industrial waste, in addition a comparison was made between the yields and carbon contents of the biomass of blueberry and apple bagasse, ending with obtaining the maximum or

optimum point in which the hydrochar with a higher carbon content. The characteristics of hydrochar allow considering it with a potential as absorbent and in general the benefits of this were analyzed from the environmental, economic and social perspectives, finally, in chapter 7 the relevance of this thesis and the influence of temperature in the carbon content of the hydrochar.

Keywords: Agro-industrial waste, biomass, hydrothermal carbonization, microwaves, biofuels.

Graphical Abstract



Figura 1. Graphical Abstract

Contenido

1. Descripción del proyecto	27
1.1 Planteamiento del Problema	27
1.2 Justificación	32
2. Marco de referencia	39
2.1 Estado del Arte o Antecedentes	39
2.1.1 Introducción	40
2.1.2 Metodología	44
2.1.3 Carbonización Hidrotermal (HTC)	45
2.1.4 Carbonización Hidrotermal Asistida por Microondas (MAHTC)	53
2.1.5 Resultados y discusión	60
2.1.6 Conclusiones	66
3. Hipótesis y/o Predicciones	68
3.1 Hipótesis	68
3.2 Predicciones	68
4. Objetivos	69
4.1 Objetivo General	69
4.2 Objetivos Específicos	69
5. Metodología	70
5.1 Enfoque y tipo de investigación	70
5.2 Población o grupo focal de estudio	70
5.3 Lugar de estudio	70
5.4 Métodos	72
5.4.1 Estimación de parámetros que influyen en la respuesta	72
5.4.2 Estudio de las características fisicoquímicas de los residuos a partir de carbonización hidrotermal asistida por microondas	73
5.4.3 Comparación de las respuestas entre las materias primas (residuos de bagazo de arándanos y bagazo de manzana)	76
5.4.4 Determinación de potenciales aplicaciones desde un enfoque de sostenibilidad.	
77	
6. Resultados y Análisis	79
6.1 Caracterización de las materias primas	79
6.1.1 Análisis elemental	79
6.1.2 Análisis proximal	80
6.2 Comparación estadística del rendimiento y el contenido de carbono de las materias primas	83
6.2.1 Análisis de varianza para bagazo de arándanos.	85
6.2.2 Análisis de varianza para bagazo de manzana	92
6.2.3 Comparación de las respuestas entre las biomásas	97
6.2.4 Optimización de la respuesta contenido de carbono.	99

6.3	Caracterización de aplicaciones de productos.....	107
6.3.1	Caracterización del hidrocarbón óptimo.....	107
6.3.2	Potenciales aplicaciones.....	108
7.	Conclusiones.....	115
8.	Recomendaciones.....	119
9.	Propiedad Intelectual	120
10.	Impactos	122
10.1	Ambientales	122
10.2	Sociales	122
10.3	Económicos.....	123
11.	Consideraciones Éticas o Bioéticas (si aplica).....	124
12.	Conflicto de Intereses	125
13.	Referencia Bibliográfica	126

Lista de figuras

	<i>Pág.</i>
Figura 1. <i>Graphical Abstract</i>	XIII
Figura 2. <i>Manzanas (Malus doméstica)</i>	33
Figura 3. <i>Arándanos (Vaccinium myrtillus)</i>	35
Figura 4. <i>Comparación entre el sistema de calentamiento convencional y microondas.</i> ..	54
Figura 5. <i>Efecto del tiempo sobre la respuesta rendimiento.</i>	64
Figura 6. <i>Efecto de los factores sobre la respuesta contenido de carbono.</i>	66
Figura 7. <i>Campo Experimental Maquehue (-38.8350878 -72.7009757,581m)</i>	71
Figura 8. <i>Fundo Loncovaca (-38.7371254,-72.6597393,582m)</i>	71
Figura 9. <i>Metodología</i>	72
Figura 10. <i>Interacción triple entre humedad, temperatura y potencia para la respuesta rendimiento de bagazo de arándanos.</i>	87
Figura 11. <i>Interacción entre humedad, temperatura y potencia para la respuesta contenido de carbono de bagazo de arándanos.</i>	90
Figura 12. <i>Diagrama de violín para comparar el rendimiento promedio entre las dos biomosas.</i>	98
Figura 13. <i>Diagrama de Violín para comparar el contenido de carbono promedio entre las dos biomosas.</i>	99
Figura 14. <i>Diagrama de superficie de respuesta y contornos de temperatura (°C) y tiempo (minutos), con humedad 80%. Bagazo de arándanos.</i>	101
Figura 15. <i>Diagrama de superficie de respuesta y contornos de humedad (%) y tiempo (minutos), a temperatura 180°C. Bagazo de arándanos.</i>	102

Figura 16. Diagrama de superficie de respuesta y contornos de temperatura (°C) y humedad (%) con tiempo 60 minutos. Bagazo de arándanos.....	103
Figura 17. Diagrama de superficie de respuesta y contornos de temperatura (°C) y tiempo (minutos), con humedad 80%. Bagazo de manzana.....	104
Figura 18. Diagrama de superficie de respuesta y contornos de humedad (%) y tiempo (minutos), a temperatura 180°C. Bagazo de manzana.	105
Figura 19. Diagrama de superficie de respuesta y contornos de temperatura (°C) y humedad (%) con tiempo 60 minutos. Bagazo de manzana.	106
Figura 20. Muestra de hidrocarbón de bagazo de arándanos sometida a microscopia electrónica de barrido. Se observan poros en la superficie del material carbonoso.	108
Figura 21. Muestra de hidrocarbón de bagazo de manzana sometida a microscopia electrónica de barrido modalidad STEM. Se observa la presencia de estructuras de tamaño nanométrico.	108

Lista de tablas

	<i>Pág.</i>
Tabla 1. <i>Condiciones operaciones y aplicaciones de materias primas sometidas a HTC convencional.....</i>	52
Tabla 2. <i>Condiciones operaciones y aplicaciones de materias primas sometidas a MAHTC</i>	58
Tabla 3. <i>Resumen estadístico del modelo 1 para la respuesta rendimiento.....</i>	62
Tabla 4. <i>Resumen estadístico del modelo 2 para la respuesta rendimiento.....</i>	63
Tabla 5. <i>Resumen estadístico del modelo para la respuesta contenido de carbono.</i>	65
Tabla 6. <i>Matriz experimental para la carbonización hidrotermal asistida por microondas de bagazo de manzana</i>	75
Tabla 7. <i>Matriz experimental para la carbonización hidrotermal asistida por microondas de bagazo de arándanos.</i>	75
Tabla 8. <i>Análisis elemental de bagazo de arándanos (%m/m).....</i>	79
Tabla 9. <i>Análisis elemental de bagazo de manzana (%m/m).....</i>	79
Tabla 10. <i>Análisis proximal de bagazo de arándanos (%m/m).....</i>	80
Tabla 11. <i>Análisis proximal de bagazo de manzana (%m/m).....</i>	80
Tabla 12. <i>Resumen de datos del bagazo de arándanos.....</i>	84
Tabla 13. <i>Resumen de datos del bagazo de manzana.</i>	85
Tabla 14. <i>Resumen estadístico del bagazo de arándanos para la respuesta rendimiento.</i>	88
Tabla 15. <i>Resumen estadístico del bagazo de arándanos para la respuesta contenido de carbono.....</i>	91
Tabla 16. <i>Resumen estadístico del bagazo de manzana para la respuesta rendimiento</i>	93

Tabla 17. <i>Resumen estadístico del bagazo de manzana para la respuesta contenido de carbono.</i>	95
Tabla 18. <i>Potenciales beneficios desde una perspectiva de sostenibilidad</i>	112
Tabla 19. <i>Proyección de Propiedad Intelectual asociada al Proyecto</i>	120

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
C	Carbono	No aplica	Elemento químico, número atómico 6.
(CH₂O)_n	Carbohidrato	No aplica	Biomoléculas orgánicas conocidas también como hidratos de carbono.
CH₄	Metano	No aplica	Es un gas, hidrocarbón alcano más sencillo.
CO	Grupo funcional Cetona	No aplica	Es un grupo funcional carbonilo unido a dos átomos de carbono
CO₂	Dióxido de carbono	No aplica	Gas incoloro
CHO	Grupo funcional aldehído	No aplica	Es un grupo funcional

Valorización de residuos agroindustriales mediante carbonización hidrotermal asistida por microondas

			carbonilo unido a un átomo de hidrogeno
D- fructosa	Fructosa	No aplica	Monosacárido con la misma fórmula molecular que la glucosa, pero con diferente estructura.
D- glucosa	Glucosa	No aplica	Monosacárido con seis átomos de carbono.
GtCO₂e	Giga toneladas de dióxido de carbono equivalentes	GtCO ₂ e	Medida de la huella de carbono
H	Hidrógeno	No aplica	Elemento químico de número atómico 1.
Ha	Hectárea	Ha	Equivalente a 1000 metros cuadrados

H₂O	Vapor de agua	No aplica	Gas producto de la evaporación o ebullición del agua
K	Potasio	No aplica	Elemento químico, número atómico 19.
kg	Kilogramo	kg	Unidad de masa
KOH	Hidróxido de potasio	No aplica	Es un compuesto químico inorgánico.
mg	Miligramos	mg	Unidad de masa del Sistema Internacional de Unidades
MJ/kg	Megajoule sobre Kilogramo	KJ/kg	Unidad de medida para cuantificar la energía específica.

Valorización de residuos agroindustriales mediante carbonización hidrotermal asistida por microondas

MPa	Megapascal	MPa	es una unidad de presión del Sistema Internacional de Unidades.
N	Nitrógeno	No aplica	Elemento químico de número atómico 7
N₂O	Óxido nitroso	No aplica	Gas volátil, incoloro e inodoro.
O	Oxígeno	No aplica	Elemento químico de número atómico 8
O₃	Ozono	No aplica	Formada al disociarse el oxígeno
P	Fósforo	No aplica	Elemento químico de número atómico 15.

ton/ha	Tonelada por hectárea	ton/ha	Cantidad de toneladas por cada 1000 m ²
V/V	Porcentaje volumen a volumen	No aplica	Se refiere al volumen de soluto por cada 100 unidades de volumen de la solución.
°C	Grado centígrado	°C	Grado Celsius, es una unidad termométrica.

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
α - celulosa	Alfa celulosa	N/A	Biomolécula orgánica

Subíndices

Subíndice	Término
N/A	N/A

Superíndices

Superíndice	Término
-------------	---------

Valorización de residuos agroindustriales mediante carbonización hidrotermal
asistida por microondas

N/A	N/A
-----	-----

Abreviaturas

Abreviatura	Término
AIC	Criterio de información de Akaike
ATR	Tecnología de Reflectancia Total Atenuada (Attenuated Total Reflectance)
BIC	Criterio Bayesiano
COP	Pesos Colombianos
CONPES	Consejo Nacional de Política Económica y Social
FAO	Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura
GEI	Gases Efecto Invernadero
HHV	Poder calorífico (Higher Heating Value)
HTC	Carbonización hidrotermal
nm	Nanómetros
ODEPA	Oficina de Estudios y Políticas Agrarias (Chile)
ONU	Organización de las Naciones Unidas
PNUD	Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo

R	R Core Team (2021).
SEM	Microscopía electrónica de barrido
STEM	Microscopía electrónica de transmisión de barrido
USD	Dólares Americanos

1.Descripción del proyecto

1.1 Planteamiento del Problema

A nivel mundial existe una problemática frente a la generación de residuos orgánicos, principalmente provenientes de la industria agropecuaria, debido al desperdicio de alimentos en las diferentes etapas de la cadena de suministros ya sea producción, postcosecha y almacenamiento o procesamiento (FAO y ODEPA, 2019). La agroindustria tiene una gran participación en la pérdida y el desperdicio mundial con 26% (FAO, 2014), con cifras de pérdidas de alrededor de 1.300 billones de toneladas, equivalentes al 33% de toda la oferta mundial de alimentos destinados al consumo humano. Liderando las pérdidas en la producción agrícola está el grupo de las frutas y hortalizas, debido a los estándares de calidad establecidos para su comercialización, y al deterioro de los cultivos perecederos ante infestación por plagas e inadecuadas condiciones meteorológicas (FAO, 2019).

En este orden de ideas, el Objetivo de Desarrollo Sostenible (ODS) No. 12 “Producción y consumo responsable”, tiene entre sus metas reducir las pérdidas de alimentos en las

cadena de producción y suministro, incluidas las pérdidas posteriores a la cosecha; reducir la generación de desechos mediante actividades de prevención, reducción, reciclado y reutilización, y fortalecer la capacidad científica y tecnológica hacia una modalidad de producción sostenible. En otras palabras, se pretende lograr una economía circular, la cual se define como un sistema de producción y consumo que promueve la eficiencia en el uso de recursos, teniendo en cuenta la capacidad de recuperación de los ecosistemas, el uso circular de los flujos de materiales y la extensión de la vida útil a través de la implementación de la innovación tecnológica, alianzas y colaboraciones entre actores y el impulso de modelos de negocio que responden a los fundamentos del desarrollo sostenible (Ministerio del Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible, 2019).

Establecer una economía circular es de gran relevancia en toda América Latina, especialmente en Colombia debido a la baja productividad del sector agroindustrial. En Colombia la agroindustria tiene una participación de tan solo el 10% del PIB (ANDI, 2017) y el 15.5% del empleo principalmente en poblaciones rurales, esto a pesar de que para realizar sus actividades consume gran cantidad de recursos naturales y genera cerca de un 26% de las emisiones de gases de efecto invernadero del país (debido a las quemas y gestión de suelos agropecuarios y al uso de cultivos permanentes como lo son los cultivos frutales) (IDEAM, 2016). En este sentido el sector agroindustrial requiere de cambios, tal y como la plantea la Reforma Agraria, la cual en este momento tiene un enfoque integral en donde se busca la productividad de los territorios y mejora de la calidad de vida de los campesinos (Franco-Cañas & De los Ríos-Carmenado, 2011)

Si se continúa ignorando el potencial de aprovechamiento de los subproductos agroindustriales, se afectará en gran medida el desarrollo sostenible del país, retrasando

toda una serie de estrategias diseñadas en el marco de la Agenda 2030 del Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo.

En este momento el principal problema es la falta de innovación, inversión y desconocimiento en la generación de productos de valor agregado a partir de los desechos de las cadenas productivas; esto a su vez impide que surjan nuevas oportunidades y afecta la sostenibilidad territorial. Si se mejora la productividad del sector agroindustrial, y con ello se disminuyen las pérdidas de alimentos, se pueden conseguir beneficios económicos, sociales y ambientales como por ejemplo la disminución de costos procedentes de la pérdida de alimentos en Colombia, valuados en alrededor 45.365 millones de COP por año es decir más de 11 millones de USD anuales (Departamento Nacional de Planeación, 2016a), debido a la pérdida de 9.7 millones de toneladas de alimentos al año, lo cual sería suficiente para alimentar a la población de Bogotá en el mismo periodo. Además desde el punto de vista ambiental, los subproductos de la agroindustria, al descomponerse, causan emisiones de gases de efecto invernadero (como dióxido de carbono, óxido nitroso y metano) contribuyendo a la problemática de cambio climático, de hecho, se estima que el 8% de los gases de efecto invernadero (GEI) en el mundo son producidos debido a la pérdida y desperdicio de alimentos (FAO, 2020), esto corresponderían a 4.7 GtCO₂e (con respecto a las emisiones mundiales de GEI de 59.1 GtCO₂e) (PNUD, 2020) una situación que afecta el cumplimiento del ODS No. 13 “Acción por el clima”. Adicionalmente, la descomposición de los alimentos (materia orgánica) favorece la propagación de vectores de enfermedades parasitarias como moscas (Organización Panamericana de la Salud, 2018) que pueden afectar la salud de las personas y reduce la vida útil de los rellenos sanitarios.

Esta problemática se ve agravada en los países más vulnerables, como los de América Latina, en donde se pierden la mayoría de los alimentos durante las primeras e intermedias

etapas de la cadena de suministro, se estima que del total de las pérdidas y desperdicios mundiales de alimentos, el 6% se da en América Latina y el Caribe, correspondiendo a 127 millones de toneladas de alimentos aptos para el consumo humano al año, lo que equivale a desaprovechar, cada año, el 15% de alimentos disponibles (Recabarren *et al.*, 2017).

En países como Chile, se han realizado trabajos exploratorios para estimar las pérdidas de algunos alimentos como hortalizas y frutas, según los resultados de la “Actualización del Catastro de la Agroindustria Hortofrutícola Chilena”, se estima que se producen 4.6 millones de toneladas de residuos sólidos al año en este sector, de los cuales un 75% se dispone como compost, producción de energía, incorporación al suelo, y relleno sanitario, mientras que un 25% va a alimentación animal (Recabarren *et al.*, 2017).

Para dar solución a la problemática de generación de residuos orgánicos procedentes de la industria agropecuaria, existen tecnologías limpias que realizan aprovechamiento energético de la biomasa. Estas se pueden clasificar en tecnologías de conversión bioquímica, que degradan la biomasa con enzimas y microorganismos, y en tecnologías de conversión termoquímica, que degradan la biomasa con calor (Tekin *et al.*, 2014).

Dentro de las tecnologías termoquímicas, se encuentran la combustión, pirólisis, gasificación y carbonización hidrotermal, esta última se destaca por ser un proceso húmedo que convierte los residuos en un recurso energético, a partir de temperaturas relativamente bajas (180°C–350°C), con respecto a los otros procesos termoquímicos (Pham *et al.*, 2015).

La carbonización hidrotermal permite obtener un producto sólido llamado hidrocarbón (Iryani *et al.*, 2016) a partir de residuos orgánicos o biomásas, y se lleva a cabo utilizando el agua procedente de la misma materia prima, siendo una alternativa amigable con el ambiente y económica. La carbonización hidrotermal puede realizarse mediante horno

convencional o asistida por microondas, siendo esta última una alternativa que cada vez atrae más la atención de los investigadores en todo el mundo y se caracteriza por sus cortos tiempos de reacción (Pham *et al.*, 2015).

A pesar que en muchos países se está realizando valorización de residuos agroindustriales con el método de carbonización hidrotermal, en Colombia la investigación de este procedimiento es prácticamente nula, debido a los costos iniciales de inversión para la adquisición de equipos especializados, además del desconocimiento entorno a nuevas alternativas de aprovechamiento de residuos orgánicos; siendo más viable económicamente aplicar tecnologías bioquímicas como la digestión anaerobia y/o procesos aerobios de compostaje (a pesar de que estas tecnologías no controlan eficientemente la generación de gases de efecto invernadero), o en su defecto, realizar la quema o combustión de los residuos agrícolas, sin aprovechamiento energético, emitiendo gases de efecto invernadero y afectando la calidad del aire.

En un país como Colombia, realizar un cambio hacia tecnologías de conversión termoquímica, como lo es la carbonización hidrotermal asistida por microondas, contribuirá a cumplir la Agenda 2030 establecida en la Convención Marco contra el Cambio Climático en la Cumbre de París del 2015, ya que este método permite realizar un tratamiento a los residuos con mínima o nula cantidad de emisiones atmosféricas de dióxido de carbono, aprovechando la energía procedente de los residuos, a través de un producto sólido (hidrocarbón) y un subproducto líquido, ambos de gran potencial comercial e industrial, del cual se pueden obtener múltiples aplicaciones, ya sea como biocombustibles, soporte de catalizadores, moléculas para la producción de materiales, carbón activado, y nanomateriales basados en carbono, o esferas de carbono (Lizarazo-Salcedo *et al.*, 2018) las cuales se usan en su mayoría (54%) para el desarrollo de nuevos medicamentos, en procedimientos de diagnóstico (37%), la administración de medicamentos (5%) y en el

desarrollo o producción de biofarmacéuticos (4%); siendo muy utilizada en países en desarrollo como Estados Unidos, Japón y China (Carlo Delgado, 2009).

En este orden de ideas, se genera la siguiente pregunta de investigación ¿Es posible que se valoricen energéticamente residuos agroindustriales, mediante la carbonización hidrotermal asistida por microondas?

1.2 Justificación

Los residuos de América Latina y el Caribe son en su mayoría orgánicos con un 52% de generación (ONU, 2018), en Colombia esta cifra es aún mayor, con un 61.54% de generación de los residuos orgánicos (Departamento Nacional de Planeación, 2016b). Uno de los sectores económicos que mayor cantidad de residuos orgánicos produce en Latinoamérica, es la industria agrícola, debido a la producción de alimentos (Peñaranda *et al.*, 2017). Sin embargo, en cuanto al aprovechamiento de estos residuos, las estrategias son aún muy insuficientes; la industria agropecuaria, genera gran cantidad de desechos o pérdidas en su producción, que se estiman en una tercera parte los alimentos producidos en el mundo al año, para el consumo humano. En Colombia, por ejemplo, se calculan pérdidas anuales de un 34% de la cantidad de alimentos (Departamento Nacional de Planeación, 2016b), y en Chile se estima que se producen 4.6 millones de toneladas de residuos sólidos al año en el sector agrícola (Recabarren *et al.*, 2017).

En este sentido, se requiere una articulación del sector productivo y científico, para que los residuos y/o subproductos agroindustriales, se consideren como materias primas, y a partir de estas, se desarrollen productos competitivos que incursionen en el mercado (Peñaranda

et al., 2017). Es decir, que se deben considerar aquellos productos agrícolas cultivados en el sector primario, para así valorizar el potencial de sus residuos.

En el caso de Chile, la generación de residuos agrícolas, gira en torno de los principales cultivos, como: Uvas, nogales (nueces), cerezas, paltos (aguacates), manzanas y arándanos (ODEPA, 2019). En particular en este trabajo de grado se mencionará el aprovechamiento energético de los residuos procedentes de los arándanos, más específicamente el bagazo de arándanos, el cual es el subproducto del zumo de arándanos, así mismo se compararán datos sobre bagazo de manzana.

La manzana es una fruta en forma redonda y sabor dulce, que pertenece al género *Malus*. Existen alrededor de 25 especies de *Malus*; sin embargo, la mayoría de los horticultores suele referirse a *Malus doméstica*, como la manzana cultivada. Las manzanas contienen un alto porcentaje de carbohidratos (15.25 g) y energía alimentaria (59 kcal), son ricas en pectinas (fibra soluble) y contienen antioxidantes fenólicos y flavonoides (especialmente quercetina) todos ellos pueden proporcionar beneficios para la salud de las personas. También poseen una composición de 83.9% de agua, 0.19% de proteína 2.7% de fibra, prácticamente no tienen grasa, ni colesterol ni sodio (Caballero *et al.*, 2003).



Figura 2. Manzanas (*Malus doméstica*).

Valorización de residuos agroindustriales mediante carbonización hidrotermal asistida por microondas

Fuente: (Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria, 2018)

A escala mundial, la producción de manzanas está liderada por China con 45 millones de toneladas al año, que equivalen a un 56% de la producción mundial. Chile entre tanto, es el principal productor del hemisferio sur con un 29% seguido por Brasil con 22% y Sudáfrica con 19%. En cuanto a exportaciones, Chile es el cuarto exportador de manzanas en el mundo con un 12%, y el principal del hemisferio sur con el 44% (Redagrícola, 2017). Entre las variedades de manzana en Chile se tiene como mayor variedad exportada la Royal Gala (48.3%), seguida por Manzanas Rojas (16.2%), Granny Smith (11%), Pink Lady (10.7%), Fuji (9.9%) y Ambrosia (0,5%) (Redagrícola, 2017).

El subproducto principal de la industria de la manzana es el bagazo, también llamado pomasa, que consta de restos de pulpa (54%), centros (4%), cáscara (34%) y semillas (7%). El bagazo de manzana se caracteriza por presentar un alto contenido de humedad, que normalmente fluctúa entre 75% y 85%, elevado contenido de azúcares solubles y fibra, bajo contenido de proteína y presencia de diversos compuestos orgánicos tales como compuestos fenólicos, ácidos y terpenos (ODEPA, 2019). En el año 2000, a nivel nacional en las 32.034 hectáreas plantadas, se produjeron 1.080.000 toneladas de manzanas, de las cuales el 31% correspondieron a la producción de jugo, generando aproximadamente 60 mil toneladas de bagazo de manzana (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, 2011).

Por otro lado, el arándano pertenece a la familia *Ericaceae* y al género *Vaccinium*, son arbustos que contienen un fruto o baya en forma esférica, con un diámetro de 0.7 a 2.5 cm y color entre azul y negro. El arándano crece dentro de una amplia gama de climas, porque

sus requerimientos de frío varían entre 400 a 1100 horas (Morales & Ramírez, 2017). Los arándanos son una de las fuentes más ricas en fitonutrientes y antioxidantes entre las frutas frescas (Caballero *et al.*, 2003).

Los arándanos tienen una composición de 83% de agua, 0.7% de proteína, 0.5% grasa, 1.5% fibra y 15.3% de carbohidratos, adicionalmente tienen un contenido de 3.5% de celulosa y 0.7% de pectina soluble. Su contenido de azúcar es de más de un 10% en peso y las azúcares predominantes son glucosa y fructosa, que representan un 2.4%. La pulpa contiene cantidades considerables de glucosa, arabinosa y xilosa (Caballero *et al.*, 2003).



Figura 3. Arándanos (*Vaccinium myrtillus*).

Fuente: (Meléndez-jácome *et al.*, 2021)

Chile es el segundo país en el mundo con mayor superficie sembrada de arándanos con 15560 ha, seguido por Canadá con 10.200 ha, y superado por Estados Unidos que tiene más de 31000 ha (Ormazábal *et al.*, 2020). En Chile el destino de la producción de arándanos es un 95% para exportación, principalmente es la materia prima para elaboración de congelados (90% del total) y, en menor medida, deshidratados, jugos, pulpas y enlatados (10%), esta diferencia se debe a que es el desarrollo de productos

congelados lo que ha permitido a la industria chilena llegar a mercados internacionales sin perder la calidad del producto (Ormazábal *et al.*, 2020).

La cosecha de arándanos genera residuos orgánicos debido a la rigurosa normativa que debe cumplir para su exportación; incluso durante el procesamiento de jugo de arándano, cerca el 20% del material se desecha. Estos materiales de desecho se conocen como el bagazo de arándanos, también llamado pomasa, torta u orujo, y está conformado principalmente por pieles de bayas, semillas y tallos, los cuales son una fuente valiosa de fitoquímicos, pectina y fibra dietética (ODEPA, 2019)

En Colombia existe un gran interés en cultivar arándanos dadas las condiciones de suelo y clima. Se cuenta con cerca de 120 hectáreas plantadas, de las cuales, 50 hectáreas se encuentran en producción constante, motivadas principalmente por las ventajas agroclimáticas que ofrece el territorio colombiano, y que le aportan mejores cualidades en sabor y calidad, incluso por encima de países de Latinoamérica como Chile que produce cerca de 15549 toneladas, México con 10487 toneladas o Perú con 1072 toneladas de arándanos. Sin embargo, en Colombia solo se llega a producir unas 320 toneladas, teniendo una desventaja frente a estos países (Izquierdo *et al.*, 2018).

En cuanto a la industria de la manzana en Colombia, precisamente son las condiciones climáticas las que impiden la producción de sus principales variedades, razón por la cual Colombia se caracteriza mucho más por importar esta fruta que por exportarla, de hecho, las manzanas representan el 33% de las importaciones de frutas en Colombia convirtiéndose en la fruta más importada del país (Gonzalez, 2020). Sin embargo, en Colombia existe un potencial de producción de una de las variedades de manzana, llamada tipo "ANNA", de origen israelita y obtenida tras el cruce de las variedades Golden Delicious

y Manzana Roja; se caracteriza por su bajo requerimiento de frío y gran calidad del fruto. En Israel se han logrado rendimientos de 50 ton/ha y hasta 100 ton métricas/ha, y también tiene rendimientos prometedores en países de América Latina como Costa Rica, (15 ton/ha) y Ecuador (6.8 ton/ha) (Botero Garcés & Morales Soto, 2000). Los departamentos que se destacan para la producción de manzanas en Colombia son Boyacá, Antioquia y Santander (BuscAgro, 2017).

El bagazo de arándanos y de manzana son residuos orgánicos (biodegradables), y a gran escala generan gases de efecto invernadero, debido a la descomposición de la materia orgánica o incluso a la incineración de éstos. Es decir que, la valorización mediante carbonización hidrotermal de estas biomásas ricas en carbohidratos puede reducir el impacto ambiental de la agroindustria.

Dada las condiciones favorables para la producción de arándanos en Colombia, y el potencial para la producción de manzana en la variedad ANNA, se espera que este trabajo de grado contribuya al desarrollo de la agricultura Colombiana, y también Chilena, optimizando sus procesos, mediante la reducción de costos operacionales derivados de la generación de residuos, por medio de alternativas para el aprovechamiento de los residuos amigables con el ambiente, como lo es la carbonización hidrotermal asistida por microondas.

Adicionalmente los resultados obtenidos en esta tesis servirán como marco de referencia y línea base para investigar otros tipos de residuos agroindustriales, de mayor producción en Colombia y diferentes a los de esta investigación, con composición y características de gran potencial de aprovechamiento mediante carbonización hidrotermal; esto gracias a la revisión bibliográfica y al modelo estadístico diseñado, que podrá ser replicado por la academia y las grandes industrias agrícolas de Colombia y el mundo, ya que este proceso se considera viable a gran escala. En términos generales, los resultados de esta

Valorización de residuos agroindustriales mediante carbonización hidrotermal asistida por microondas

investigación brindarán información sobre el potencial del hidrocarbón, para obtener materiales carbonosos con potencial energético y beneficios económicos, sociales y ambientales, contribuyendo con ello, al cumplimiento de los Objetivos de Desarrollo Sostenible, principalmente el No. 12 “Producción y consumo responsable”, No. 2 “Hambre cero” y No. 13 “Acción por el clima”; y al cumplimiento de diferentes normas en torno al aprovechamiento de residuos de alimentos como la Ley 1990 de 2019, con la cual se crea la política para prevenir la pérdida y el desperdicio de alimentos, la Política Nacional para la Gestión Integral de Residuos Sólidos – Documento CONPES 3874 (la cual resalta un modelo basado en economía circular, que busca la reducción de los residuos sólidos, su reutilización y aprovechamiento), y las directrices del Comité Nacional para la Prevención y Reducción de Pérdidas y Desperdicios de Alimentos de Chile.

2. Marco de referencia

2.1 Estado del Arte o Antecedentes

Título: INFLUENCIA DE LOS PARAMETROS OPERACIONALES DE CARBONIZACIÓN HIDROTHERMAL ASISTIDA POR MICROONDAS EN LA OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE VALOR ENERGETICO: UNA REVISIÓN

Resumen: La carbonización hidrotermal es una tecnología que aprovecha el contenido energético de los residuos agrícolas; a través de un proceso de conversión termoquímica, que ocurre a temperaturas entre 180° C y 250° C en un sistema cerrado, este proceso puede llevarse a cabo utilizando un horno (método convencional) o un microondas. Este artículo presenta una revisión sobre el efecto de los parámetros operativos en el proceso de carbonización hidrotermal asistida por microondas (MAHTC) con el fin de obtener un mayor rendimiento y contenido de carbono del hidrocarbón. La información de este trabajo demuestra a partir de un modelo estadístico diseñado en base a un metaanálisis, que la temperatura y el tiempo tienen una influencia en el contenido de carbono, y que el rendimiento estaría influenciado principalmente por el tiempo de reacción. Con este trabajo se demuestra el potencial de los residuos agroindustriales para ser transformados en productos de alto valor energético.

Palabras clave: Carbonización hidrotermal, carbonización hidrotermal asistida por microondas, parámetros operacionales, hidrocarbón, carbono.

Abstract: Hydrothermal carbonization is a technology that takes advantage of the energy content of agricultural residues; through a thermochemical conversion process, which occurs at temperatures between 180°C and 250°C in a closed system, this process can be carried out using an oven (conventional method) or a microwave. This paper presents a review of the effect of the different operational parameters of microwave assisted hydrothermal carbonization to obtaining higher hydrochar's yield and carbon content. The information of this paper demonstrate that temperature have a high influence on yield and carbon content, as indicated through the statistical model designed based on a meta-analysis. With this paper it demonstrates the potential agro-industrial waste, as a product with high energetic value.

Keywords: hydrothermal carbonization, microwave- assisted hydrothermal carbonization, operational parameters, hydrochar, carbon.

2.1.1 Introducción

La generación de residuos a nivel mundial crece rápidamente. Los residuos sólidos de América Latina y el Caribe son en su mayoría orgánicos con un 52% de generación (Organización de las Naciones Unidas - Medio Ambiente (ONU), 2018). Uno de los sectores económicos que mayor cantidad de residuos orgánicos produce en América Latina es la industria agrícola, debido a la producción de alimentos. La disposición final de los residuos agroindustriales representa una gran problemática debido a que simplemente se disponen en un relleno sanitario o son incinerados en el campo sin ningún tipo de aprovechamiento energético (Rithuparna *et al.*, 2021).

En términos generales, la agroindustria a lo largo de toda su cadena presenta pérdida de alimentos desde la cosecha hasta la recolección. Las causas de las pérdidas y desperdicio de alimentos incluyen inadecuados tiempos de cosecha, condiciones climáticas, prácticas aplicadas en la cosecha o manipulación y desafíos en la comercialización de productos (FAO, 2019). La industria agrícola tiene una gran participación en la pérdida y el desperdicio de alimentos a nivel mundial con un 26% (FAO, 2016).

En otras palabras, la problemática tiene tres componentes: Ambiental, porque los alimentos (o biomasa) que no se consumen, se descomponen (o son incinerados por los agricultores), y causan emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) como el dióxido de carbono, óxido nitroso y metano, contribuyendo al problema de cambio climático, de hecho se estima que el 8% de los GEI en el mundo son producidos debido a la pérdida y desperdicio de alimentos (FAO, 2020) lo que podría corresponder a 4.7 GtCO₂e (con respecto al global de emisiones de GEI de 59.1 GtCO₂e) (United Nations, 2020). Económico, debido a que la pérdida y desperdicio de alimentos genera pérdidas económicas valoradas en 400,000 millones de USD¹ al año (FAO, 2020) y la falta de productividad del sector afecta la generación de empleo. Y social, debido al déficit alimentario en el cual cerca de 690 millones de personas sufren de hambre, es decir el 8.9% de la población mundial (FAO, 2020), situación que podría disminuir si se optimizan los procesos productivos del sector agropecuario.

Desafortunadamente las estrategias siguen siendo insuficientes, la industria agrícola genera una gran cantidad de desechos o pérdidas en su cadena productiva. Por ello para resolver el problema de la generación de residuos orgánicos de la agroindustria existen

¹ United States Dollars.

tecnologías que utilizan la biomasa para obtener a partir de ellas productos de valor agregado. La biomasa es el material biológico o residuo obtenido de organismos vivos, la cual posee grandes reservas de energía y es considerado como un material económico y amigable con el ambiente para obtener productos sostenibles y bioenergía como compuestos bioactivos, biomateriales, biocompuestos y biocombustibles (Pham *et al.*, 2015).

Los compuestos bioactivos podrían definirse como fitoquímicos, que pueden extraerse de alimentos o subproductos de alimentos, y que pueden regular las funciones metabólicas que conducen a efectos beneficiosos (Pateiro *et al.*, 2020), incluidos polifenoles, carotenoides, vitaminas, grasas omega-3, ácidos, ácidos orgánicos, nucleósidos y nucleótidos y fitoesteroles que tienen un papel en la prevención de varias enfermedades crónicas (Kamiloglu *et al.*, 2021). Los biomateriales se pueden definir simplemente como materiales naturales o manufacturados que comprenden todo o parte de una estructura viva o dispositivo biomédico (Petrulyte & Petrulius, 2011). Los biocompuestos están formados por una matriz polimérica y fibras naturales, que actúan como refuerzos, las principales aplicaciones de los biocompuestos son autopartes, empaques, industria militar y aeroespacial. Los biocombustibles son sólidos, líquidos y gaseosos, derivados comúnmente de residuos agrícolas, combustibles sólidos como pellets o carbón, biocombustibles líquidos como biodiesel, bioaceite, bioetanol y gas combustible como biobutanol (Beltrán-Ramírez, *et al.*, 2019).

Además, la biomasa procedente de residuos agrícolas tiene aplicaciones como absorbente, catalizador, materiales del sector de la construcción y fertilizantes. El motivo de todas las aplicaciones se debe a que la biomasa tiene un alto contenido de celulosa, hemicelulosa y

lignina (M. Kumar *et al.*, 2018). La biomasa lignocelulósica se compone de aproximadamente 10% a 25% de lignina, 20% a 30% de hemicelulosa y 40% a 50% de celulosa (Anwar *et al.*, 2014).

Para obtener todos estos bioproductos existen diferentes tecnologías para la conversión de biomasa, que incluyen tecnologías biológicas (por ejemplo, compostaje, digestión anaeróbica y fermentación) y tecnologías termoquímicas (por ejemplo, combustión, pirólisis, gasificación y tratamientos hidrotermales) (Pham *et al.*, 2015).

En cuanto a las tecnologías termoquímicas, es importante mencionar los tratamientos hidrotermales, porque están en auge en los últimos años. La relevancia de las tecnologías hidrotermales radica en el uso de agua como medio de reacción, esto evita un paso de secado de alto consumo energético y facilita el procesamiento de biomásas húmedas, lo que aumenta la eficiencia energética del proceso en comparación con otros métodos termoquímicos como pirólisis, gasificación o combustión (Aragón-Briceño *et al.*, 2021). Además, el uso de agua es ecológico, renovable y económico. Los tratamientos hidrotermales transforman la biomasa en un conjunto de valiosos productos de diferente naturaleza, incluidos gases, líquidos y sólidos.

Según Tekin *et al.* (2014), los procesos hidrotermales incluyen licuefacción, gasificación y carbonización. La licuefacción hidrotermal y la gasificación son dos tipos básicos de procesos hidrotermales que obtienen productos líquidos (a temperatura media alrededor de 200°C - 450°C) y gaseosos (a temperatura alta alrededor de 500°C - 1400°C), respectivamente (Pandey *et al.*, 2015). Así, la carbonización hidrotermal es un método relativamente nuevo y ha ganado prominencia en los últimos años (Tekin *et al.*, 2014), cuya principal formación de producto es un sólido (a baja temperatura alrededor de 180°C -

250°C) llamado hidrocarbón (Iryani *et al.*, 2016), sin embargo, en la carbonización hidrotermal también se pueden obtener subproductos de la fracción líquida.

El proceso de carbonización hidrotermal o HTC está fuertemente influenciado por la naturaleza de la biomasa; por lo tanto, se usa ampliamente para convertir materiales lignocelulósicos en hidrocarbones sólidos, un material que tiene una cantidad similar de carbono al lignito, con rendimientos en masa que varían de 35% a 60% (Titirici *et al.*, 2008).

La HTC puede realizarse mediante reactor u horno (método convencional) o mediante microondas, ambos con resultados similares, pero en tiempos de reacción diferentes. En este apartado se proporciona información sobre el uso de la carbonización hidrotermal asistida por microondas. Además, se muestra una revisión de la literatura y un metaanálisis de los estudios de residuos agroindustriales, para estimar la influencia del tiempo, temperatura, catalizador y tipo de biomasa, frente a las respuestas de rendimiento del hidrocarbón y el contenido de carbono, a través de un modelo estadístico que consideró cada estudio bajo un modelo lineal generalizado mixto con respuesta tipo beta. demostrando el valor de los residuos agroindustriales, en la producción sostenible de biocombustibles, biomateriales y/o biomoléculas.

2.1.2 Metodología

Se realizó una revisión bibliográfica referente a la carbonización hidrotermal (tanto el método convencional como la asistida por microondas), con el fin de profundizar el efecto de los parámetros operacionales en los productos obtenidos a partir de residuos agroindustriales, con esta información se realizó el metaanálisis. Un metaanálisis se define como un estudio que recopila toda la información disponible, agrupándola según un tema

específico y evaluándola mediante herramientas estadísticas válidas (Bolaños Días & Calderón Cahua, 2014). El objetivo de este metaanálisis fue verificar la influencia de algunos factores sobre el rendimiento del hidrocarbón y el contenido de carbono de éste, a partir del proceso de carbonización hidrotermal asistida por microondas (MAHTC).

Por lo tanto, la revisión bibliográfica comenzó con la definición de las variables primarias y secundarias que serán analizadas y que se deben encontrar en los artículos seleccionados, las variables primarias fueron la carbonización hidrotermal tanto la convencional como la asistida por microondas, y las variables secundarias a considerar rendimiento del sólido, contenido de carbono, tiempo de reacción, temperatura y materia prima o biomasa (tipo orgánico). Esta revisión sistemática incluyó una síntesis cualitativa y cuantitativa para tener datos que puedan ser analizados y comparados estadísticamente.

La información de los artículos científicos seleccionados se analizará en el software R² a partir de modelos lineales generalizados mixtos, con el fin de obtener información sobre la influencia de los factores en el rendimiento y contenido de carbono de las diferentes residuos agroindustriales o materias primas de los artículos científicos.

2.1.3 Carbonización Hidrotermal (HTC)

La carbonización hidrotermal (HTC) consta de varias reacciones complejas: hidrólisis, deshidratación, descarboxilación, aromatización, polimerización y recondensación (Saygılı, 2019). Es considerada una técnica muy consolidada y produce un hidrocarbón que tiene propiedades similares al carbón para aplicaciones energéticas (Pandey *et al.*, 2015).

² R Core Team (2021). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <https://www.R-project.org/>.

El hidrocarbón se puede utilizar en aplicaciones como supercondensador, incluso soporte de catalizadores y en procesos de remediación ambiental (X. Chen *et al.*, 2017). Además, la fracción líquida obtenida por HTC es útil como plataforma química para la síntesis de diversos productos como plastificantes, polímeros, productos farmacéuticos, herbicidas y aditivos para combustibles (Cao *et al.*, 2019). La fracción líquida contiene moléculas con múltiples grupos funcionales que poseen el potencial de transformarse en nuevas familias de moléculas útiles, como ácido fórmico, ácido láctico, ácido levulínico, entre otros (Werpy & Petersen, 2004).

Básicamente, HTC es un proceso que aprovecha la humedad de la materia prima para producir recursos ricos en energía, bajo condiciones de presión y temperatura relativamente bajas (2 MPa a 10 MPa y 180°C a 250°C). Dependiendo del equipo utilizado para realizar la carbonización hidrotermal, se podría clasificar en dos tipos: convencional o asistida por microondas; en donde el método convencional utiliza un reactor. Las condiciones de operación en ambos métodos son similares, excepto en el parámetro del tiempo, ya que el HTC convencional tarda más tiempo en realizar la carbonización, mientras que con el uso de microondas se logra la carbonización en cuestión de minutos. Por este motivo, el método convencional es considerado un proceso con mayor demanda de energía y menor eficiencia que el método asistido con microondas (Gao *et al.*, 2021).

Cao *et al.* (2019) afirma que la irradiación de microondas permite una transferencia de calor más rápida y uniforme a través de la rotación de dipolos y la conducción iónica con una menor pérdida de energía, lo que reduce significativamente el tiempo de reacciones (Cao *et al.*, 2019). Incluso se descubrió que el calentamiento asistido por microondas puede economizar más del 50% en el tiempo (Xu *et al.*, 2020).

En términos generales, para que se dé la carbonización hidrotermal se deben tener en cuenta ciertas condiciones de operación como la temperatura, tiempo, humedad, tipo de materia prima o biomasa, todo esto debido a que las condiciones óptimas tomadas en este proceso permiten ciertas ventajas en las respuestas obtenidas ya que reducen los problemas de corrosión, permite su comercialización a escala, y el ahorro energético, con respecto a otras tecnologías hidrotermales.

A continuación, se analizan diferentes condiciones de operación a considerar en un proceso de carbonización hidrotermal.

2.1.3.1 Parámetros operacionales de la HTC que influyen en las características del hidrocarbón

Cuando se habla de condiciones o parámetros operacionales en la HTC, es necesario considerar la temperatura, humedad (contenido de agua), tiempo, tipo de biomasa, e incluso el uso de catalizador y la potencia.

La temperatura es el factor más importante que afecta el rendimiento y las propiedades del hidrocarbón, ya que durante el proceso se produce la hidrólisis, deshidratación y descarboxilación de la biomasa, lo que influirá en los grupos funcionales que contienen oxígeno de la superficie del hidrocarbón, y tendrá un gran impacto sobre el rendimiento y las propiedades físico-químicas. Con el aumento de la temperatura en la HTC, se genera más energía para romper los enlaces químicos dentro de los componentes estructurales de la biomasa (principalmente celulosa, hemicelulosa y lignina). El rendimiento de hidrocarbón es alto a bajas temperaturas (inferiores o iguales a 200°C) y disminuye con el aumento de temperatura (superiores a 200°C), mientras que las propiedades fisicoquímicas de este sólido, como el contenido de carbono, se mejoran a medida que aumenta la temperatura (Gao *et al.*, 2021).

En cuanto al contenido de humedad o agua, es importante mencionar que el agua utilizada para la carbonización hidrotermal puede provenir de la misma biomasa, sin embargo, también las biomásas pueden ser humedecidas en laboratorio para mejorar los resultados; por ello el proceso de HTC no requiere secado previo de las materias primas (Zhan *et al.*, 2020). Una ventaja de las materias primas húmedas sometidas a HTC es que pueden mantener los grupos funcionales (que contienen oxígeno) presentes en su superficie de una manera eficaz debido a las suaves condiciones de reacción; esta característica juega un papel importante como por ejemplo en la captura de contaminantes de las aguas residuales, ya que le confiere una alta capacidad de adsorción (Li *et al.*, 2019).

El tipo de biomasa es otro parámetro importante, porque las materias primas ricas en lignina evolucionan rápidamente hacia la formación de hidrocarbón debido a su estructura inherente compacta y poliaromática, por lo que, a mayor proporción de lignina dentro de la biomasa, mayor rendimiento del hidrocarbón. Por otro lado, la celulosa y la hemicelulosa, al ser polisacáridos, se degradan fácilmente en especies gaseosas y líquidas durante el proceso. En otras palabras, el tipo y la composición estructural de la biomasa afectan el rendimiento del hidrocarbón (Gao *et al.*, 2021).

Otro parámetro importante a considerar es el tiempo de reacción, Gao *et al.* (2021) sugiere que la influencia del tiempo de reacción debe ser evaluada para cada tipo de biomasa es decir que el tiempo de reacción óptimo debe determinarse experimentalmente, sin embargo puede variar de minutos a horas, y también se deberá considerar el tipo de carbonización hidrotermal que se va a realizar ya sea por el método convencional o por microondas (Gao *et al.*, 2021). Investigaciones como la de Xu *et al.* (2020) y Elaigwu & Greenway (2016), afirman que la carbonización hidrotermal realizada por método convencional lleva mucho

tiempo en la etapa de reacción y requiere mucha energía para mantener su temperatura; a diferencia del calentamiento por microondas, que es muy eficiente en el calentamiento selectivo de la materia prima, ya que no se desperdicia energía en calentar la muestra (Xu *et al.*, 2020).

Se podrían analizar otra serie de parámetros como la potencia y el uso de catalizador. En cuanto al uso de catalizador, los más usados para la HTC comprenden sales alcalinas y ácidos. Sin embargo, su uso dependerá de los objetivos de cada investigación, de hecho, en el trabajo de Remón *et al.* (2019) se descubrió que la adición de un catalizador no tuvo una influencia significativa en la conversión de biomasa general (Remón *et al.*, 2019). Por otra parte, algunos estudios manifiestan que influye positivamente en las características del hidrocarbón obtenido, por ejemplo Longprang *et al.* (2020) concluyeron que tiene un efecto sobre la porosidad del producto, sin embargo, también en el mismo artículo se plantea que el parámetro que mayor efecto tuvo en el rendimiento y propiedades estructurales fue la temperatura (Longprang *et al.*, 2020). Investigaciones como la de Chen *et al.*, (2012) muestran que la adición de ácido sulfúrico como catalizador facilita la carbonización del bagazo de caña de azúcar en conjunto con el aumento del tiempo de calentamiento (W. H. Chen *et al.*, 2012). Sin embargo, el uso de catalizador debe controlarse cuidadosamente ya que las altas concentraciones de ácido pueden conducir a la degradación de azúcares reductores a subproductos indeseables, afectando los rendimientos (Gao *et al.*, 2021).

En el caso de la potencia, se ha identificado que una alta potencia de microondas provoca un aumento en el rendimiento de productos líquidos y gaseosos con una disminución en el rendimiento de sólidos, especialmente si se utilizan tiempos de reacción prolongados (Sabzoi *et al.*, 2018). Por tal razón, es un parámetro que debe controlarse para evitar una degradación excesiva de la materia y a su vez ahorrar costos de energía, los niveles de potencia recomendados dependerán de cada equipo y sus características.

De todos los parámetros, se resalta en este artículo la importancia de dos en particular, los cuales son la temperatura y el tiempo, ya que los efectos de ambos factores han sido catalogados por distintas investigaciones como los que más han influenciado los rendimientos del hidrocarbón y su contenido de carbono. Al obtener respuestas tan favorables, se obtienen productos y subproductos con alto potencial energético, tal y como se observa en las Tablas 1 y 2.

En cuanto a la carbonización hidrotermal convencional, se resaltan estudios como el de Suarez et al. (2020), quienes carbonizaron residuos industriales de manzana, con resultados prometedores como enmiendas del suelo, obteniendo hidrocarburos de hasta 96% de rendimiento del sólido y 80% de contenido de carbono, siendo sometido a una temperatura de 180°C y 230°C durante 2 y 4 horas. Concluyendo que las características del hidrocarbón dependerán de la temperatura de reacción y de la duración del proceso (Suárez *et al.*, 2020)

Méndez et al. (2019) reportaron los desechos de macroalgas utilizadas para obtener hidrocarbón, ellos estudiaron el efecto de la temperatura (200°C y 230°C) y el tiempo (2 horas y 6 horas) sobre el rendimiento. Se observó que el contenido de carbono y el mayor poder calorífico aumentaban con la carbonización hidrotermal. Además, se obtuvieron rendimientos de hidrocarbón de hasta 60% a 230° C, y luego de 6 horas mostraron un poder calorífico superior de 23.25 MJ / kg, similar al del lignito (Méndez *et al.*, 2019).

Chen et al., (2017) obtuvieron hidrocarbón a partir de desechos de cáscara de sandía a temperaturas entre 190° C y 260° C durante 1 h, 6 h y 12 h, respectivamente, concluyeron que la temperatura tenía una influencia más notable sobre el rendimiento del hidrocarbón en comparación con el tiempo de reacción. Aproximadamente el 95% de la materia seca se

convirtió en hidrocarbón a 190° C, mientras que el 56% se convirtió a 260° C, debido a que las macromoléculas en la biomasa sufrieron una degradación severa y formaron aceite y gases líquidos a alta temperatura. Una temperatura alta también podría causar una degradación secundaria del hidrocarbón durante el proceso de carbonización y, por lo tanto, reducir su rendimiento (Chen *et al.*, 2017).

Azaare et al. (2021) también investigaron sobre cáscaras de sandía, pero realizando una mezcla de cáscaras de piña y sandía en partes iguales sometidas a HTC, proceso también llamado Co-Carbonización Hidrotermal, que les permitió obtener hidrocarbón, y utilizarlo como sustituto de leña para calefacción doméstica debido a su contenido de energía que oscila entre 18,71 y 22,34 MJ / kg, lo que es similar a los combustibles sólidos. Demuestran que el rendimiento del hidrocarbón disminuye con el aumento de la temperatura y el tiempo de residencia, mientras que el contenido de energía del hidrocarbón aumenta con el aumento de la temperatura y el tiempo de residencia (Azaare *et al.*, 2021).

Cai et al; (2016) informaron del proceso de HTC al tallo del tabaco y consiguieron que el contenido de carbono del hidrocarbón aumentara de un 46,5% a 65,2%, también se obtuvo un alto rendimiento energético (entre el 60% y 80%) con la consiguiente disminución del contenido de hidrógeno y oxígeno. Sin embargo, el rendimiento del hidrocarbón disminuyó con el aumento de la temperatura y el tiempo, se obtiene un rendimiento de hidrocarburos del 80% a 180° C en contraste con un rendimiento del 41% a 260 °C. Lo cual posiblemente fue causado por la mayor descomposición primaria de las estructuras de biomasa o descomposición secundaria del residuo sólido (Cai *et al.*, 2016).

Valorización de residuos agroindustriales mediante carbonización hidrotermal asistida por microondas

Tabla 1. Condiciones operaciones y aplicaciones de materias primas sometidas a HTC convencional.

Biomasa	Composición elemental de la biomasa	Condiciones operacionales	Aplicaciones del Hidrocarbón	Subproducto líquido
Cascaras de sandía (Chen et al., 2017).	C: 41,18% H: 6,56% O: 41,45% N: 1,63% Cenizas: 9,17%	Temperatura: 190 °C y 260 °C Tiempo: 1 hora, 6 y 12 horas	Enmienda del suelo	Nutrientes orgánicos C y N, P, K que puede tener valor agronómico como fertilizantes líquidos.
Bagazo de manzana (Suárez et al., 2020)	C: 47,1% H: 6,4% O: 45,9% N: 0,5%	Temperatura: 180 y 230°C Tiempo: 2 y 4 horas	Combustible CO ₂ neutro (30 MJ/kg) y mejorador de suelos.	Compuestos fenólicos y ácidos grasos saturados
Desechos de macroalgas (Méndez et al., 2019).	C: 43,99% H: 5,95% O: 36,13% N: 5,21% Cenizas: 7,70% HHV: 18,49 MJ/Kg	Temperatura: 200 °C y 230 °C Tiempo: 2 y 6 horas	Aplicaciones energéticas (23.25 MJ/kg)	No se menciona
Tallos de tabaco (Cai et al., 2016).	C: 46,22% H: 6,06% O: 43,38% N: 2,37% Cenizas: 3,05% HHV: 18,78 MJ/Kg	Temperatura: 180, 200, 220, 240 y 260 °C Tiempo: 1, 2, 4, 8 y 12 horas	Aplicaciones energéticas (18.7–27.2 MJ/kg)	No se menciona
Cáscara de Prosopis africana (Elaigwu & Greenway, 2016b)	C: 46.58% H: 6.94% O: 44.91% N: 1.57% Cenizas: 3.77% HHV: 17.64 (MJ/Kg)	Tiempo: 120, 180, 240 minutos Temperatura: 200°C	Producto de alto valor energético (22.53 MJ/Kg)	No se menciona

2.1.4 Carbonización Hidrotermal Asistida por Microondas (MAHTC)

La carbonización hidrotermal asistida por microondas (MAHTC) permite la conversión de carbohidratos puros en un material de carbono utilizando temperaturas de procesamiento suaves (por debajo o iguales a 200°C) que pueden mejorar el rendimiento del hidrocarbón (Cruz *et al.*, 2018). Además de esta baja temperatura facilita la ruptura de enlaces C-H y C-O, disminuyendo el contenido de hidrógeno y oxígeno, y a su vez permitiendo que los enlaces C-C no se rompan, aumentando su porcentaje de carbono (Z. Liu *et al.*, 2013).

La MAHTC se considera un método potencialmente más rápido que el convencional y los estudios han demostrado que tiene mayor éxito en la recuperación de productos valiosos a partir de carbohidratos puros y desechos orgánicos (Zhang *et al.*, 2018). Este proceso se da debido a la conversión de la radiación electromagnética (microondas) en energía térmica dentro de la biomasa. Por lo tanto, es un calentamiento homogéneo y rápido que reduce significativamente el tiempo, costo y energía en comparación con los procesos convencionales, siendo un método amigable con el medio ambiente.

Mientras que en un proceso de calentamiento convencional el calor se transfiere a la superficie de un material por conducción/convección o radiación y luego se transfiere hacia las regiones interiores más frías por conducción térmica, en un proceso de calentamiento con microondas sucede lo opuesto, cuando una materia prima se somete a microondas dentro de un campo eléctrico alterno, la energía se absorbe uniformemente desde adentro, eliminando el riesgo de que la superficie del material se sobrecaliente y se degrade, sin que la parte interna se haya calentado, como se muestra en la Figura 4. Además el efecto del calentamiento por microondas es casi instantáneo, por ello se ha considerado una de las

tecnologías más prometedoras para reemplazar el calentamiento convencional durante la valorización de la biomasa (Kostas *et al.*, 2017).

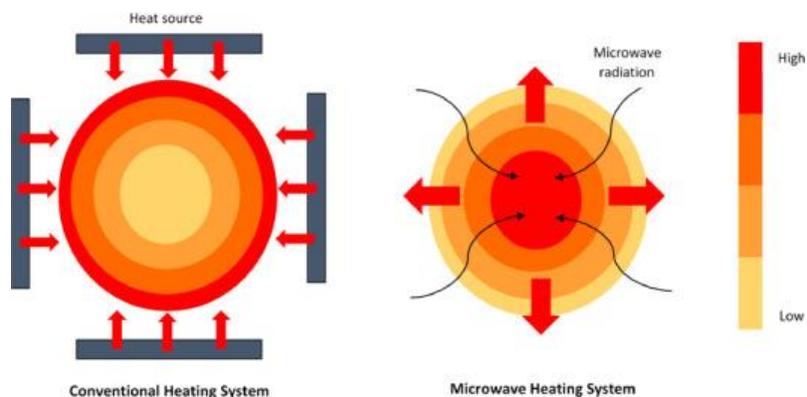


Figura 4. Comparación entre el sistema de calentamiento convencional y microondas.

Fuente: (Zulkornain *et al.*, 2021)

Xu *et al.*, (2020) estudiaron las ventajas de la carbonización hidrotermal asistida por microondas utilizando hojas secas del árbol de fénix, obtuvieron un hidrocarbón de alto contenido energético y demostraron que la tecnología de microondas tiene principalmente dos efectos principales, puede mejorar la eficiencia del calentamiento y promover la rápida disolución de biomasa, acelerando el progreso de la carbonización (Xu *et al.*, 2020).

Elaigwu & Greenway (2016b) afirman que la carbonización hidrotermal asistida por microondas tiene éxito en la preparación de hidrocarbóns como las preparadas por el método convencional. Por ejemplo, en un estudio realizaron MAHTC a partir de glucosa a 200°C entre 5 a 60 minutos en un horno microondas, y luego caracterizaron el hidrocarbón obtenido. Llegaron a la conclusión de que el enfoque hidrotermal asistido por microondas es rápido y sencillo de preparar hidrocarbón, lo que reduce el tiempo de procesamiento. Además, las propiedades energéticas del hidrocarbón preparados mostraron un mayor aumento en el poder calorífico, en comparación con el material de partida. En 20 minutos

de carbonización hidrotermal asistida por microondas, el contenido de carbono en el hidrocarbón fue comparable a 240 minutos por carbonización hidrotermal convencional, ambos bajo la misma temperatura, relación sólido-líquido y sin necesidad de aditivos (Elaigwu & Greenway, 2016a).

Estos mismos autores en otro trabajo presentan una investigación con resultados satisfactorios en el uso del calentamiento por microondas para producir materiales carbonosos, señalando que la tecnología de microondas resulta ser más eficiente que los métodos convencionales, ya que su calentamiento es selectivo, rápido y homogéneo, permitiendo un procesamiento corto y económico. Esto se concluyó debido a las comparaciones entre ambos métodos, aplicados al residuo de cáscara de *Prosopis africana*, obteniendo que se puede lograr una transformación como 200°C, siendo el proceso asistido por microondas más rápido en la descomposición del residuo, en solo 20 minutos en el horno microondas, en comparación con el patrón de descomposición producido durante 240 minutos en el horno convencional, alcanzó niveles similares de conversión (Elaigwu & Greenway, 2016b).

Esto también fue informado por Cruz et al., (2018) quienes obtuvieron carbono microporoso a partir de la carbonización hidrotermal asistida por microondas, tomando como biomasa las semillas de Asaí, una fruta amazónica. De manera similar, se investigaron las rutas de carbonización hidrotermal convencionales (es decir, la carbonización en horno y la activación química). En conclusión, se obtuvo, un carbono microporoso renovable, con una densidad aparente bien asociada, y una satisfactoria capacidad de almacenamiento de metano de 140 V/V, que representa un gran potencial como adsorbente para almacenamiento de gas natural.

Además, Elaigwu y Greenway (2016) investigaron la carbonización hidrotermal, pero esta vez, el material utilizado fue la cáscara de canola, un material vegetal de desecho, mediante el estudio de los parámetros del proceso, como la temperatura de reacción y el tiempo de residencia en los rendimientos de masa, y las propiedades energéticas de hidrocarburo. El procedimiento consistió en calentar la materia prima en agua desionizada en un horno microondas a temperaturas de 150°C a 200°C durante un período específico. Los resultados indicaron que los rendimientos máxicos disminuyeron a medida que aumentaron la temperatura de reacción y el tiempo de residencia, lo que condujo a una mejora en las propiedades energéticas del hidrocarburo preparado. La reacción fue rápida en los primeros 20 minutos y luego se estabilizó. Las propiedades energéticas de los hidrocarbóns preparados son consistentes con estudios previos, que muestran que los hidrocarbóns tienen el potencial de ser utilizados como combustible sólido (poder calorífico de 21.57 MJ / Kg) (Elaigwu & Greenway, 2016c).

Autores como Kang et al. (2019), también obtuvieron hidrocarbóns de la carbonización hidrotermal asistida por microondas de residuos agrícolas, como tallos de maíz, bajo diferentes condiciones de reacción, su trabajo revela que la carbonización hidrotermal asistida por microondas es un proceso viable para producir hidrocarbóns, que se puede utilizar como combustible sólido directo o combustible auxiliar, también el análisis estadístico mostró que la temperatura de carbonización es el parámetro dominante que determina el rendimiento del producto, así como el poder calorífico y la calidad del hidrocarburo (Kang *et al.*, 2019).

Li et al. (2019) obtuvieron hidrocarbón de paja de arroz mediante tratamiento hidrotermal asistido por microondas. Este producto tenía contenido de carbono de 37.44% a 43.31%,

ricos en oxígeno, y se observó que el equilibrio de las reacciones de carbonización hidrotermal se podía lograr rápidamente en el entorno de microondas. Además, el hidrocarbón pudo adsorber eficazmente los contaminantes del modelo utilizados en el experimento. En resumen, sus resultados sugieren que el tratamiento hidrotermal asistido por microondas es un método eficaz para la producción rápida de hidrocarbón, además aquellos obtenidos de paja de arroz son adsorbentes prometedores para la eliminación de contaminantes del agua, como los orgánicos y los metales pesados (Li *et al.*, 2019)

Cao *et al.* (2019) también utilizaron un catalizador en su estudio sobre las algas rojas (*Gracilaria lemaneiformis*), pero no solo para obtener hidrocarbón; se ha tomado provecho de la fracción líquida ya que se obtuvieron precursores químicos como el ácido levulínico, que se considera como uno de los doce “Productos químicos de mayor valor agregado de biomasa” (Laboratorio Nacional del Noroeste Pacífico (PNNL) y Laboratorio Nacional de Energía Renovable (NREL), 2004). Obtuvieron que el hidrocarbón resultante mostraba aproximadamente un 45-55% de rendimiento energético y poderes caloríficos superiores de 19 y 25 MJ/Kg además se produjo el rendimiento más alto de ácido levulínico de 16.3% en peso (Cao *et al.*, 2019a).

Como se explicó anteriormente, los resultados del proceso MAHTC también dependerán del tipo de biomasa, de hecho, las materias primas lignocelulósicas demuestran mayor contenido de carbono, como en el estudio de Guiotoku *et al.* (2009) cuando se usa calentamiento por microondas a 200°C en medios acuosos ácidos para carbonizar aserrín de pino (*Pinus sp.*) y α -celulosa en tres tiempos de reacción diferentes. Obtienen materiales lignocelulósicos carbonizados, y afirman que MAHTC permite la hidrólisis seguida de la carbonización, en menor tiempo y condiciones más suaves para obtener materiales enriquecidos en carbono (Guiotoku *et al.*, 2009). Esto coincide con el estudio de Shao *et al.* (2019) que demuestran el potencial de los residuos verdes (hojas y ramas secas) como

Valorización de residuos agroindustriales mediante carbonización hidrotermal asistida por microondas

material absorbente y fuente de energía, debido a que son biomasa lignocelulósicas. Además evidencia la influencia de factores como la temperatura, el tiempo de reacción y la relación líquido-sólido en la obtención de microesferas de hidrocarburo a una temperatura de 130°C, un tiempo de 1 hora y una relación líquido-sólido de 8:1 (Shao *et al.*, 2019).

Tabla 2. Condiciones operaciones y aplicaciones de materias primas sometidas a MAHTC

Biomasa	Composición elemental de la biomasa	Condiciones operacionales	Aplicaciones del Hidrocarbón	Subproducto líquido
Hojas secas de árbol de fénix (Xu et al., 2020).	C: 47.27% H: 6.01% O: 45.91% N: 0.79% Cenizas: 6.83% Humedad: 20.95% HHV: 16.38 MJ/Kg	Tiempo: 30,60 y 90 minutos Temperatura: 220,230,240, 250 y 260°C	Producto de alto valor energético (20.19 MJ/Kg)	Compuestos aromáticos estructurales, incluidas pequeñas moléculas fenólicas como hidroquinona, catecol y metilfenol.
Cáscara de Prosopis africana (Elaigwu & Greenway, 2016a)	C: 46.58% H: 6.94% O: 44.91% N: 1.57% Cenizas: 3.77% HHV: 17.64 (MJ/Kg)	Tiempo: 5,10,15,20 minutos Temperatura: 200°C	Producto de alto valor energético (22.37 MJ/Kg) con potencial de uso a gran escala	No se menciona
Cáscara de canola (Elaigwu & Greenway, 2016c).	C: 42.56% H: 6.62% O: 44.41% N: 6.41%	Tiempo: 5,10,15,20,30 minutos Temperatura: 200°C	Combustible sólido (21.57 MJ / Kg)	No se menciona
Tallos de maíz (Kang et al., 2019)	C: 43.64% H: 5.76% O: 49.15% N: 1.24% Cenizas: 4.91%	Tiempo: 15, 30,45, 55 minutos Temperatura: 122, 150, 190, 230, 257 °C	Combustible sólido (22.82 MJ / Kg)	Subproducto líquido con potencial de recuperación de elementos bioquímicos de valor agregado.

Humedad:
4,75%

Bagazo de arroz (Li et al. (2019))	No se menciona		Tiempo: 40, 50, 60, 70 minutos Temperatura: 160, 180, 200 °C	Potencial como absorbente para descontaminar agua	No se menciona
Algas rojas (Gracilaria lemaneiformis) (Cao, 2019)	C: 33.5% H: 5.2% O: 60.0% N: 1.3% Cenizas: 4.91% HHV: 12.5 MJ/Kg		Tiempo: 1, 5, 10, 20, 30, 40 minutos Temperatura: 160, 180, 200 °C Catalizador: Concentraciones de 0, 0.1, 0.2, 0.4 y 0.6 M	Materiales carbonosos de alta eficiencia energética (24.7 MJ/Kg)	Ácido levulinico, una molécula plataforma química para la síntesis de diversos productos como plastificantes, polímeros, productos farmacéuticos, herbicidas y aditivos para combustibles.
Aserrín de pino (Guiotoku et al., 2009).	C: 45.45% H: 6.22% O: 48.31% N: 0.02%		Tiempo: 60, 120, 240 minutos Temperatura: 200°C	Materiales carbonosos	No se menciona
Bagazo de caña de azúcar (W. H. Chen et al., 2012)	C: 39.78% H: 5.32% O: 50.98% N: 0.37% Ceniza: 3.55% Hemicelulosa: 29.92% Celulosa: 48.45% Lignina: 17.12%		Tiempo: 5, 15, 30 minutos Temperatura: 180°C Catalizador: Acido sulfurico concentraciones de 0 y 0.1 M	Combustible sólido	No se menciona

2.1.5 Resultados y discusión

Para este metaanálisis se considera la biomasa como efecto aleatorio para así incorporar datos correspondientes a diferentes estudios, pero con metodología similar y variables comunes, siendo así escogidas las siguientes: Aserrín de pino (Guiotoku *et al.*, 2009), algas rojas (Cao, 2019), bagazo de caña de azúcar (W. H. Chen *et al.*, 2012), bagazo de arroz (Li *et al.*, 2019), cáscara de canola (Elaigwu & Greenway, 2016c) y cáscara de *Prosopis africana* (Elaigwu & Greenway, 2016b).

Esta es una estrategia que podría usarse para estimar parámetros del modelo o para estimar el tamaño de la muestra para trabajos futuros a través del análisis estadístico de rendimiento y el contenido de carbono (Kumle *et al.*, 2021) porque la información de varios estudios podría considerarse en un solo modelo, pero considerando los diferentes estudios como conglomerados o “clusters”, a través de efectos aleatorios, debido a las diferencias naturales entre los estudios.

Considerando las variables de los diferentes estudios, se ajustan dos modelos estadísticos de tipo lineal generalizado tipo beta considerando dos respuestas: Rendimiento (rendimiento sólido) y Contenido de carbono. Teniendo en cuenta cuatro factores: Tiempo (tiempo de exposición del material en el microondas), temperatura (temperatura dentro del horno), catalizador (si fue utilizado o no en la reacción) y el tipo de biomasa, esta última como efecto aleatorio. Adicionalmente para la variable tiempo se decidió agrupar los diferentes rangos de tiempo de la siguiente forma: Desde 5 minutos hasta 10 minutos se denomina “T1”, desde 15 minutos hasta 20 minutos se denomina “T2”, desde 30 minutos hasta 50 minutos se denomina “T3” y desde 60 minutos hasta 240 minutos se denomina “T4”. Esta información se consideró en el metaanálisis como “tiempo modificado” o “t.m”.

Se utiliza el software de procesamiento de datos R³, y se analiza cada respuesta. Para la primera respuesta Rendimiento, se evalúan dos modelos lineales generalizados tipo beta.

Debido a que la variable de respuesta no se distribuye como una distribución normal, entonces, se necesita un modelo lineal generalizado, donde la variable de respuesta sigue una distribución beta, porque asume valores en el intervalo unitario estándar (0, 1) (Ferrari & Cribari-Neto, 2004).

Los parámetros estimados de los dos modelos se obtienen utilizando la función glmmTMB del software R, (Brooks *et al.*, 2017).

$$\text{logit}(\text{Rendimiento}) = \beta_{\text{intercept_Biomasa}} + \beta_{\text{tiempo}}(\text{tiempo}) + \beta_{\text{catalizador}}(\text{catalizador}) + \beta_{\text{temperatura}}(\text{temperatura}) + \varepsilon$$

Donde

$$\text{logit}(\text{Rendimiento}) = \log \frac{\text{rendimiento}}{1-\text{rendimiento}}, \text{ and } \beta_{\text{intercept_Biomasa}} = \beta_{\text{intercepto}} + \text{effect_Biomasa}$$

Note que

$$\widehat{\text{Rendimiento}} = \frac{e^{\hat{\beta}_{\text{intercepto_Biomasa}} + \hat{\beta}_{\text{tiempo}}*\text{tiempo} + \hat{\beta}_{\text{temperatura}}*\text{temperatura} + \hat{\beta}_{\text{catalizador}}*\text{Catalizador}}}{1 + e^{\hat{\beta}_{\text{intercepto_Biomasa}} + \hat{\beta}_{\text{tiempo}}*\text{tiempo} + \hat{\beta}_{\text{temperatura}}*\text{temperatura} + \hat{\beta}_{\text{catalizador}}*\text{Catalizador}}}$$

La representación del modelo cuando la respuesta es el contenido de carbono se hace de forma análoga.

³ (R Core Team (2021). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <https://www.R-project.org/>.)

Valorización de residuos agroindustriales mediante carbonización hidrotermal asistida por microondas

A continuación, se presenta en las tablas 3 y 4 el resumen estadístico de los modelos explorados. La diferencia entre el primer y el segundo modelo, es que el primero considera el efecto de la temperatura, mientras que el segundo no. Al realizar el análisis correspondiente se observa que el mejor modelo es aquel que no considera la temperatura, para efectos de esta investigación, ya que la temperatura tiende a ejercer mayor influencia sobre las propiedades fisicoquímicas del sólido, es decir sobre la respuesta contenido de carbono (Gao *et al.*, 2021), en lugar de la respuesta rendimiento del hidrocarbón.

Es importante mencionar que ninguno de los dos modelos consideró el efecto del catalizador ya que no poseía significancia estadística. Lo anterior en concordancia con estudios como los de Remón, et al (2019) y Li, et al (2019) en los que el uso de catalizador no tuvo una influencia significativa en el rendimiento del sólido, sin embargo, si afectaba las propiedades de los bioproductos líquidos y gaseosos (Remón et al., 2019) (Li et al., 2019).

Entonces, para el modelo 1 se tiene:

$$glmmTMB(R \sim t.m + T + (1|B))$$

Donde: “R” es Rendimiento, “t.m” es tiempo modificado, “T” es temperatura y “B” es el tipo de biomasa.

Tabla 3. Resumen estadístico del modelo 1 para la respuesta rendimiento.

Modelo	Efecto ajustado	Estimativo	Desviación estándar	Valor p	Otros estimativos del modelo
	<i>Intercepto</i>	1.295310	1.478964	0.3811	BIC: -39.31026
	t.mT2	-0.210890	0.136072	0.3811	

Modelo lineal	t.mT3	-0.340620	0.159503	0.0327
generalizado	t.mT4	-0.180936	0.260454	0.4872
tipo beta	T	-0.007942	0.007836	0.3108

glmmTMB ($R \sim t. \pi$
 $+ T + (1|B)$)

Por otro lado, el modelo 2:

glmmTMB ($R \sim t. m + (1|B)$)

Donde: “R” es Rendimiento, “t.m” es tiempo modificado y “B” es el tipo de biomasa.

Tabla 4. Resumen estadístico del modelo 2 para la respuesta rendimiento.

Modelo	Efecto ajustado	Estimativo	Desviación estándar	Valor p	Otros estimativos del modelo
Modelo lineal	<i>Intercepto</i>	-0.1912	0.2050	0.3509	BIC: -41.59892
generalizado	t.mT2	-0.2123	0.1402	0.1302	
tipo beta	t.mT3	-0.3250	0.1640	0.0475	
<i>glmmTMB</i> ($R \sim t. \pi$ $+ (1 B)$)	t.mT4	-0.1675	0.2643	0.5262	

Según el índice BIC el mejor modelo para la respuesta de rendimiento es el segundo, es decir el que no considera la temperatura. En la Tabla 4 se observa que el rango de tiempo de 30 a 50 minutos (T3), tiene un efecto significativo sobre la respuesta rendimiento, con

un nivel de significancia de 0.05. Esto también se puede apreciar en la Figura 5, donde el rendimiento comienza a disminuir a medida que incrementa el tiempo de reacción.

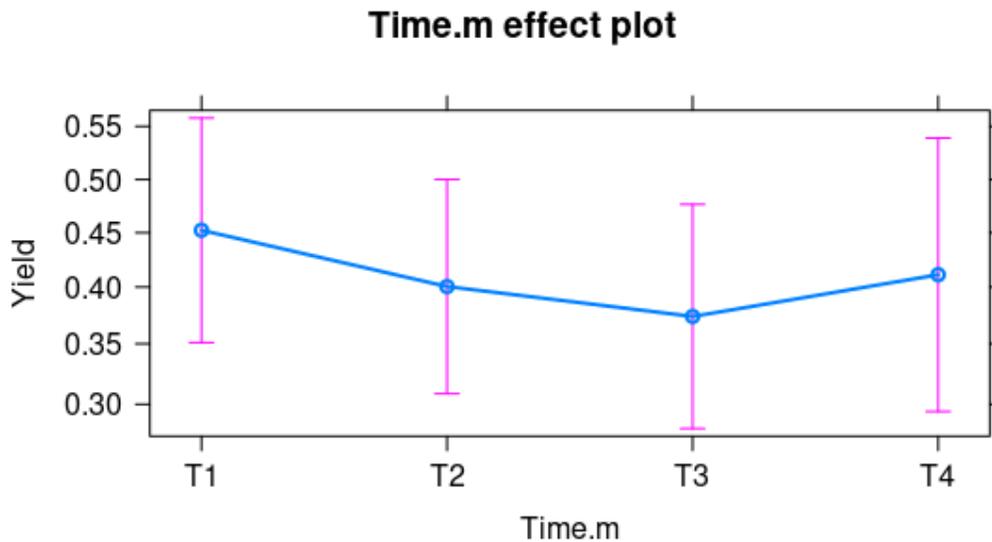


Figura 5. Efecto del tiempo sobre la respuesta rendimiento.

(Fuente: Elaboración propia)

Ahora para la segunda respuesta Contenido de Carbono, se evalúa un modelo lineal generalizado tipo beta, debido a que la variable de respuesta no se distribuye como una distribución normal, utilizando para ello la función `glmmTMB` del software R.

$$glmmTMB(C \sim t.m + T + (1|B))$$

Donde: "C" es Contenido de carbono, "t.m" es tiempo modificado, "T" es temperatura y "B" es el tipo de biomasa.

Tabla 5. Resumen estadístico del modelo para la respuesta contenido de carbono.

Modelo	Efecto ajustado	Estimativo	Desviación estándar	Valor p	Otros estimativos del modelo
Modelo lineal	<i>Intercepto</i>	-2.266993	0.539780	2.67e-05	BIC: -92.47067
generalizado	t.mT2	0.134290	0.052725	0.0109	AIC: -101.8
tipo beta	t.mT3	0.118449	0.061769	0.0552	
	t.mT4	0.208449	0.099387	0.0360	
<i>glmmTMB (C ~ t.n</i>	T	0.011981	0.002829	2.28e-05	
<i>+ T + (1 B))</i>					

En la Tabla 5 se observa que el rango de tiempo de 15 a 20 minutos (T2), tiene un efecto significativo sobre la respuesta contenido de carbono, al igual que la temperatura la cual fue muy significativa, con un nivel de significancia de 0.05. Es decir que la temperatura juega un papel importante en el contenido de carbono del hidrocarbón, esto también se corrobora en la Figura 6, en la cual el contenido de carbono incrementa a medida que aumenta la temperatura en el microondas. En cuanto al tiempo, se observa que, a partir del tiempo de 15 minutos en adelante, se empieza a dar un incremento progresivo en el contenido de carbono del hidrocarbón y con ello se espera a su vez, un aumento del poder calorífico.

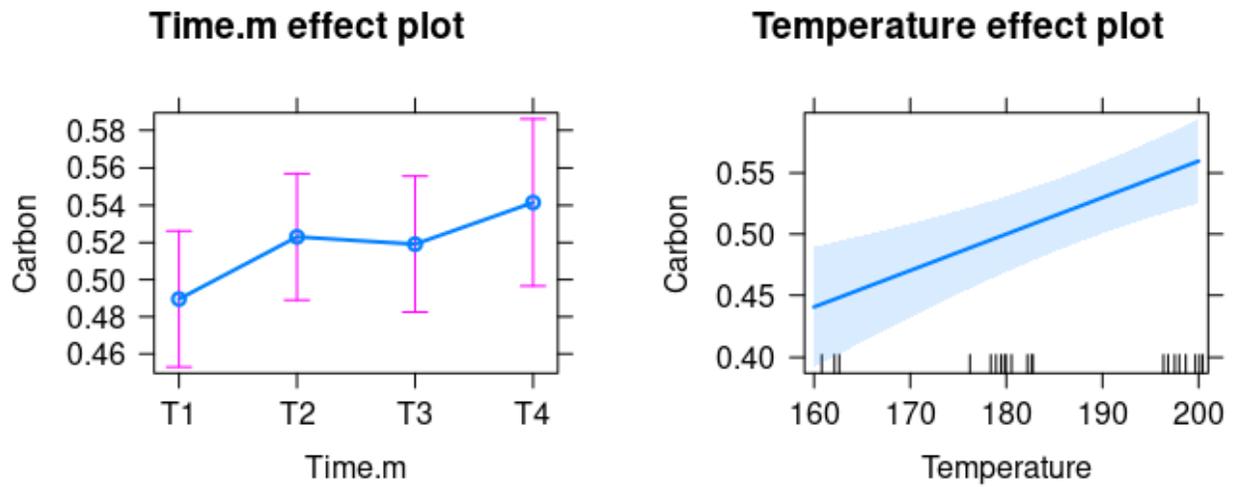


Figura 6. Efecto de los factores sobre la respuesta contenido de carbono.

Fuente: Elaboración propia

2.1.6 Conclusiones

Se concluye que en la carbonización hidrotermal asistida por microondas (MAHTC), el rendimiento del hidrocarbón está influenciado por el tiempo y el contenido de carbono del hidrocarbón, esta influenciado por la temperatura, y el tiempo.

Esto coincide con los estudios de Guiotoku et al. (2009) y Wang et al. (2020) en los cuales el rendimiento del hidrocarbón disminuye sustancialmente dentro de los primeros minutos de la reacción (Guiotoku *et al.*, 2009) (J. xin Wang *et al.*, 2020). A medida que avanza el tiempo de reacción se produce la carbonización de la biomasa provocando la formación de compuestos orgánicos y reduciendo el rendimiento, pero permitiendo el desarrollo de reacciones de condensación y re polimerización, que aumentan el contenido de carbono del hidrocarbón y disminuyen el contenido de oxígeno, lo que conlleva a un aumento del

poder calorífico (Lorente *et al.*, 2019). Sin embargo, la influencia del tiempo estará condicionada por el tipo de biomasa.

En términos generales la temperatura de reacción es considerada el factor más importante en la carbonización hidrotermal, ya que determina las propiedades fisicoquímicas del hidrocarbón, es decir influye directamente en el contenido de carbono de ésta, al permitir que se rompan los enlaces químicos dentro de la biomasa, lo que a su vez disminuye las cantidades de oxígeno e hidrógeno y aumenta las cantidades de carbono.

Adicionalmente la información revisada sobre diferentes estudios en los que se realiza MAHTC permite concluir el gran potencial que tiene este método termoquímico para obtener productos y subproductos de alto valor energético, debido a que el hidrocarbón posee características similares al carbón (Pandey *et al.*, 2015), esto se corrobora en las tablas 2 y 3 en las que se presentan estudios con productos de alto poder calorífico superior a 21 MJ/Kg valor por encima del lignito cuyo poder calorífico es de aproximadamente 19 MJ/Kg.

En este sentido, realizar este proceso con los residuos procedentes de la agroindustria representa una gran oportunidad de mejora en la sociedad y el ambiente, ya que el hidrocarbón puede reemplazar el uso de combustibles obtenidos a partir de recursos no renovables (como el carbón bituminoso y el lignito), disminuyendo los problemas de demanda del recurso, satisfaciendo las necesidades de la sociedad y minimizando las emisiones de dióxido de carbono, por lo tanto, contribuye a la lucha contra el cambio climático, reduciendo la dependencia a los combustibles fósiles y compensando las emisiones de CO₂ al tratarse de un material obtenido a partir de biomasa (que alguna vez fue desecho). La información presentada en este trabajo es un gran insumo para que en América Latina se aprovechen energéticamente los residuos procedentes de la

agroindustria, ya que la metodología de MAHTC puede implementarse a gran escala para posibles aplicaciones comerciales (Wang *et al.*, 2018).

3. Hipótesis y/o Predicciones

3.1 Hipótesis

Es posible valorizar los residuos de bagazo de arándanos y bagazo de manzana, a través de la carbonización hidrotermal asistida por microondas.

3.2 Predicciones

De esta investigación se espera que:

- El hidrocarbón obtenido a partir de carbonización hidrotermal asistida por microondas de bagazo de arándanos presenten un alto rendimiento y contenido de carbono.
- El bagazo de arándanos presente un mayor contenido de carbono y rendimiento que el bagazo de manzana.

4. Objetivos

4.1 Objetivo General

Evaluar el aprovechamiento de residuos agroindustriales mediante carbonización hidrotermal asistida por microondas.

4.2 Objetivos Específicos

- Estimar parámetros de un modelo que influyen en el rendimiento y contenido de carbono de biomásas sometidas a carbonización hidrotermal asistida por microondas, a partir de datos tomados de un metaanálisis.
- Estudiar las características fisicoquímicas de la biomasa a partir de carbonización hidrotermal asistida por microondas.
- Comparar mediante técnicas estadísticas el rendimiento y el contenido de carbono promedio, de los residuos de bagazo de arándanos con bagazo de manzana.
- Determinar potenciales aplicaciones del hidrocarbón obtenido desde un enfoque de sostenibilidad.

5. Metodología

5.1 Enfoque y tipo de investigación

La presente investigación tiene un enfoque cuantitativo tipo comparativo, donde las variables independientes son el contenido de humedad, temperatura, potencia del equipo y tiempo de reacción, y como variables dependientes, el rendimiento del hidrocarbón y el contenido de carbono.

5.2 Población o grupo focal de estudio

Los residuos de bagazo de arándanos y bagazo de manzana.

5.3 Lugar de estudio

Las muestras de bagazo de arándanos se obtuvieron en el Campo Experimental Maquehue de la Facultad de Ciencias Agropecuarias y Forestales de la Universidad de la Frontera (Figura 7), predio ubicado a 17 kilómetros al sur de Temuco, en la Comuna de Freire, en la Región de Araucanía (Chile).



Figura 7. Campo Experimental Maquehue (-38.8350878 -72.7009757,581m).

Fuente: (Google, s. f.)

Las muestras de bagazo de manzana se obtuvieron del Fundo Loncovaca, ubicado en el km 4 Camino Botrolhue, Temuco, en la Región de Araucanía (Chile), que cuenta con 28 hectáreas y una producción de 5 ton/año (Figura 8). En el fundo Loncovaca se cosechan 5 variedades de manzana las cuales son: Elstar, Royal Gala, Braeburn, Red Chief y Jonagold.



Figura 8. Fundo Loncovaca (-38.7371254,-72.6597393,582m).

Fuente: (Google, s. f.)

5.4 Métodos

La metodología utilizada buscó dar respuesta a los objetivos específicos de la investigación, los cuales están detallados en el capítulo 4. La metodología se describe en la Figura 9, a continuación:



Figura 9. Metodología

5.4.1 Estimación de parámetros que influyen en la respuesta

Se realizó una revisión bibliográfica referente a la carbonización hidrotermal (tanto el método convencional como la asistida por microondas), con el fin de profundizar el efecto de los parámetros operacionales en los productos obtenidos a partir de residuos agroindustriales, con esta información se realiza el metaanálisis. Un metaanálisis se define como un estudio que recopila toda la información disponible, agrupándola según un tema

específico y evaluándola mediante herramientas estadísticas válidas (Díaz & Cahua, 2014). El objetivo de este metaanálisis fue verificar la influencia de algunos factores sobre el rendimiento del hidrocarbón y el contenido de carbono de este, a partir del proceso de carbonización hidrotermal asistida por microondas (MAHTC).

Por lo tanto, la revisión bibliográfica comenzó con la definición de las variables primarias y secundarias que serán analizadas y que se deben encontrar en los artículos seleccionados, las variables primarias serán la carbonización hidrotermal tanto la convencional como la asistida por microondas, y las variables secundarias a considerar rendimiento del sólido, contenido de carbono, tiempo de reacción, temperatura y materia prima o biomasa (tipo orgánico). Esta revisión sistemática incluyó una síntesis cualitativa y cuantitativa para tener datos que puedan ser analizados y comparados estadísticamente.

La información de los artículos científicos seleccionados se analizó en el software R a partir de modelos lineales generalizados mixtos, con el fin de obtener información sobre la influencia de los factores en el rendimiento y contenido de carbono de las diferentes residuos agroindustriales o materias primas de los artículos científicos.

5.4.2 Estudio de las características fisicoquímicas de los residuos a partir de carbonización hidrotermal asistida por microondas.

Se realizó el acondicionamiento de las muestras, reduciéndolas de tamaño a través de trituración con minipimer durante 5 minutos; con el propósito de homogeneizar las materias primas antes de la caracterización. En este estudio no se midió el tamaño de la partícula debido a que las muestras luego de ser trituradas no eran sólidas, sino líquidas; esta característica favorece el proceso de carbonización hidrotermal.

Como parte de la caracterización fisicoquímica inicial se realizó análisis elemental y análisis proximal. Para ello, se utilizaron diferentes métodos tales como: el método gravimétrico para obtener el contenido de humedad, a partir del cálculo de la pérdida de agua de la muestra de 5 gramos a causa de su evaporación, también se obtuvo el contenido de cenizas, mediante el cálculo por volatilización de la materia orgánica en un horno de secado, para obtener información acerca de la materia volátil y contenido de carbono fijo; se utiliza un modelo termogravimétrico, en cuanto a la composición de las materias primas se obtuvo utilizando un analizador elemental (analizador elemental CHNS, Eurovector EA 3000) tomando para ello 200 mg de muestra seca.

Carbonización hidrotermal asistida por microondas de las materias primas

Se introducen 5 gramos de las materias primas licuadas de bagazo de arándanos y bagazo de manzana respectivamente, en un reactor de microondas (CEM Discover), con el fin de realizar la carbonización hidrotermal asistida por microondas (MAHTC).

Este proceso se llevó a cabo mediante un diseño experimental de dos niveles tipo factorial 2^4 con una sola replica y 4 puntos centrales para bagazo de manzana y 3 puntos centrales para bagazo de arándanos proporcionado por el software *Design expert 11*; donde los factores a estudiar fueron tiempo (30, 60 y 90 minutos), temperatura (160, 180 y 200°C), contenido de humedad (70, 80 y 90%), potencia del microondas (50, 150 y 250 Watts); y las respuestas fueron el rendimiento másico del hidrocarbón y contenido de carbono, como se observa en la matriz de diseño de experimentos Tabla 6 y Tabla 7. Es importante mencionar que para disminuir el margen de error en las muestras de bagazo de manzana se decide trabajar con 4 puntos centrales, debido a la dificultad para que esta materia prima

se mantuviera húmeda; para el bagazo de arándanos no se presenta ese inconveniente por ello se trabaja con solo 3 puntos centrales.

Tabla 6. Matriz experimental para la carbonización hidrotérmal asistida por microondas de bagazo de manzana

Tratamiento	Valores Codificados				Valores reales				Comentario
	X1	X2	X3	X4	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Humedad (%)	Potencia (W)	
1	-1	-1	1	1	160	30	90	250	Ninguno
2	1	-1	-1	1	200	30	70	250	Ninguno
3	-1	-1	-1	1	160	30	70	250	Ninguno
4	1	1	1	-1	200	90	90	50	Ninguno
5	-1	-1	1	-1	160	30	90	50	Ninguno
6	-1	1	1	1	160	90	90	250	Ninguno
7	0	0	0	0	180	60	80	150	Punto central
8	1	1	-1	1	200	90	70	250	Ninguno
9	0	0	0	0	180	60	80	150	Punto central
10	1	-1	1	-1	200	30	90	50	Ninguno
11	1	-1	1	1	200	30	90	250	Ninguno
12	-1	1	-1	1	160	90	70	250	Ninguno
13	0	0	0	0	180	60	80	150	Punto central
14	1	-1	-1	-1	200	30	70	50	Ninguno
15	-1	1	1	-1	160	90	90	50	Ninguno
16	0	0	0	0	180	60	80	150	Punto central
17	1	1	1	1	200	90	90	250	Ninguno
18	1	1	-1	-1	200	90	70	50	Ninguno
19	-1	1	-1	-1	160	90	70	50	Ninguno
20	-1	-1	-1	-1	160	30	70	50	Ninguno

Tabla 7. Matriz experimental para la carbonización hidrotérmal asistida por microondas de bagazo de arándanos.

Tratamiento	Valores Codificados				Valores reales				Comentario
	X1	X2	X3	X4	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Humedad (%)	Potencia (W)	
1	1	-1	-1	1	200	30	70	250	Ninguno
2	-1	-1	1	-1	160	30	90	50	Ninguno

Valorización de residuos agroindustriales mediante carbonización hidrotermal asistida por microondas

Tratamiento	Valores Codificados				Valores reales				Comentario
	X1	X2	X3	X4	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Humedad (%)	Potencia (W)	
3	1	1	-1	-1	200	90	70	50	Ninguno
4	1	1	-1	1	200	90	70	250	Ninguno
5	-1	-1	1	1	160	30	90	250	Ninguno
6	1	1	1	1	200	90	90	250	Ninguno
7	1	1	1	-1	200	90	90	50	Ninguno
8	1	-1	-1	-1	200	30	70	50	Ninguno
9	0	0	0	0	180	60	80	150	Punto central
10	-1	1	-1	-1	160	90	70	50	Ninguno
11	-1	1	-1	1	160	90	70	250	Ninguno
12	-1	-1	-1	1	160	30	70	250	Ninguno
13	0	0	0	0	180	60	80	150	Punto central
14	-1	1	1	-1	160	90	90	50	Ninguno
15	-1	-1	-1	-1	160	30	70	50	Ninguno
16	1	-1	1	-1	200	30	90	50	Ninguno
17	1	-1	1	1	200	30	90	250	Ninguno
18	0	0	0	0	180	60	80	150	Punto central
19	-1	1	1	1	160	90	90	250	Ninguno

5.4.3 Comparación de las respuestas entre las materias primas (residuos de bagazo de arándanos y bagazo de manzana)

Para el estudio estadístico de los residuos de bagazo de arándanos y manzana, se realizó inicialmente un análisis descriptivo para cada una de las materias primas, esto con el objeto de percibir características generales del conjunto de datos y conocer el comportamiento de las respuestas (rendimiento y contenido de carbono) frente a los factores (temperatura, tiempo, potencia, humedad).

Posteriormente se realizó el análisis de varianza, en el cual se exploran modelos con respuesta normal y no normal. Los modelos lineales generalizados con respuesta beta tipo no normal se exploraron debido a que las respuestas (rendimiento y contenido de carbono)

toman valores entre 0 y 100 (son porcentajes), por lo tanto, para estos casos la respuesta es transformada a valores entre 0 y 1.

Los modelos explorados se evalúan con y sin interacciones, con el fin de conocer aquellos factores que tienen influencia sobre las respuestas. En los casos donde se observa una mayor interacción, con un nivel de significancia de 0.05, se exploran y analizan las gráficas correspondientes.

Adicionalmente se realiza la comparación entre los rendimientos y contenido de carbono de las biomásas, mediante un test no paramétrico de Wilcoxon, esta es una prueba que se usa para comparar el rango medio de dos muestras relacionadas y determinar si existen diferencias entre ellas, con un nivel de significancia de la prueba de 0.05.

Por último, se exploraron modelos de superficie de respuesta con el fin de conocer el valor óptimo o máximo de la respuesta de contenido de carbono en ambas biomásas (bagazo de arándanos y bagazo de manzana).

Se escoge desde el inicio el nivel de significancia de 0.05 de acuerdo a criterios explícitos de inferencia estadística, además tal y como lo afirma Pericchi & Pereira el nivel de significancia está asociado al tamaño de las muestras recomendando que, para grupos de 20 muestras, el valor de significancia sea de 0.05 (Pericchi & Pereira, 2016).

5.4.4 Determinación de potenciales aplicaciones desde un enfoque de sostenibilidad.

Se realizó una caracterización de los productos obtenidos, a través de microscopia electrónica de barrido, análisis elemental y poder calorífico. Para el caso de bagazo de arándanos se utilizó el microscopio electrónico de barrido de presión variable (VP-SEM) Hitachi SU 3500, y para el bagazo de manzana microscopio electrónico de barrido modalidad STEM.

Valorización de residuos agroindustriales mediante carbonización hidrotermal asistida por microondas

Esta información en conjunto con las revisiones bibliográficas realizadas, permitieron determinar las diferentes aplicaciones que puede tener el hidrocarbón obtenido, teniendo en cuenta un enfoque de sostenibilidad, que incluyera los siguientes criterios: económico, social y ambiental.

6. Resultados y Análisis

6.1 Caracterización de las materias primas

Como parte de la caracterización fisicoquímica de las biomásas (bagazo de arándanos y bagazo de manzana), se realizó análisis elemental de las muestras, y posteriormente se realiza análisis termogravimétrico (TGA) o proximal.

6.1.1 Análisis elemental

Es una técnica realizada con un analizador elemental (EUROVECTOR EA 3000) que permite determinar el contenido total de carbono (C), hidrógeno (H), nitrógeno (N) y azufre (S) y oxígeno (O) presentes en las muestras.

Tabla 8. Análisis elemental de bagazo de arándanos (%m/m)

Elemento	Experimental
C	57,13%
H	7,07%
O	34,96%
N	0,83%
S	No Definido

Tabla 9. Análisis elemental de bagazo de manzana (%m/m)

Elemento	Experimental
C	37,68 %
H	6,15 %
O	55,35 %
N	0,34 %
S	No Definido

De acuerdo a las Tablas 8 y 9, el contenido inicial de carbono (C) es mayor en el bagazo de arándanos que en el bagazo de manzana. También se observa que ambas biomásas presentan altos contenidos de oxígeno (O) especialmente la biomasa de bagazo de manzana. Para ambas se consideran despreciables los contenidos de azufre (S). Es importante notar que al momento de la carbonización hidrotermal con las temperaturas de

200°C el contenido de carbono aumentaría, mientras que el contenido de hidrógeno y oxígeno disminuiría (Nizamuddin et al., 2017).

6.1.2 Análisis proximal

El análisis proximal comprende la determinación de los porcentajes de humedad y cenizas (Las siglas “ND” significan “No definido”).

Tabla 10. Análisis proximal de bagazo de arándanos (%m/m)

Elemento	Experimental	Teórico (Caballero et al, 2003)
Humedad	90 %	83.0%
Cenizas	0.15 %	ND
Proteína	ND	0.7%
Fibra	ND	1.5%
Carbohidratos	ND	15.3%

Tabla 11. Análisis proximal de bagazo de manzana (%m/m)

Elemento	Experimental	Teórico (Zhang et al, 2018) (Caballero et al, 2003)
Humedad	5.97%	ND
Cenizas	0.48%	2.47 %
Proteína	ND	0.19%
Fibra	ND	2.70%
Carbohidratos	ND	15.25%

Se observa en las Tablas 10 y 11 que el bagazo de arándanos presenta en su estado inicial una alta humedad, lo cual facilitó el proceso de carbonización hidrotermal, con respecto al bagazo de manzana cuyo contenido de humedad inicial era bajo. Ambas biomásas por su parte presentaron un bajo contenido de cenizas, permitiendo con ello un mayor porcentaje útil en la reacción y un bajo nivel de impurezas. Elementos como la proteína, fibra y

carbohidratos, no fueron analizados experimentalmente, pero se presentan datos teóricos con el fin de dar una perspectiva más amplia de las características de las biomásas; por ejemplo, Caballero et al. (2003) consideran que el nivel de carbohidratos de la manzana y arándano es alto en comparación con la naranja y (11.7%) y fresa (7%) (Caballero et al., 2003), esta característica facilita los procesos de carbonización hidrotérmica ya que permite la conversión de carbohidratos puros en un material de carbono utilizando temperaturas de procesamiento suaves (por debajo o iguales a 200° C) (Cruz *et al.*, 2018).

6.2 Comparación estadística del rendimiento y el contenido de carbono de las materias primas

El diseño experimental realizado para ambas biomásas evaluó las interacciones de las variables: temperatura, tiempo, humedad (contenido de agua) y potencia del microondas, sobre dos respuestas: Rendimiento (%) y Contenido de Carbono (%).

Se inicia con un análisis descriptivo, el cual es un resumen del conjunto de datos, que incluye información sobre la media, mediana, desviación estándar (SD) y rango intercuartílico (IQR) de las variables respuesta, este análisis tiene una finalidad exclusivamente exploratoria del conjunto de datos.

En el caso del bagazo de arándanos, se tiene que el rendimiento incrementa cuando la humedad, temperatura y potencia aumentan, a su vez que el tiempo disminuye, según se observa en la Tabla 12. Obteniendo mejores resultados del rendimiento cuando de manera independiente, la humedad es 90%, la temperatura 200°C, el tiempo es 30 minutos, y la potencia de 250 watts.

Se observa también en la Tabla 12, que el contenido de carbono, se incrementa cuando la temperatura, el tiempo y la potencia aumentan, a su vez que la humedad disminuye. Obteniendo mejores resultados de contenido de carbono cuando de manera independiente, la humedad es 70%, la temperatura 200°C, el tiempo es 90 minutos, y la potencia de 250 watts.

Por otro lado, para el bagazo de manzana, se observa en la Tabla 13 que el rendimiento incrementa cuando la humedad, temperatura, el tiempo y la potencia disminuyen.

Obteniendo mejores resultados del rendimiento cuando de manera independiente, la humedad es 70%, la temperatura 160°C, el tiempo es 30 minutos, y la potencia de 50 watts.

Se observa también en la Tabla 13, que el contenido de carbono, se incrementa cuando la temperatura es mayor, y los niveles más elevados de contenido de carbono se encuentran en los puntos medios de los factores tiempo, humedad y potencia; por lo tanto, se obtienen mejores resultados de contenido de carbono cuando de manera independiente, la humedad es 80%, la temperatura 200°C, el tiempo es 60 minutos, y la potencia de 150 watts.

Tabla 12. Resumen de datos del bagazo de arándanos

Factor		Rendimiento				Contenido de carbono			
		Media	Mediana	SD	IQR	Media	Mediana	SD	IQR
Humedad	70	44.5	40.8	11.5	16.8	56.4	55.6	5.17	6.41
	80	46.2	43.7	6.86	6.5	52.0	53.2	2.39	2.13
	90	54.7	62.0	32.4	44.0	54.4	55.4	5.27	10.4
Temperatura	160	46.9	37.5	23.0	24.0	52.0	52.7	3.39	4.43
	180	46.2	43.7	6.86	6.5	52.0	53.2	2.39	2.13
	200	52.3	53.0	26.4	24.8	58.8	59.3	4.34	3.05
Tiempo	30	57.1	53.8	19.7	33.2	53.5	52.7	4.47	7.49
	60	46.2	43.7	6.86	6.5	52.0	53.2	2.39	2.13
	90	42.0	43.5	26.9	23.8	57.3	58.6	5.33	6.48
Potencia	50	41.4	38.2	26.2	26.5	54.9	55.3	5.79	10.2
	150	46.2	43.7	6.86	6.5	52.0	53.2	2.39	2.13
	250	57.8	53.0	20.1	31.6	55.9	55.4	4.77	5.47

asistida por microondas.

Tabla 13. Resumen de datos del bagazo de manzana.

Factor		Rendimiento				Contenido de carbono			
		Media	Mediana	SD	IQR	Media	Mediana	SD	IQR
Humedad	70	55.6	57.0	17.1	9.0	53.8	53.5	5.95	8.75
	80	51.0	51.0	1.83	2.5	56.0	56.5	2.45	3.5
	90	50.8	53.0	17.2	23.8	52.2	53.5	7.72	5.25
Temperatura	160	58.6	61.5	18.0	9.5	49.5	50.0	5.88	5.25
	180	51.0	51.0	1.83	2.5	56.0	56.5	2.45	3.5
	200	47.8	49.0	14.6	16.0	56.5	59.0	5.81	6.75
Tiempo	30	61.6	60.5	11.4	13.5	51.0	53.0	6.65	6.0
	60	51.0	51.0	1.83	2.5	56.0	56.5	2.45	3.5
	90	44.8	46.5	17.6	24.8	55.0	56.5	6.55	10.5
Potencia	50	56.1	59.5	19.0	17.5	52.2	53.5	7.78	9.0
	150	51.0	51.0	1.83	2.5	56.0	56.5	2.45	3.5
	250	50.2	54.5	14.9	15.0	53.8	53.0	5.87	8.75

A continuación, se analizan dos modelos para cada biomasa (bagazo de arándanos y bagazo de manzana), con el fin de determinar un mejor ajuste para el conjunto de datos.

6.2.1 Análisis de varianza para bagazo de arándanos.

En la Tabla 14 se observa la influencia de los factores sobre la respuesta rendimiento (para la biomasa bagazo de arándanos), a través de dos modelos estadísticos. El primero de

ellos es un modelo lineal generalizado (donde la respuesta es normal), se observa que existe interacción triple entre la humedad, la temperatura y la potencia con un nivel de significancia (valor p) menor a 0.05. Así mismo estos factores son significativos de manera independiente.

Es importante recordar que el nivel de significancia de 0.05 se basa en criterios explícitos de inferencia estadística, además tal y como lo afirma Pericchi & Pereira el nivel de significancia está asociado al tamaño de las muestras e incluso se recomienda que para grupos de 20 muestras, el valor de significancia sea de 0.05 (Pericchi & Pereira, 2016).

Se puede analizar gráficamente la interacción triple entre la temperatura, humedad y potencia en la Figura 10, observando que principalmente la interacción se da cuando la potencia es baja (50 Watts); y los mayores rendimientos (60%) ocurren a alta temperatura (200°C) y humedad baja (70%). Por otro lado, se ven menores rendimientos (por debajo de 60%) cuando hay menor temperatura (180°C) indistintamente del contenido de humedad (ya sea 70% o 90%), esto demuestra el gran efecto que tiene para la respuesta rendimiento una temperatura de 200°C.

asistida por microondas.

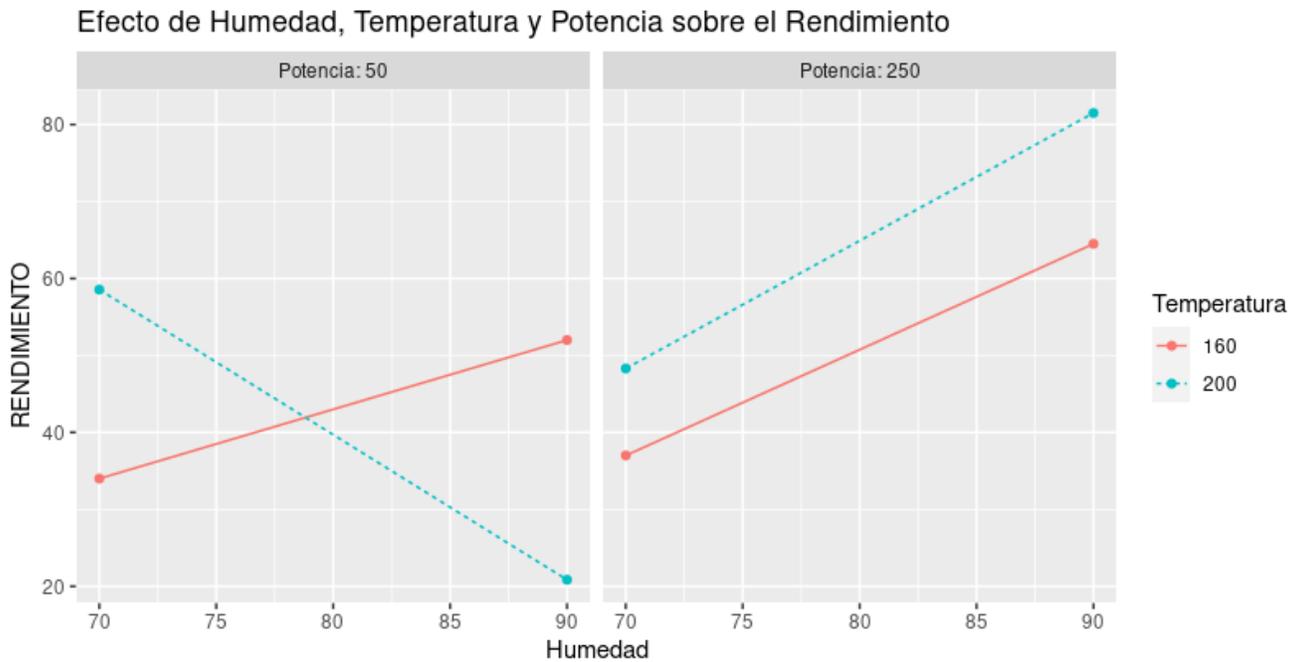


Figura 10. Interacción triple entre humedad, temperatura y potencia para la respuesta rendimiento de bagazo de arándanos.

El segundo modelo es lineal generalizado con respuesta tipo beta (donde la respuesta no es normal). Se observa interacción entre todos los factores con un nivel de significancia de $3.06e^{-5}$. Si se analiza la significancia estadística de todos los parámetros de cada modelo, se puede notar según el índice AIC y BIC de -62.33164 y -46.27618 respectivamente, que este segundo modelo tipo beta tiene un mejor ajuste (ya que son menores los índices con respecto al primer modelo lineal), y en términos predictivos puede ser más útil que el modelo anterior.

Tabla 14. Resumen estadístico del bagazo de arándanos para la respuesta rendimiento. Donde R es rendimiento, T es temperatura, Ti es tiempo, P es potencia y H es humedad. El símbolo “:” en la columna 2, significa interacción entre los factores indicados. Por ejemplo “H:T” significa interacción entre humedad y temperatura.

Modelo	Factores	Estimativo	SE	Valor p	Otros estimativos
Modelo lineal	<i>Intercepto</i>	-1,87E+04	2,81E+03	0.00266	R-cuadrado
$lm(R \sim (Ti + H + T + P)^3)$	Ti	1,23E+02	3,52E+01	0.02504	ajustado:
	H	2,49E+02	3,45E+01	0.00195	0.9358
	T	1,00E+02	1,54E+01	0.00285	Valor p:
	P	5,47E+01	1,08E+01	0.00714	0.005387
	Ti:H	-1,65E+00	4,30E-01	0.01838	AIC: -53.10785
	Ti:T	-5,21E-01	1,92E-01	0.05316	BIC: -37.99683
	Ti:P	-1,77E-01	5,66E-02	0.03544	
	H: T	-1,29E+00	1,89E-01	0.00241	
	H:P	-6,83E-01	1,30E-01	0.00631	
	T:P	-3,11E-01	5,83E-02	0.00593	
	Ti:H:T	6,71E-03	2,34E-03	0.04562	
	Ti:H:P	1,55E-03	4,68E-04	0.02960	
Ti:T:P	4,35E-04	2,34E-04	0.13628		
H:T:P	3,84E-03	7,02E-04	0.00545		
Modelo lineal generalizado tipo beta	<i>Intercepto</i>	-7.170e+01	8.077e+00	< 2e-16	Pseudo R-cuadrado:
	Ti	6.156e-03	1.511e-01	0.967498	
	H	9.159e-01	1.043e-01	< 2e-16	0.9953

asistida por microondas.

Modelo	Factores	Estimativo	SE	Valor p	Otros estimativos	
	T	3.527e-01	4.498e-02	4.45e-15	AIC: -62.33164	
<i>Betareg (R~ (Ti * H * T * P))</i>	P	1.842e-01	4.262e-02	1.55e-05	BIC: -46.27618	
	Ti:H	4.534e-04	2.030e-03	0.823261		
	Ti:T	1.221e-03	8.818e-04	0.166214		
	H:T	-4.408e-03	5.823e-04	3.72e-14		
	Ti:P	1.729e-03	7.426e-04	0.019874		
	H:P	-2.179e-03	5.455e-04	6.48e-05		
	T:P	-9.646e-04	2.365e-04	4.54e-05		
	Ti:H:T	-2.109e-05	1.193e-05	0.077168		
	Ti:H:P	-2.946e-05	9.810e-06	0.002671		
	Ti:T:P	-1.453e-05	4.278e-06	0.000683		
	H:T:P	1.101e-05	3.032e-06	0.000283		
	Ti:H:T:P	2.373e-07	5.694e-08	3.06e-05		
	<i>Phi</i>		487.3	158.0	0.00205	
	<i>coefficient</i>					
es						

Ahora en la Tabla 15 se analiza la respuesta Contenido de Carbono. En primera instancia se evalúa un modelo lineal generalizado, pero no hubo significancia estadística para las interacciones ni para los efectos simples, por tanto, los estimadores de los parámetros no se muestran en la tabla. En el caso del modelo lineal generalizado con respuesta tipo beta, sí se observa interacción triple entre humedad, temperatura y potencia con valor p de

1.67e-05 el cual es menor a 0.05, y todos los factores son significativos de forma independiente. En la Figura 11, se muestra la interacción triple entre los factores potencia, temperatura y humedad, pero esta vez, frente a la respuesta contenido de carbono, observando que principalmente la interacción se da cuando la potencia es baja (50 Watts); y los mayores contenidos de carbono (60%) ocurren a alta temperatura (200°C) y humedad alta (90%). Por otro lado, se ven menores contenidos de carbono (por debajo de 60%) cuando hay menor temperatura (180°C) y contenido de humedad alto (90%), esto demuestra el gran efecto que tiene sobre la respuesta contenido de carbono la temperatura de 200°C y que esta esté acompañada de altas humedades.

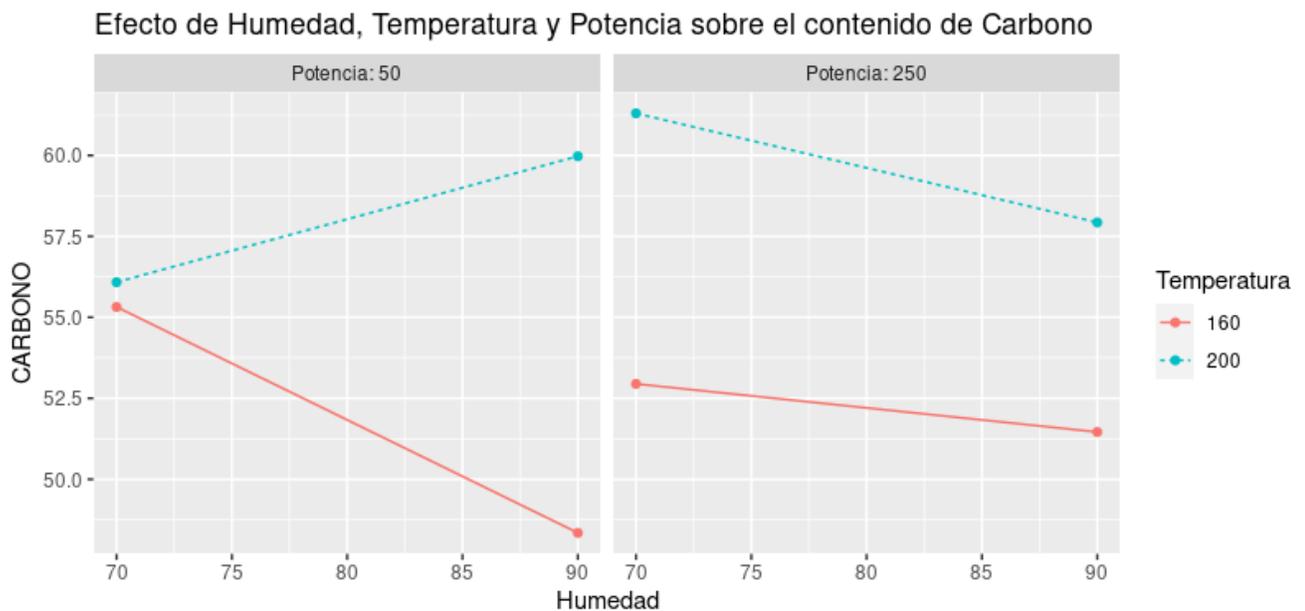


Figura 11. Interacción entre humedad, temperatura y potencia para la respuesta contenido de carbono de bagazo de arándanos.

asistida por microondas.

Tabla 15. Resumen estadístico del bagazo de arándanos para la respuesta contenido de carbono.

Donde *C* es contenido de carbono, *T* es temperatura, *Ti* es tiempo, *P* es potencia y *H* es humedad. El símbolo “:” en la columna 2, significa interacción entre los factores indicados. Por ejemplo “*H:T*” significa interacción entre humedad y temperatura.

Modelo	Factores	Estimativo	SE	Valor p	Otros estimativos
	<i>Intercepto</i>	1,39E+04	2,99E+03	3.13e-06	
	Ti	-7,43E+01	3,76E+01	0.048161	
	H	-1,79E+02	3,68E+01	1.06e-06	
	T	-8,73E+01	1,64E+01	9.83e-08	
	P	-3,96E+01	1,15E+01	0.000599	
	Ti:H	8,27E-01	4,59E-01	0.071240	
Modelo lineal generalizado tipo beta	Ti:T	6,14E-01	2,05E-01	0.002777	
	Ti:P	-1,19E-01	6,04E-02	0.048286	Pseudo R-
	H: T	1,12E+00	2,02E-01	2.76e-08	cuadrado: 0.907
Betareg (C~ (Ti + H + T + P)^3)	H:P	4,68E-01	1,39E-01	0.000762	AIC: -74.37286
	T:P	2,72E-01	6,22E-02	1.25e-05	BIC: -59.26184
	Ti:H:T	-6,90E-03	2,50E-03	0.005789	
	Ti:H:P	1,73E-03	5,00E-04	0.000540	
	Ti:T:P	-1,20E-04	2,50E-04	0.631218	
	H:T:P	-3,23E-03	7,51E-04	1.67e-05	
	<i>Phi</i>	1131.0	366.8	0.00205	
	<i>coeficient e</i>				

6.2.2 Análisis de varianza para bagazo de manzana.

En la Tabla 16 se observa la influencia de los factores sobre la respuesta rendimiento, a través de dos modelos estadísticos. El primero de ellos es un modelo lineal (donde la respuesta es normal) presenta significancia estadística en todas las interacciones de los factores (Ti:H:T:P), con un nivel de significancia (valor p) menor a 0.05. Así mismo todos los factores excepto el tiempo son significativos de manera independiente. Esto quiere decir que en el conjunto de datos del bagazo de manzana el tiempo por sí solo no tuvo un efecto sobre las respuestas (si se considera la respuesta tipo normal bajo un modelo lineal) sin embargo, si representa un efecto en la respuesta cuando interactúa con las otras variables como temperatura, humedad y potencia.

El segundo modelo es lineal generalizado con respuesta tipo beta (donde la respuesta no es normal). Se observa también interacción entre todos los factores (Ti:H:T:P), con un nivel de significancia menor a $2e^{-16}$; incluso en este segundo modelo todos los factores, incluido el tiempo, son significativos de manera independiente

Si se analiza la significancia estadística de todos los parámetros de cada modelo, se puede ver según el índice AIC y BIC de -91.25805 y -74.3306 respectivamente, que este segundo modelo lineal generalizado tipo beta tiene un mejor ajuste, y en términos predictivos puede ser más útil que el modelo anterior.

asistida por microondas.

Tabla 16. Resumen estadístico del bagazo de manzana para la respuesta rendimiento

Donde *R* es rendimiento, *T* es temperatura, *Ti* es tiempo, *P* es potencia y *H* es humedad.

El símbolo “:” en la columna 2, significa interacción entre los factores indicados. Por

ejemplo “H:T” significa interacción entre humedad y temperatura.

Modelo	Factores	Estimativo	SE	Valor p	Otros estimativos
Modelo lineal	<i>Intercepto</i>	1.052e+01	1.851e+00	0.00474	
<i>lm (R ~ (Ti + H + T + P)^4)</i>	Ti	-2.190e-02	2.759e-02	0.47185	
	H	-1.088e-01	2.296e-02	0.00904	
	T	-5.658e-02	1.022e-02	0.00520	
	P	-7.754e-02	1.027e-02	0.00165	
	Ti:H	1.042e-05	3.422e-04	0.97718	R cuadrado
	Ti:T	2.224e-04	1.523e-04	0.21811	ajustado:
	Ti:P	6.796e-04	1.530e-04	0.01133	0.9717
	H: T	6.391e-04	1.268e-04	0.00727	Valor p:
	H:P	9.013e-04	1.273e-04	0.00210	0.001106
	T:P	4.378e-04	5.669e-05	0.00151	AIC: -88.73794
	Ti:H:T	-1.615e-06	1.890e-06	0.44100	BIC: -71.8105
	Ti:H:P	-6.708e-06	1.898e-06	0.02415	
	Ti:T:P	-4.323e-06	8.450e-07	0.00691	
	H:T:P	-5.156e-06	7.031e-07	0.00184	
Ti:H:T:P	4.479e-08	1.048e-08	0.01292		
	<i>Intercepto</i>	4.830e+01	3.689e+00	< 2e-16	
	Ti	-1.343e-01	5.410e-02	0.0131	

Modelo	Factores	Estimativo	SE	Valor p	Otros estimativos
Modelo lineal generalizado tipo beta	H	-5.227e-01	4.524e-02	< 2e-16	Pseudo R- cuadrado: 0.9952 AIC: -91.25805 BIC: -74.3306
	T	-2.692e-01	2.007e-02	< 2e-16	
	P	-3.526e-01	1.960e-02	< 2e-16	
	Ti:H	3.651e-04	6.710e-04	0.5864	
Betareg ($R \sim (Ti * H * T * P)$)	Ti:T	1.154e-03	2.947e-04	9.06e-05	
	H:T	3.017e-03	2.468e-04	< 2e-16	
	Ti:P	3.144e-03	2.923e-04	< 2e-16	
	H:P	4.070e-03	2.418e-04	< 2e-16	
	T:P	1.978e-03	1.073e-04	< 2e-16	
	Ti:H:T	-8.461e-06	3.658e-06	0.0207	
	Ti:H:P	-3.086e-05	3.621e-06	< 2e-16	
	Ti:T:P	-1.980e-05	1.607e-06	< 2e-16	
	H:T:P	-2.313e-05	1.326e-06	< 2e-16	
	Ti:H:T:P	2.036e-07	1.990e-08	< 2e-16	
	<i>Phi</i>				
<i>coeficient</i>		2020.6	638.8	0.00156	
<i>e</i>					

En la Tabla 17 se observa la influencia de los factores sobre la respuesta Contenido de Carbono, a través de dos modelos estadísticos. El primero de ellos es un modelo lineal (donde la respuesta es normal), con significancia estadística en todas las interacciones de los factores (Ti:H:T:P), con un nivel de significancia (valor p) menor a 0.05. Así mismo todos los factores son significativos de manera independiente.

asistida por microondas.

El segundo modelo es lineal generalizado con respuesta tipo beta (donde la respuesta no es normal). Se observa también interacción entre todos los factores (Ti:H:T:P) con nivel de significancia menor a 0.05.

Si se analiza la significancia estadística de todos los parámetros de cada modelo, se puede ver según el índice AIC y BIC de -76.84316 y -59.91571 respectivamente, que este modelo lineal generalizado tipo beta tiene un mejor ajuste, y en términos predictivos puede ser más útil que el modelo anterior.

Tabla 17. Resumen estadístico del bagazo de manzana para la respuesta contenido de carbono.

Donde *C* es contenido de carbono, *T* es temperatura, *Ti* es tiempo, *P* es potencia y *H* es humedad. El símbolo “:” en la columna 2, significa interacción entre los factores indicados. Por ejemplo “H:T” significa interacción entre humedad y temperatura.

Modelo	Factores	Estimativo	SE	Valor p	Otros estimativos
Modelo lineal	<i>Intercepto</i>	1.159e+01	2.517e+00	0.0100	
<i>lm (C ~ (Ti + H + T + P)^4)</i>	Ti	-1.400e-01	3.752e-02	0.0203	R cuadrado ajustado: 0.6916 Valor p: 0.1013 AIC: -76.44625 BIC: -59.5188
	H	-1.388e-01	3.122e-02	0.0113	
	T	-5.981e-02	1.390e-02	0.0126	
	P	-5.655e-02	1.396e-02	0.0155	
	Ti:H	1.713e-03	4.653e-04	0.0212	
	Ti:T	7.583e-04	2.071e-04	0.0216	
	Ti:P	7.192e-04	2.081e-04	0.0259	

Modelo	Factores	Estimativo	SE	Valor p	Otros estimativos
	H: T	7.438e-04	1.724e-04	0.0125	
	H:P	7.150e-04	1.732e-04	0.0145	
	T:P	3.087e-04	7.708e-05	0.0161	
	Ti:H:T	-9.167e-06	2.569e-06	0.0234	
	Ti:H:P	-9.250e-06	2.581e-06	0.0231	
	Ti:T:P	-3.917e-06	1.149e-06	0.0271	
	H:T:P	-3.875e-06	9.561e-07	0.0154	
	Ti:H:T:P	5.000e-08	1.425e-08	0.0247	
Modelo lineal	<i>Intercepto</i>	4.479e+01	4.553e+00	< 2e-16	
generalizado	Ti	-5.657e-01	6.785e-02	< 2e-16	
tipo beta	H	-5.606e-01	5.653e-02	< 2e-16	
	T	-2.415e-01	2.512e-02	< 2e-16	
Betareg (C~ (Ti * H * T * P))	P	-2.284e-01	2.518e-02	< 2e-16	
	Ti:H	6.921e-03	8.420e-04	< 2e-16	Pseudo R-
	Ti:T	3.065e-03	3.749e-04	2.95e-16	cuadrado:
	H:T	3.004e-03	3.118e-04	< 2e-16	0.9361
	Ti:P	2.907e-03	3.758e-04	1.02e-14	AIC: -76.84316
	H:P	2.889e-03	3.125e-04	< 2e-16	BIC: -59.91571
	T:P	1.247e-03	1.391e-04	< 2e-16	
	Ti:H:T	-3.704e-05	4.652e-06	1.68e-15	
	Ti:H:P	-3.740e-05	4.663e-06	1.06e-15	
	Ti:T:P	-1.584e-05	2.078e-06	2.48e-14	
	H:T:P	-1.565e-05	1.725e-06	< 2e-16	

asistida por microondas.

Modelo	Factores	Estimativo	SE	Valor p	Otros estimativos
	Ti:H:T:P	2.022e-07	2.578e-08	4.34e-15	
	<i>Phi</i>				
	<i>coeficient</i>	1068.2	337.7	0.00156	
	<i>e</i>				

6.2.3 Comparación de las respuestas entre las biomásas.

La comparación entre las respuestas (rendimiento y contenido de carbono) de bagazo de arándanos y bagazo de manzana se realizó mediante un test no paramétrico de Wilcoxon, con un nivel de significancia de 0.05.

Para la respuesta rendimiento, se observa en la Figura 12 un diagrama de violín en el que los datos de rendimiento del bagazo de arándanos (A) están mucho más dispersos en comparación a los de manzana (M), y su distribución de probabilidad esta sesgada a la derecha. Se realizó el test no paramétrico de Wilcoxon, que refleja que no hay diferencia estadísticamente significativa entre las dos poblaciones, debido a que el test arroja un valor p de 0.36 el cual es mayor que 0.05.

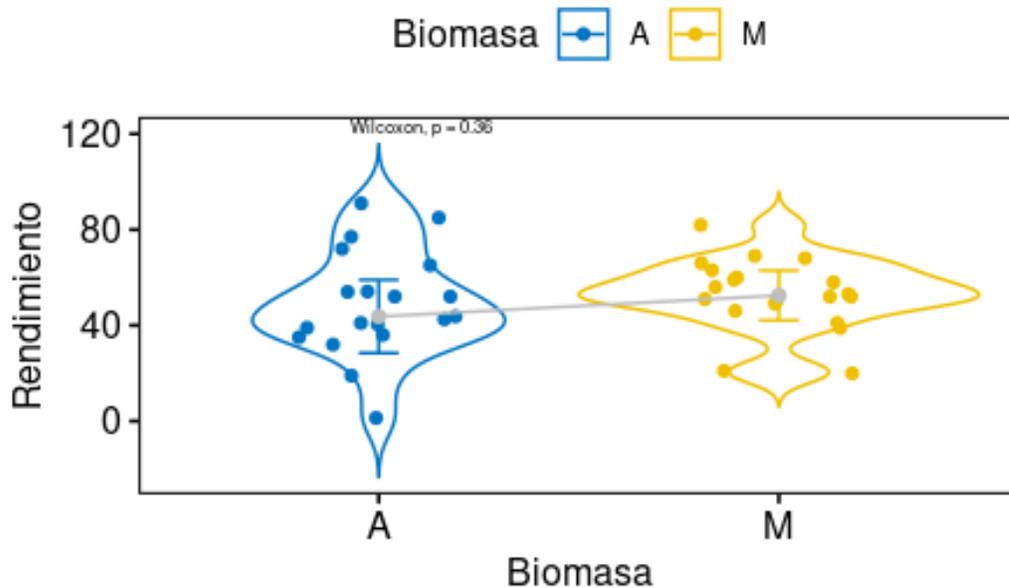


Figura 12. Diagrama de violín para comparar el rendimiento promedio entre las dos biomásas.

El p-valor corresponde a la prueba no paramétrica de Wilcoxon de diferencias de poblaciones con nivel de significancia de 0.05.

Para la respuesta contenido de carbono, también se realiza el test no paramétrico de Wilcoxon, que refleja que no hay diferencia estadísticamente significativa entre las dos poblaciones, con un nivel de significancia de 0.05 (debido a que el valor p es de 0.77 el cual es mayor que 0.05). Así mismo la Figura 13 a través del diagrama de violín muestra la inexistencia de diferencias. El bagazo de arándanos (A) parecen tener bimodalidad en la distribución de probabilidad. Mientras que el bagazo de manzana (M) es unimodal, su distribución de probabilidad es más asimétrica hacia la izquierda. Esto confirma que estas poblaciones no se distribuyen normal.

asistida por microondas.

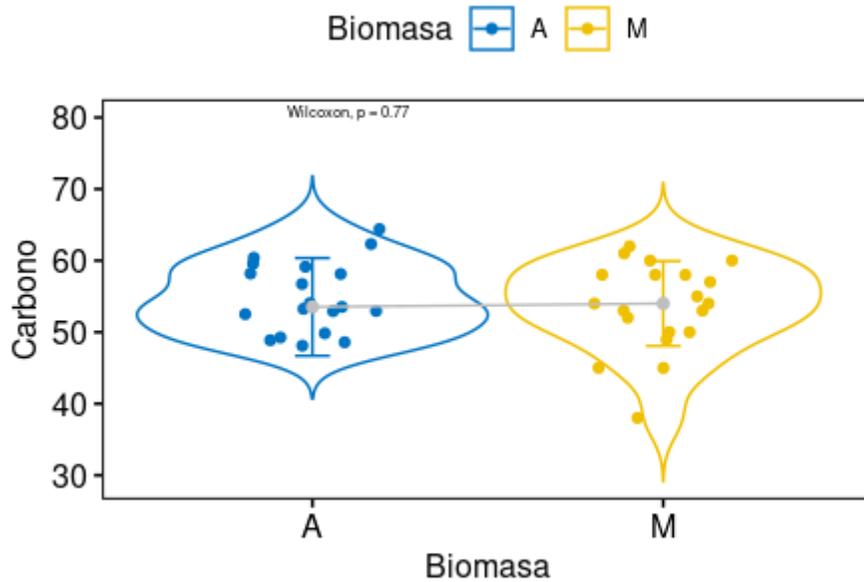


Figura 13. Diagrama de Violín para comparar el contenido de carbono promedio entre las dos biomásas.

El p-valor corresponde a la prueba no paramétrica de Wilcoxon de diferencias de poblaciones con nivel de significancia de 0.05.

La comparación permite asumir que frente a las respuestas que se estaban evaluando (rendimiento y contenido de carbono) no hay diferencias significativas entre las biomásas bagazo de arándanos y bagazo de manzana.

6.2.4 Optimización de la respuesta contenido de carbono.

Es necesario determinar la mejor combinación de los factores para obtener el máximo contenido de carbono, para ello se utiliza la metodología de superficie de respuesta (RSM).

Para esta metodología se exploraron modelos de primer y segundo orden, sin embargo, no fue posible estimar el óptimo en el modelo de segundo orden debido a las condiciones del diseño experimental (puntos centrales), por lo tanto, se ajustó un modelo de primer orden con interacciones dobles (ver anexo C), el cual fue el mejor modelo de superficie de respuesta. Es importante mencionar que este modelo no considero significativo el efecto de la potencia sobre la respuesta contenido de carbono, sin embargo, se debe aclarar que la potencia está relacionada con la temperatura alcanzada y con la energía absorbida (producto de la potencia por el tiempo de irradiación) por las biomásas durante el tiempo de irradiación empleado, influyendo de este modo sobre el rendimiento y contenido de carbono.

Las condiciones óptimas que se determinaron para el mejor modelo correspondiente al bagazo de arándanos fueron temperatura de 201.94°C, tiempo de 85.29 minutos, humedad de 77.87%. Es importante notar que el R cuadrado ajustado del modelo de superficie de respuesta es 0.5487, por tanto, este modelo no tiene buena capacidad predictiva.

Las condiciones óptimas que se determinaron para el mejor modelo correspondiente al bagazo de manzana, con el fin de obtener el mayor contenido de carbono fueron temperatura de 201.54°C, tiempo de 85.89 minutos, humedad de 82.34%. En este caso el R cuadrado ajustado del modelo de superficie de respuesta fue de 0.3171, por lo tanto, tampoco tiene buena capacidad predictiva.

Aunque ambos modelos no tienen buena capacidad predictiva, para los fines exploratorios de este trabajo se consideran los mejores modelos encontrados.

asistida por microondas.

A continuación, se analizan los gráficos tridimensionales obtenidos a partir de RSM, los cuales se consideran un insumo valioso para corroborar la influencia de los factores sobre la respuesta contenido de carbono.

- **Bagazo de arándanos.**

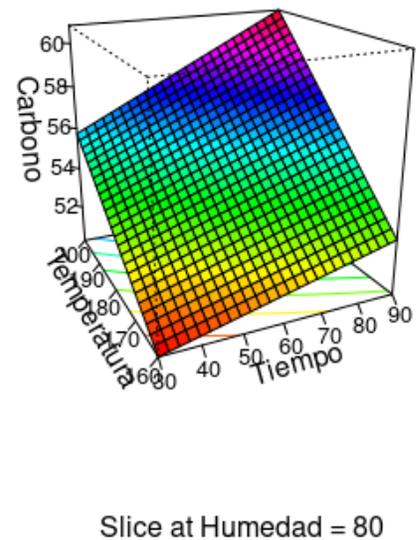
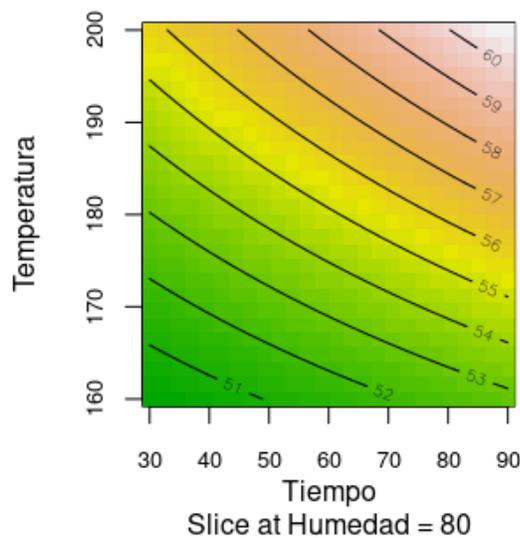


Figura 14. Diagrama de superficie de respuesta y contornos de temperatura (°C) y tiempo (minutos), con humedad 80%. Bagazo de arándanos.

Los menores contenidos de carbono (menores a 52%) se obtuvieron a menor temperatura (160°C) y tiempo (30 min), mientras que los más altos (60%) se dan a mayor temperatura (200°C) y tiempo (90 min). Sin embargo, se observa una influencia mucho más fuerte de la temperatura sobre la respuesta, ya que el aumento o disminución de la temperatura incide visiblemente en el contenido de carbono del hidrocarbón, mientras que el efecto del

tiempo no es tan notorio en el contenido de carbono, como se observa por la pendiente de la Figura 14.

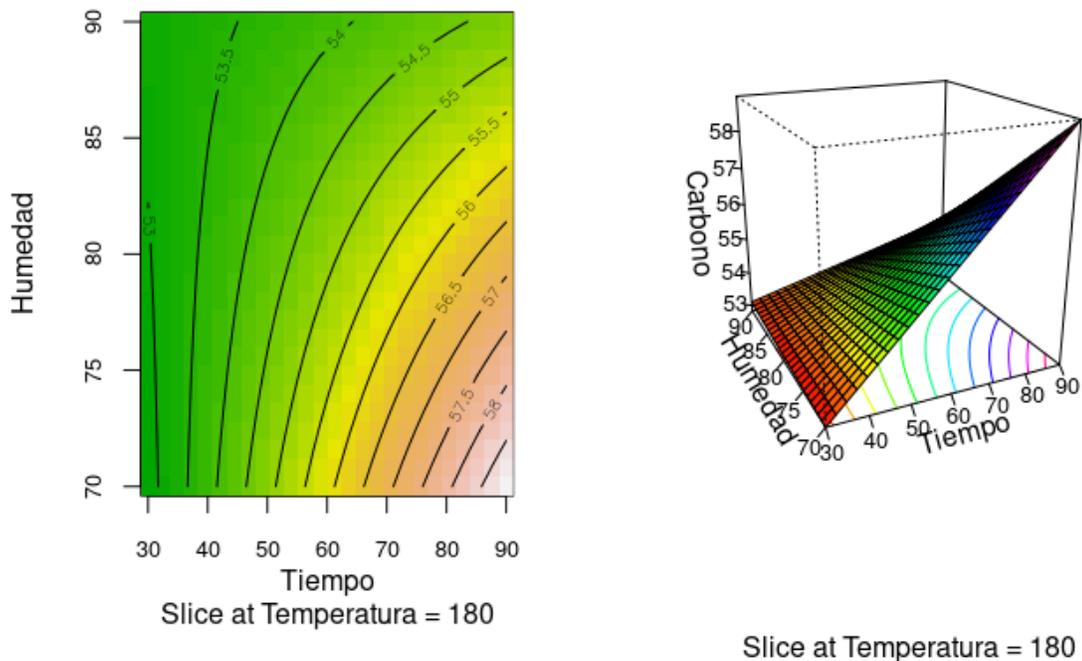


Figura 15. Diagrama de superficie de respuesta y contornos de humedad (%) y tiempo (minutos), a temperatura 180°C. Bagazo de arándanos.

En la Figura 15 se observa una influencia muy marcada del tiempo sobre la respuesta, ya que el aumento o disminución del tiempo incide visiblemente en el contenido de carbono del hidrocarbón, presentando un mayor contenido de carbono (superior a 58%) cuando el tiempo es cercano a los 90 minutos. Por otro lado, apenas y se nota la influencia de la humedad en el contenido de carbono, ya que su aumento o disminución conlleva prácticamente al mismo resultado cercano a 53% de contenido de carbono.

asistida por microondas.

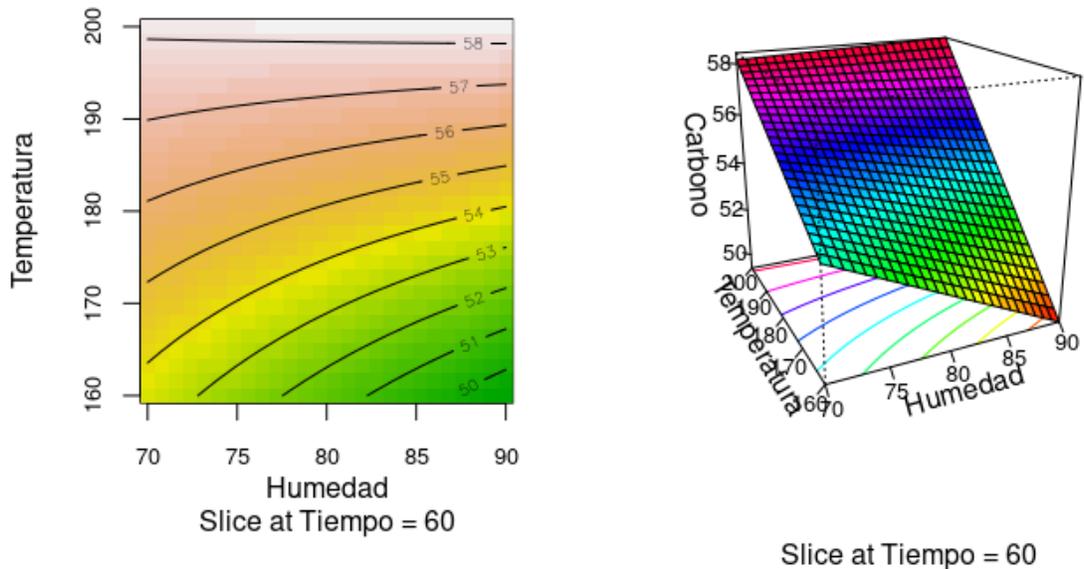


Figura 16. Diagrama de superficie de respuesta y contornos de temperatura (°C) y humedad (%) con tiempo 60 minutos. Bagazo de arándanos.

En la Figura 16, los mayores contenidos de carbono (58%) se dan a mayor temperatura (200°C) y menor humedad (70%). Incluso se observa la gran influencia que tiene la temperatura sobre la respuesta con respecto a la humedad, ya que el aumento o disminución de la temperatura incide visiblemente en el contenido de carbono del hidrocarbón.

- **Bagazo de manzana.**

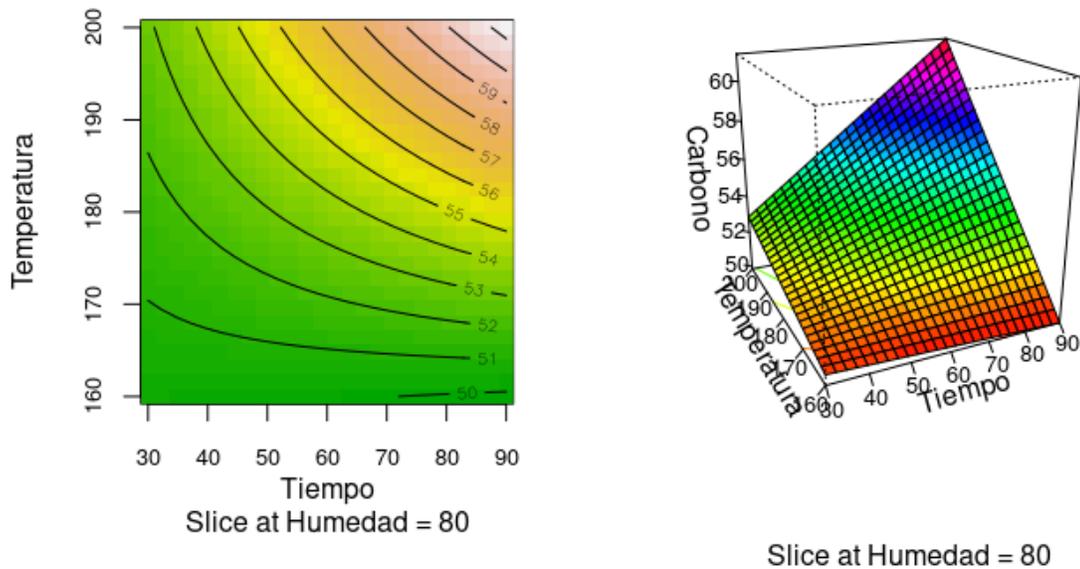
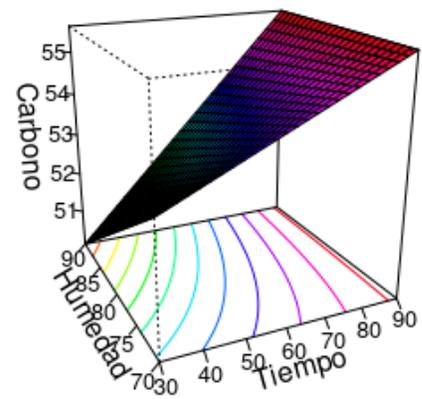
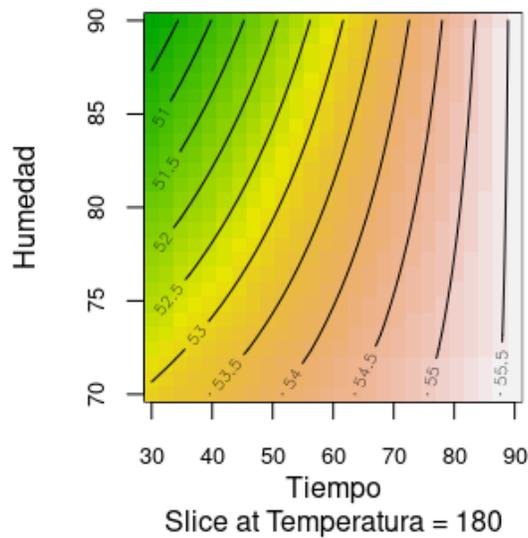


Figura 17. Diagrama de superficie de respuesta y contornos de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) y tiempo (minutos), con humedad 80%. Bagazo de manzana.

En la Figura 17 se muestra que los menores contenidos de carbono (50%) se dieron a menor temperatura (160°C) y menor tiempo (30 min), mientras que los más altos (superior a 60%) se dan a mayor temperatura (200°C) y tiempo (90 min). Sin embargo, se observa una influencia mayor de la temperatura sobre la respuesta, ya que el aumento o disminución de la temperatura incide visiblemente en el contenido de carbono del hidrocarbón, mientras que el efecto del tiempo se hace menos notorio.

asistida por microondas.



Slice at Temperatura = 180

Figura 18. Diagrama de superficie de respuesta y contornos de humedad (%) y tiempo (minutos), a temperatura 180°C. Bagazo de manzana.

En la Figura 18 se observa una influencia muy marcada del tiempo sobre la respuesta contenido de carbono, ya que el aumento o disminución del tiempo incide visiblemente en el contenido de carbono del hidrocarbón, presentando un mayor contenido de carbono (superior a 55%) cuando el tiempo es cercano a los 90 minutos. Por otro lado, la humedad no parece tener mayor efecto sobre la respuesta, dado que a humedades altas de 90% se puede presentar bajos y altos contenidos de carbono, dependiendo si el tiempo es de 30 o 90 minutos.

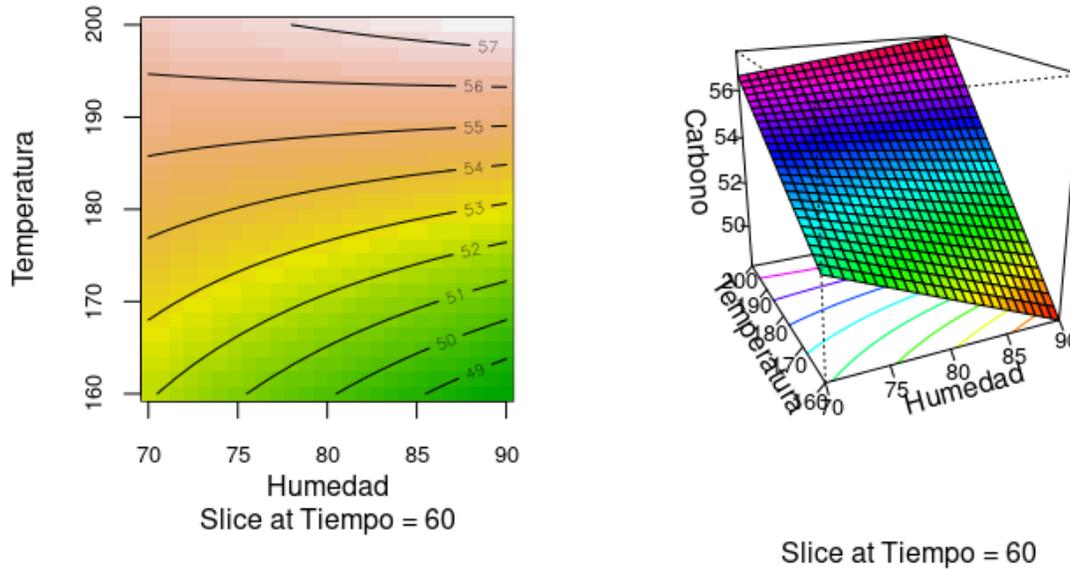


Figura 19. Diagrama de superficie de respuesta y contornos de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) y humedad (%) con tiempo 60 minutos. Bagazo de manzana.

Los mayores contenidos de carbono (mayores a 56%) se dan a mayor temperatura (200°C) y menor humedad, tal y como se muestra en la Figura 19. Incluso se observa la gran influencia que tiene la temperatura sobre la respuesta con respecto a la humedad, ya que el aumento o disminución de la temperatura incide visiblemente en el contenido de carbono del hidrocarbón, mientras el aumento del porcentaje de humedad genera productos con menor contenido de carbono.

asistida por microondas.

6.3 Caracterización de aplicaciones de productos

6.3.1 Caracterización del hidrocarbón óptimo

Se realizó la caracterización del hidrocarbón obtenido en el punto óptimo para ambas biomásas, con el fin de determinar su poder calorífico. También a través del equipo ZetaSizer Nano ZS y microscopía electrónica de barrido, se determinó el tamaño de la partícula. En el caso de bagazo de manzana se contó con el análisis de la fracción líquida mediante cromatografía gaseosa, sin embargo, para el bagazo de arándanos no fue posible realizar este estudio.

Para analizar la microestructura del hidrocarbón se utilizó en el caso de bagazo de arándanos el microscopio electrónico de barrido de presión variable (VP-SEM) Hitachi SU 3500, y para el bagazo de manzana microscopio electrónico de barrido modalidad STEM.

La Figura 20 evidencia los resultados de VP-SEM para el hidrocarbón óptimo obtenido a partir de bagazo de arándanos, observando la presencia de poros en la superficie. Y en el caso del hidrocarbón obtenido a partir de bagazo de manzana, se observan en la Figura 21 estructuras de tamaño nanométrico promedio de 50 nanómetros (nm). Estos resultados permiten asumir posibles o potenciales aplicaciones de los productos con el fin de valorizar los residuos de bagazo de arándanos y manzana, tal análisis se encuentra en el apartado 6.3.2.

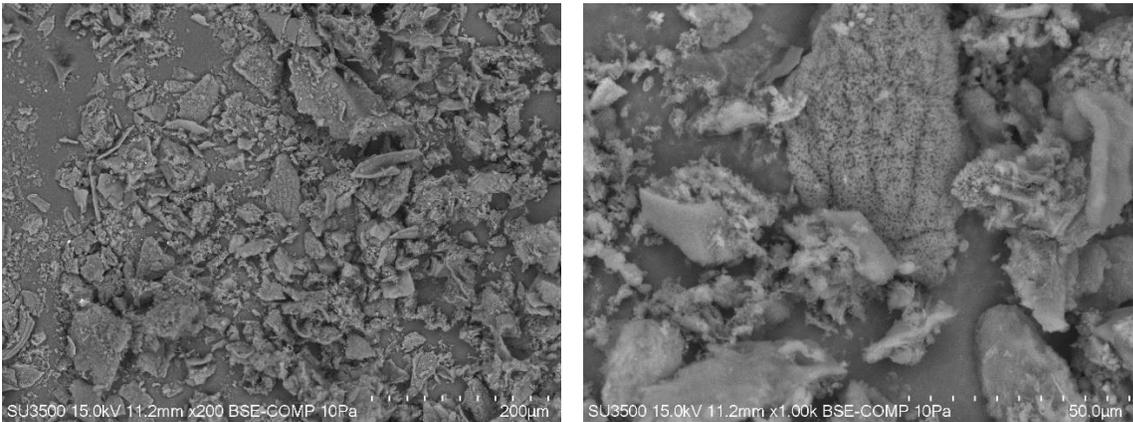


Figura 20. Muestra de hidrocarbón de bagazo de arándanos sometida a microscopía electrónica de barrido. Se observan poros en la superficie del material carbonoso.

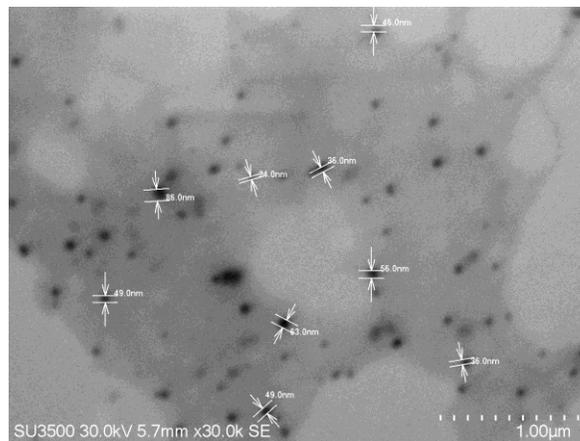


Figura 21. Muestra de hidrocarbón de bagazo de manzana sometida a microscopía electrónica de barrido modalidad STEM. Se observa la presencia de estructuras de tamaño nanométrico.

6.3.2 Potenciales aplicaciones

Se explora el potencial energético del bagazo de arándanos y manzana, mediante el análisis del poder calorífico del hidrocarbón. Los resultados indican que el hidrocarbón de bagazo de arándanos tuvo un poder calorífico de tan solo 1.6 MJ/Kg y el de bagazo de

asistida por microondas.

manzana de 1.8 MJ/Kg, por lo tanto, se considera que no son buenas materias primas para la obtención de biocombustibles, teniendo en cuenta los estudios presentados en la Tabla 4, en donde se compila los hidrocarburos obtenidos con alto potencial energético, es decir, con un poder calorífico similar al lignito (de 10 a 20 MJ/Kg). Estos resultados se deben a la naturaleza de la materia prima, ya que se trabajó con bagazo de arándanos y manzana, las cuales no se consideran lignocelulósicas. De acuerdo a G. Kumar et al. (2019) las biomásas lignocelulósicas son las que contribuyen a la formación de biocombustibles como el biodiesel, y esta característica se puede encontrar principalmente en residuos forestales o materiales leñosos, que están compuestos por celulosa (30% al 50%), hemicelulosa (15% al 35%) y lignina (del 10% al 20%) (G. Kumar et al., 2019).

Sin embargo, los productos obtenidos sí tienen otras potenciales aplicaciones, por ejemplo, tal y como se observó en las imágenes del microscopio electrónico de barrido en la Figura 20, el hidrocarbón puede ser considerado como material poroso, una característica atribuida a la descomposición de componentes celulósicos y a la recombinación de los fragmentos de celulosa a temperaturas de 200°C. Las biomásas no lignocelulósicas presentan alto desarrollo de porosidad (Falco et al., 2013) y a mayor desarrollo de porosidad, presentan mejor comportamiento como adsorbentes (Fernandez et al., 2015), esta cualidad es muy útil en procesos de descontaminación de aguas residuales o incluso potabilización de agua.

En las muestras de hidrocarbón obtenido a partir de bagazo de manzana se observa la presencia de materiales con estructuras nanométricas en particular, nano esferas de carbono de tamaño aproximado a 50nm. Para este estudio no se realizaron análisis

detallados para determinar el tipo de partícula nano esférica (hueca o maciza); sin embargo, se sabe que para el caso de las nano esferas huecas en el estudio de Fu et al. (2011) se menciona su gran potencial en el desarrollo de medicamentos y fármacos (Fu et al., 2011).

Además, se identificó en el remanente líquido del bagazo de manzana la presencia de 5-hidroxi metilfurfural ($C_6H_6O_3$) y 5-metilfurfural ($C_6H_6O_2$), compuestos orgánicos solubles en agua y derivados de la deshidratación de azúcares. El 5-hidroxi metilfurfural (HMF) sirve como precursor para otros compuestos como por ejemplo en la posible obtención de 2-5-dimetilfurano (DMF) el cual puede ser útil para la producción de biocombustibles (Bhanja & Bhaumik, 2016). En términos generales el HMF funciona como una plataforma química para la síntesis de diversos productos básicos como plastificantes, polímeros, productos farmacéuticos, herbicidas y aditivos para combustible (Cao et al., 2019). En el caso del bagazo de arándanos, es necesario realizar más caracterizaciones fisicoquímicas para determinar si el remanente líquido tiene también potencial como moléculas plataforma, aunque Liu et al. (2021) mencionan en su investigación que los arándanos contienen ésteres de ácido hidroxicinámico (H. Liu et al., 2021), lo cual permite suponer un resultado similar al bagazo de manzana.

También sería interesante realizar más análisis fisicoquímicos con el fin de determinar la capacidad catalítica y así considerar su potencial como soporte para catalizadores.

En términos generales a partir de la MAHTC del bagazo de arándanos y manzana es posible obtener materiales porosos absorbentes, nanoestructuras de carbono y moléculas plataforma, siendo una excelente opción para descontaminar aguas debido a sus

asistida por microondas.

propiedades absorbentes, así como también obtener moléculas orgánicas y nanoestructuras de alto valor en la industria química, farmacéutica y médica, en otras palabras, la MAHTC permite aprovechar el valor de los residuos agroindustriales.

A continuación, se presenta en la Tabla 18 los beneficios a nivel de sostenibilidad en la aplicación del hidrocarbón, teniendo en cuenta un enfoque desde lo ambiental, social y económico, los cuales están a su vez asociados a los Objetivos de Desarrollo Sostenible de la Organización de las Naciones Unidas planteados en la Agenda 2030 y sus respectivas metas e indicadores, que en el caso de Colombia se destaca la relación de esta investigación con indicadores como:

- Porcentaje entre los residuos que son tratados y/o manejados para ser reintroducidos a los procesos de producción, respecto al total de la oferta de residuos sólidos. (ODS 12 “Producción y consumo responsable”)
- Participación de la producción agrícola que cumple con criterios de crecimiento verde⁴ (ODS 2 “Hambre cero”)
- Inversión en el crecimiento y desarrollo de importancia para el crecimiento verde (ODS 9 “Industria, innovación e infraestructura”).
- Reducción de emisiones totales de gases de efecto invernadero (ODS 13 “Acción por el clima”)

⁴ Según la Agenda 2030 en Colombia, se define crecimiento verde como aquel que busca impulsar la productividad y la competitividad del país, al tiempo que se asegura el uso sostenible del capital natural y la inclusión social.

Tabla 18. Potenciales beneficios desde una perspectiva de sostenibilidad

Aspecto de sostenibilidad	Potenciales beneficios
<p>Ambiental</p>    	<ul style="list-style-type: none"> -El ahorro energético del proceso de MAHTC traduce a menor emisión de gases de efecto invernadero. -Contribuye a la lucha contra el cambio climático. -Los productos obtenidos a partir del hidrocarbón tienen un mínimo o nulo impacto ambiental negativo y se podrían considerar carbono neutro. - La huella hídrica o consumo de agua en el proceso es nula, pues proviene de la misma biomasa. - Se realiza aprovechamiento de residuos agroindustriales sin valor aparente. - Se evita que los residuos sean incinerados o dispuestos a botadero a cielo abierto provocando emisiones de gases de efecto invernadero. - Se obtiene un material con capacidad de descontaminar aguas, beneficiando al ecosistema y a las comunidades que dependen del recurso. - Se obtiene un remanente líquido con potencial para biocombustible, lo cual es una alternativa de energía limpia.
<p>Social</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Con el aprovechamiento de residuos se mejora la productividad del sector agroindustrial y por lo tanto se generan más empleos,

asistida por microondas.

 	<p>mejorando la calidad de vida de la población campesina y la calidad y disponibilidad de los alimentos que consumen las personas.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Se minimizan afectaciones a la salud derivadas de la gestión inadecuada de residuos sólidos y líquidos (aguas contaminadas). - Se contribuye al desarrollo sostenible de los territorios vulnerables, como por ejemplo en los departamentos del Cauca y Valle del Cauca, históricamente vulnerados por el conflicto armado y el narcotráfico, y que a su vez se caracterizan por ser cultivadores de caña de azúcar (cuyos desechos de producción tales como el bagazo de caña, podrían ser aprovechados mediante carbonización hidrotermal)
<p>Económico</p>   	<ul style="list-style-type: none"> - Se disminuyen costos derivados de la pérdida de alimentos del sector agroindustrial. - Se puede realizar este proceso a gran escala, por lo tanto, el hidrocarbón y remanente líquido podría tener una aplicación comercial, propiciando el crecimiento económico y la generación de empleo. - Este trabajo fomenta la inversión en ciencia y tecnología promoviendo la investigación y desarrollo de estrategias de crecimiento verde que buscan el desarrollo sostenible en Colombia. -

	<ul style="list-style-type: none">- Este proceso se consideró muy económico⁵, pues se tiene un costo energético aproximado de 0,085 USD por cada biomasa, teniendo en cuenta que el costo de 1 kW/h en Colombia es de 0,141 USD, y este proceso consume cerca de 0,605 kW/h por cada biomasa. <p>Lo anterior se estimó teniendo en cuenta que el uso del horno microondas por un tiempo de 85 minutos aproximadamente en cada biomasa, si se asume una potencia máxima del equipo, es decir de 250 W, se podría calcular el consumo energético en la obtención del producto, el cual sería de 355 W/h o 0,35 kW/h. Así mismo se podría agregar a este cálculo energético el consumo de la estufa de secado, la cual se utilizó por un tiempo de 1 hora, asumiendo una potencia máxima de 250 W, se podría calcular el consumo energético en la obtención del producto, el cual sería de 250 W/h o 0,25 kW/h. Es decir que el consumo energético total en la obtención del hidrocarbón óptimo es de 0,605 kW/h por cada biomasa.</p>
--	--

⁵ Se considera económico a pequeña escala, dadas las condiciones experimentales. Si se realiza a gran escala requerirá otro tipo de consideraciones.

asistida por microondas.

7. Conclusiones

- En esta tesis se presenta una evaluación del aprovechamiento de los residuos agroindustriales de bagazo de arándanos y bagazo de manzana, a través de un proceso de MAHTC, el cual demostró ser un proceso económico y amigable con el ambiente para sacar provecho de los desechos del sector agrícola, y con ello fortalecer la agroindustria y a la sociedad en general.
- la revisión bibliográfica sobre la utilización de MAHTC permite concluir el gran potencial que tiene este método termoquímico para obtener productos y subproductos de alto valor energético. Incluso, el metaanálisis realizado arroja que en la MAHTC el rendimiento del hidrocarbón está influenciado por el tiempo, y el contenido de carbono del hidrocarbón, esta influenciado por la temperatura y el tiempo.
- En términos generales la temperatura de reacción es considerado el factor más importante en la carbonización hidrotermal, ya que determina las propiedades fisicoquímicas del hidrocarbón, es decir influye directamente en el contenido de carbono de esta, al permitir que se rompan los enlaces químicos dentro de la biomasa, lo que a su vez disminuye las cantidades de oxígeno e hidrógeno y aumenta las cantidades de carbono.
- Se considera relevante considerar en el proceso de MAHTC la naturaleza de la biomasa, ya que dependiendo si la biomasa es lignocelulósica o no, se obtendrán aplicaciones diferentes del hidrocarbón.
- Con este estudio se puede asumir que la metodología MAHTC y el modelo estadístico lineal generalizado tipo beta, pueden ser aplicados a otras biomásas, siendo una oportunidad valiosa para implementar en Colombia, no solo con desechos de arándanos o manzanas, sino con otro tipo de desechos agroindustriales más abundantes en el país, incluso si el interés es un producto de alto valor energético, se podrían considerar algunos residuos lignocelulósicos

procedentes de la agroindustria colombiana como lo son los residuos de caña de azúcar y cacao, siendo la caña de azúcar predominantemente lignocelulósica con un 38% a 59% celulosa, un 18% a 26% de hemicelulosa, y entre un 16% y 25% de lignina (Chai *et al.*, 2019), y por su parte la cáscara del cacao también considerada lignocelulósica con porcentaje de lignina entre un 14,7% y un 38,8% (Porto de Souza Vandenberghe *et al.*, 2021).

- El análisis de varianza realizado a las biomásas de bagazo de arándanos y manzana demuestra que todos los factores (humedad, temperatura, tiempo y potencia) en interacción ejercen influencia sobre las respuestas, y que el factor que se considera más relevante sobre las respuestas rendimiento y contenido de carbono, es la temperatura, ya que influye en las propiedades fisicoquímicas de la biomasa permitiendo que sea rica en carbono.
- La comparación entre las biomásas bagazo de arándanos y bagazo de manzana permite asumir que frente a las respuestas que se estaban evaluando (rendimiento y contenido de carbono) no hay diferencias estadísticamente significativas. Se recomienda en futuras investigaciones realizar una caracterización fisicoquímica más robusta a las biomásas, ya que la información no es concluyente.
- En el análisis de varianza se realiza una exploración de modelos para encontrar los factores con mayor efecto sobre las respuestas, de esta exploración se concluye el mejor modelo para el conjunto de los datos, en ambas biomásas, fue el modelo lineal generalizado tipo beta con respuesta no normal, los cuales presentaron mejor ajuste que los modelos lineales con respuesta normal. Esto se debe a la condición natural de los datos, ya que las respuestas toman valores entre 0% y 100% (rendimiento y contenido de carbono) por lo tanto, fue pertinente considerarlas no normales, es decir, que toman valores entre 0 y 1 (que es equivalente). En este sentido, se recomienda en futuras investigaciones optimizar estos modelos para hallar los puntos máximos en las respuestas, ya que, con la metodología de superficie de respuesta empleada en este trabajo, no se obtuvo un resultado favorable a pesar de todas las variaciones analizadas.

asistida por microondas.

- En esta tesis se exploraron diferentes modelos de superficie de respuesta para determinar las condiciones de diseño óptimas para obtener el hidrocarbón con el mayor contenido de carbono, el mejor modelo de los analizados mostró que las condiciones óptimas para el bagazo de arándanos serían temperatura de 201.94°C, tiempo de 85.29 minutos, y humedad de 77.87%, y para bagazo de manzana temperatura de 201.54°C, tiempo de 85.89 minutos, y humedad de 82.34%. Sin embargo, este modelo no tuvo buena capacidad de ajuste (a pesar de ser el mejor de todos los modelos de superficie de respuesta explorados), en otras palabras, no es concluyente, pero se presenta en este documento como complemento y evidencia al robusto trabajo exploratorio realizado.
- Los productos obtenidos podrían presentar un potencial como materiales porosos absorbentes, nanoestructuras de carbono y moléculas plataforma, siendo una excelente opción para descontaminar aguas debido a sus propiedades absorbentes, así como también obtener moléculas orgánicas y nanoestructuras de alto valor en la industria química, farmacéutica y médica. Sin embargo, es necesario realizar análisis experimentales de los tamaños de poros.
- El remanente líquido subproducto del proceso de MAHTC de bagazo de manzana, presentó compuestos orgánicos (hidroximetilfurfural), lo cual pone de manifiesto su potencial de aprovechamiento como moléculas plataforma en la obtención de biocombustibles (Heidari *et al.*, 2019). Sin embargo, no se realizó cuantificación de los compuestos orgánicos debido a que esto no era el objetivo del estudio, por lo tanto, se sugiere profundizar este aspecto en futuras investigaciones.
- La información presentada en este trabajo es un gran insumo para que en América Latina se aprovechen energéticamente los residuos procedente de la agroindustria, ya que la metodología de MAHTC puede implementarse a gran escala para posibles aplicaciones comerciales (T. Wang *et al.*, 2018). Además, esta investigación está alineada a los Objetivos de Desarrollo Sostenible y la Agenda 2030 de la Organización de las Naciones Unidas, por lo tanto, posteriores investigaciones que deriven de la misma (ya sea a pequeña o gran escala) estarán

justificadas y orientadas en un marco de la sostenibilidad, lo cual es beneficioso ambiental, social y económicamente.

- Por último, se considera importante reconocer dentro de esta discusión las limitaciones de la investigación; ya que fue desarrollada en el marco de la pandemia por COVID-19 (entre los años 2020 y 2021), razón por la cual se generaron grandes retrasos y retos en la ejecución de la fase experimental, que impidieron el desplazamiento a la Universidad de la Frontera en Temuco – Chile (lugar en el cual se tenía previsto realizar el experimento), el envío de muestras desde Colombia a Chile, y el ingreso a los laboratorios del Instituto Tecnológico Metropolitano (ITM); posteriormente tras muchos meses se obtuvo ingreso a los laboratorios del ITM, pero se presentó otra dificultad con respecto a la falta de los equipos necesarios para el desarrollo exitoso del experimento, y la imposibilidad de realizarlos en otras instituciones universitarias de Colombia (debido a la crisis sanitaria sumada a la situación de Paro Nacional en 2021) razón por la cual el proyecto fue reestructurado por completo, limitando el diseño experimental a los resultados tomados previo a la pandemia en la Universidad de Frontera (con la ayuda de la codirectora del proyecto) y realizando solo las caracterizaciones con los equipos disponibles (los cuales eran de uso limitado, debido a que los laboratorios en Chile se encontraban cerrados a causa de la coyuntura). Afortunadamente y tras todo lo anterior, se pudo contar con los datos suficientes para realizar el estudio que plantea esta tesis, cumpliendo con el objetivo de evaluar el aprovechamiento de residuos agroindustriales a partir de carbonización hidrotermal asistida por microondas.

8. Recomendaciones

Se recomiendan futuras investigaciones con residuos agroindustriales procedentes de los principales cultivos de alimentos en Colombia. En el caso en que se busque la producción de bioenergía a partir de biomasa, se sugiere que esta biomasa sea lignocelulósica, como ejemplos de este tipo de biomasa serían los residuos procedentes de los cultivos de caña de azúcar y cacao, de este modo se sacaría provecho de la abundancia de estos residuos, puesto que proceden de cultivos que se encuentran durante todo el año debido a las condiciones topográficas y climáticas de Colombia. La MAHTC a gran escala, sería una excelente oportunidad para aprovechar los residuos generados en la postcosecha, potencializando con ello al sector agrícola y permitiendo el desarrollo territorial rural en Colombia especialmente en aquellos territorios posconflicto, en concordancia con la Reforma Agraria.

Se recomienda en futuras investigaciones realizar una caracterización fisicoquímica más robusta a las biomásas, que incluya determinación del área superficial, semigrupos funcionales, microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), espectroscopía infrarroja (FTIR), análisis termogravimétrico y análisis de propiedades texturales.

Se recomienda en futuras investigaciones optimizar estos modelos lineales generalizados tipo beta para hallar los puntos máximos en las respuestas, ya que, con la metodología de superficie de respuesta empleada en este trabajo, no se observó un resultado favorable a pesar de todas las variaciones analizadas.

9. Propiedad Intelectual

Los derechos de propiedad del producto obtenido en esta investigación serán atribuidos al Instituto Tecnológico Metropolitano ITM - Colombia y la Universidad de la Frontera – Chile.

Tabla 19. Proyección de Propiedad Intelectual asociada al Proyecto

Producto	Autores/Inventores	Entidades financiadoras	Recursos aportados por las entidades financiadoras	Datos de contacto de la entidad cofinanciadora
Modelo estadístico tipo factorial y línea base en el tema de estudio.	Instituto Tecnológico Metropolitano ITM - Colombia (Grupo de Investigación Didáctica y Modelamiento en Ciencias Exactas y Aplicadas – Davinci)	Instituto Tecnológico Metropolitano (Colombia); Universidad de la Frontera (Chile)	\$ 19.904.875	No aplica
	Universidad de la Frontera – Chile (Centro de manejo de residuos y bioenergía)			

Artículo científico de revisión	Instituto Tecnológico Metropolitano ITM - Colombia (Grupo de Investigación Didáctica y Modelamiento en Ciencias Exactas y Aplicadas – Davinci) Universidad de la Frontera – Chile (Centro de manejo de residuos y bioenergía)	Instituto Tecnológico Metropolitano (Colombia); Universidad de la Frontera (Chile)	\$ 9.904.875	No aplica
--	---	--	--------------	-----------

10. Impactos

10.1 Ambientales

Este trabajo contribuirá a ampliar el panorama de posibilidades de aprovechamiento de residuos agroindustriales, orientando la atención a técnicas de conversión térmica mucho más amigables con el ambiente, como lo es la carbonización hidrotermal asistida por microondas, la cual contribuye a la disminución de emisiones de gases de efecto invernadero, y uso eficiente del agua y la energía, en comparación con otras técnicas de aprovechamiento de residuos agroindustriales. La carbonización hidrotermal, utiliza agua procedente del mismo residuo sólido, sometiéndolo a un proceso que realiza una mínima o nula cantidad de emisiones de gases de efecto invernadero a la atmosfera; adicionalmente el consumo de energía de este proceso es muy bajo con respecto al consumo energético del resto de tecnologías similares, que, a diferencia de la HTC, sí emiten gases de efecto invernadero a la atmósfera y consumen grandes cantidades de agua potable.

10.2 Sociales

En cuanto a los impactos sociales y académicos de esta tesis se resalta:

- Artículo de revisión realizado, titulado *“Influencia de los parámetros operacionales de carbonización hidrotermal asistida por microondas en la obtención de productos de valor energético: una revisión”* el cual se encuentra en proceso de revisión por parte de la revista “TecnoLógicas” del Instituto Tecnológico Metropolitano.

- Participación como ponente en el evento científico virtual “*8th International symposium on energy from biomass & waste – Venice 2020*” entre el 16 y 19 de noviembre de 2020, en la sesión “A5: Hydrothermal and other processes”
- Fortalecimiento de alianzas institucionales entre el ITM – Colombia y la Universidad de la Frontera – Chile.

Se espera también que esta tesis aporte a la optimización de procesos de la agroindustria, generando mayores oportunidades de empleo y mejora de la calidad de vida de la población rural o campesina, contribuyendo a la Reforma Agraria.

10.3 Económicos

La información presentada permite trabajar esta metodología a gran escala, y con ello potencializar los procesos agroindustriales minimizando costos de pérdidas de alimentos, y a su vez generando un producto de valor comercial como lo es hidrocarbón, trayendo con ello mayores ingresos económicos y empleo al sector agrícola, esto en el marco de la economía circular.

11. Consideraciones Éticas o Bioéticas (si aplica)

Para esta investigación no se requiere aprobación de un Comité de Ética o Bioética, ni un consentimiento informado, ya que no se realizará ningún tipo de interacción con comunidades, personas o animales.

12. Conflicto de Intereses

No se tienen ningún conflicto de interés previo, durante o posterior a la realización de este proyecto de investigación.

13. Referencia Bibliográfica

- Ababneh, H., & Hameed, B. H. (2021). Chitosan-derived hydrothermally carbonized materials and its applications: A review of recent literature. *International Journal of Biological Macromolecules*. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.06.161>
- Abu Deiab, G. I., & Croatt, M. P. (2016). Step-Economical Synthesis of Clinprost and Analogs Utilizing a Novel Decarboxylation Reaction. *Strategies and Tactics in Organic Synthesis*, 12, 95–117. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100756-3.00003-0>
- ANDI. (2017). *Agroindustria hacia la transformación de la cadena de valor agroindustrial*.
- Anwar, Z., Gulfray, M., & Irshad, M. (2014). Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 7(2), 163–173. <https://doi.org/10.1016/J.JRRAS.2014.02.003>
- Aragón-Briceño, C. I., Pozarlik, A. K., Bramer, E. A., Niedzwiecki, L., Pawlak-Kruczek, H., & Brem, G. (2021). Hydrothermal carbonization of wet biomass from nitrogen and phosphorus approach: A review. *Renewable Energy*, 171, 401–415. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2021.02.109>
- Azaare, L., Commeh, M. K., Smith, A. M., & Kemausuor, F. (2021). Co-hydrothermal carbonization of pineapple and watermelon peels: Effects of process parameters on hydrochar yield and energy content. *Bioresource Technology Reports*, 15(January), 100720. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100720>
- Bardal, S. K., Waechter, J. E., & Martin, D. S. (2011). Endocrinology. *Applied*

- Pharmacology*, 143–176. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-0310-8.00014-2>
- Bhanja, P., & Bhaumik, A. (2016). Porous nanomaterials as green catalyst for the conversion of biomass to bioenergy. *Fuel*, 185, 432–441. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.08.004>
- Bolaños Días, R., & Calderón Cahua, M. (2014). Introducción al meta-análisis tradicional. *Revista de Gastroenterología del Perú*, 34(1), 45–51.
- Botero Garcés, N., & Morales Soto, G. (2000). Producción del manzano (*Malus sp. cv Anna*) en el oriente Antioqueño con la abeja melífera, *Apis mellifera* L. (hymenoptera: apidae). *Revista Facultad Nacional de Agronomía Medellín*, 53(1), 849–862.
- Brooks, M. E., Kristensen, K., van Benthem, K. J., Magnusson, A., Berg, C. W., Nielsen, A., Skaug, H. J., Mächler, M., & Bolker, B. M. (2017). glmmTMB balances speed and flexibility among packages for zero-inflated generalized linear mixed modeling. *R Journal*, 9(2), 378–400. <https://doi.org/10.32614/rj-2017-066>
- BuscAgro. (2017). *Huertos de manzanas en Colombia, que se cosechan dos veces por año*. https://www.buscagro.com/detalles/Huertos-de-manzanas-en-Colombia--que-se-cosechan-dos-veces-p---_74241.html
- Caballero, B., Trugo, L., & Finglas, P. (2003). Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition. En *Academic Press*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B0-12-227055-X/01121-4>
- Cai, J., Li, B., Chen, C., Wang, J., Zhao, M., & Zhang, K. (2016). Hydrothermal carbonization of tobacco stalk for fuel application. *Bioresource Technology*, 220, 305–

311. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.08.098>

Cao, L., Yu, I. K. M., Cho, D. W., Wang, D., Tsang, D. C. W., Zhang, S., Ding, S., Wang, L., & Ok, Y. S. (2019). Microwave-assisted low-temperature hydrothermal treatment of red seaweed (*Gracilaria lemaneiformis*) for production of levulinic acid and algae hydrochar. *Bioresource Technology*, 273(October 2018), 251–258. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.11.013>

Carlo Delgado, G. (2009). Nanotecnología y producción de alimentos: impactos económicos, sociales y ambientales. (Spanish). *Nanotechnology and Food Production: Economic, Social and Environmental Impact. (English)*, 17(34), 185–205. <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=a9h&AN=42749690&lang=es&site=ehost-live>

Chai, X., He, H., Fan, H., Kang, X., & Song, X. (2019). A hydrothermal-carbonization process for simultaneously production of sugars, graphene quantum dots, and porous carbon from sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, 282(January), 142–147. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.02.126>

Chen, W. H., Ye, S. C., & Sheen, H. K. (2012). Hydrothermal carbonization of sugarcane bagasse via wet torrefaction in association with microwave heating. *Bioresource Technology*, 118, 195–203. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.101>

Chen, X., Lin, Q., He, R., Zhao, X., & Li, G. (2017). Hydrochar production from watermelon peel by hydrothermal carbonization. *Bioresource Technology*, 241(May 2019), 236–243. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.04.012>

CONAMA. (2016). *Gt-13: Oportunidades y retos de los nanomateriales*.

Cruz, O. F., Silvestre-Albero, J., Casco, M. E., Hotza, D., & Rambo, C. R. (2018). Activated nanocarbons produced by microwave-assisted hydrothermal carbonization of Amazonian fruit waste for methane storage. *Materials Chemistry and Physics*, 216(February), 42–46. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.05.079>

Deng, J., You, Y., Sahajwalla, V., & Joshi, R. K. (2016). Transforming waste into carbon-based nanomaterials. *Carbon*, 96, 105–115. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.09.033>

Departamento Nacional de Planeación. (2016a). *Pérdida y Desperdicio de alimentos en Colombia* (Vol. 39).

Departamento Nacional de Planeación. (2016b). *Política Nacional Para La Gestión Integral De Residuos Sólidos*. <https://colaboracion.dnp.gov.co/CDT/Conpes/Económicos/3874.pdf>

Díaz Cadavid, A. (2009). *Diseño estadístico de experimentos* (E. U. de Antioquia (ed.)).

Elaigwu, S. E., & Greenway, G. M. (2016a). Chemical, structural and energy properties of hydrochars from microwave-assisted hydrothermal carbonization of glucose. *International Journal of Industrial Chemistry*, 7(4), 449–456. <https://doi.org/10.1007/s40090-016-0081-0>

Elaigwu, S. E., & Greenway, G. M. (2016b). Microwave-assisted and conventional hydrothermal carbonization of lignocellulosic waste material: Comparison of the

chemical and structural properties of the hydrochars. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 118, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.12.013>

Elaigwu, S. E., & Greenway, G. M. (2016c). Microwave-assisted hydrothermal carbonization of rapeseed husk: A strategy for improving its solid fuel properties. *Fuel Processing Technology*, 149, 305–312. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.04.030>

Falco, C., Marco-Lozar, J. P., Salinas-Torres, D., Morallón, E., Cazorla-Amorós, D., Titirici, M. M., & Lozano-Castelló, D. (2013). Tailoring the porosity of chemically activated hydrothermal carbons: Influence of the precursor and hydrothermal carbonization temperature. *Carbon*, 62, 346–355. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2013.06.017>

FAO. (2013). *Agroindustrias para el desarrollo*.

FAO. (2019). El estado mundial de la agricultura y la alimentación. Progresos en la lucha contra la pérdida y el desperdicio de alimentos. En *El Estado Del Mundo* (Vol. 32, Número 3).

FAO. (2020). El estado mundial de la agricultura y la alimentación 2020. Superar los desafíos relacionados con el agua en la agricultura. En *Fao* (Vol. 32, Número 3).

FAO y ODEPA. (2019). *Guía para prevenir y reducir la pérdida de frutas y hortalizas*. <https://www.fao.org/documents/card/en/c/ca5316es/>

Fernandez, M. E., Ledesma, B., Román, S., Bonelli, P. R., & Cukierman, A. L. (2015). Development and characterization of activated hydrochars from orange peels as potential adsorbents for emerging organic contaminants. *Bioresource Technology*, 183, 221–228. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2015.02.035>

- Ferrari, S., & Cribari-Neto, F. (2004). Beta Regression for Modelling Rates and Proportions. *Journal of Applied Statistics*, 31(7), 799–815. <https://doi.org/10.1080/0266476042000214501>
- Franco-Cañas, A. M., & De los Ríos-Carmenado, I. (2011). Reforma agraria en Colombia: Evolución histórica del concepto. Hacia un enfoque integral actual. *Cuadernos de Desarrollo Rural*, 8(67), 93–119.
- Fu, G. D., Li, G. L., Neoh, K. G., & Kang, E. T. (2011). Hollow polymeric nanostructures - Synthesis, morphology and function. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 36(1), 127–167. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.07.011>
- Gao, Y., Remón, J., & Matharu, A. S. (2021). Microwave-assisted hydrothermal treatments for biomass valorisation: a critical review. *Green Chemistry*, 23(10), 3502–3525. <https://doi.org/10.1039/D1GC00623A>
- Gonzalez, X. (2020). Las manzanas representaron 33% de las importaciones de frutas en Colombia en 2019. *Agronegocios*. <https://www.agronegocios.co/agricultura/las-manzanas-representaron-33-de-las-importaciones-de-frutas-en-colombia-en-2019-3078320>
- Google. (s. f.). *Campo Experimental Maquehue - UFRO*. Recuperado 14 de diciembre de 2021, de <https://www.google.com/maps/place/Campo+Experimental+Maquehue++UFRO/@-38.836521,-72.6979075,17z/data=!3m1!4b1!4m5!3m4!1s0x9614d7f0e80e11ab:0xe0fd1d42f703e6c4!8m2!3d-38.836521!4d-72.6957188>

- Grammelis, P., Margaritis, N., & Karampinis, E. (2016). Solid fuel types for energy generation: Coal and fossil carbon-derivative solid fuels. *Fuel Flexible Energy Generation: Solid, Liquid and Gaseous Fuels*, 29–58. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-378-2.00002-X>
- Guiotoku, M., Rambo, C. R., Hansel, F. A., Magalhães, W. L. E., & Hotza, D. (2009). Microwave-assisted hydrothermal carbonization of lignocellulosic materials. *Materials Letters*, 63(30), 2707–2709. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.09.049>
- Hamers, L. (2017). *Explainer: What is a catalyst?* Science News for Students. <https://www.sciencenewsforstudents.org/article/explainer-catalyst-chemistry>
- IDEAM. (2016). *Inventario Nacional y Departamental De Gases Efecto Invernadero - Colombia*.
- Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria. (2018). *Presentación de nuevas variedades de manzanas*. 26 marzo 2018. <https://inta.gov.ar/eventos/presentacion-de-nuevas-variedades-de-manzanas-0>
- IPCC. (2013). *Glosario [Planton, S. (ed.)]. En: Cambio Climático 2013. Bases físicas*.
- Iryani, D. A., Kumagai, S., Nonaka, M., Sasaki, K., & Hirajima, T. (2016). Hydrothermal carbonization kinetics of sugarcane bagasse treated by hot compressed water under variable temperature conditions. *ARP Journal of Engineering and Applied Sciences*, 11(7), 4833–4839.
- Izquierdo, A., Rincon, G., Ramirez, G., & Cardeñosa, F. (2018). *Estudio de Factibilidad para la Producción y Comercialización de mermelada de arándanos sin endulzantes*

artificiales en Bogotá DC .

- Kamiloglu, S., Tomas, M., Ozdal, T., Yolci-Omeroglu, P., & Capanoglu, E. (2021). Bioactive component analysis. *Innovative Food Analysis*, 41–65. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819493-5.00002-9>
- Kang, K., Nanda, S., Sun, G., Qiu, L., Gu, Y., Zhang, T., Zhu, M., & Sun, R. (2019). Microwave-assisted hydrothermal carbonization of corn stalk for solid biofuel production: Optimization of process parameters and characterization of hydrochar. *Energy*, 186, 115795. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.07.125>
- Kostas, E. T., Beneroso, D., & Robinson, J. P. (2017). The application of microwave heating in bioenergy: A review on the microwave pre-treatment and upgrading technologies for biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 77(November 2016), 12–27. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.135>
- Kumar, G., Dharmaraja, J., Arvindnarayan, S., Shoban, S., Bakonyi, P., Saratale, G. D., Nemestóthy, N., Bélafi-Bakó, K., Yoon, J. J., & Kim, S. H. (2019). A comprehensive review on thermochemical, biological, biochemical and hybrid conversion methods of bio-derived lignocellulosic molecules into renewable fuels. *Fuel*, 251, 352–367. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2019.04.049>
- Kumar, M., Olajire Oyedun, A., & Kumar, A. (2018). A review on the current status of various hydrothermal technologies on biomass feedstock. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81(November 2016), 1742–1770. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.270>
- Kumle, L., Vő, M. L.-H., & Draschkow, D. (2021). Estimating power in (generalized) linear

mixed models: An open introduction and tutorial in R. *Behavior Research Methods*, 53(6), 2528–2543. <https://doi.org/10.3758/s13428-021-01546-0>

Li, Y., Tsend, N., Li, T. K., Liu, H., Yang, R., Gai, X., Wang, H., & Shan, S. (2019). Microwave assisted hydrothermal preparation of rice straw hydrochars for adsorption of organics and heavy metals. *Bioresource Technology*, 273(October 2018), 136–143. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.10.056>

Linero-Noguera, M. de J. (2017). Sector agropecuario en Colombia. En *Universidad Cooperativa de Colombia* (Número 4). <https://doi.org/10.16925/greylit.2109>

Liu, H., Qin, S., Sirohi, R., Ahluwalia, V., Zhou, Y., Sindhu, R., Binod, P., Rani Singhnia, R., Kumar Patel, A., Juneja, A., Kumar, D., Zhang, Z., Kumar, J., Taherzadeh, M. J., & Kumar Awasthi, M. (2021). Sustainable blueberry waste recycling towards biorefinery strategy and circular bioeconomy: A review. *Bioresource Technology*, 332(March), 125181. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125181>

Liu, Z., Quek, A., Hoekman, S. K., & Balasubramanian, R. (2013). *Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization*.

Lizarazo-Salcedo, C. G., González-Jiménez, E. E., Arias-Portela, C. Y., & Guarguati-Ariza, J. (2018). Nanomateriales: un acercamiento a lo básico. *Medicina y Seguridad del Trabajo*, 64(251), 109–118.

Longprang, T., Jaruwat, D., Udomsap, P., Chollacoop, N., & Eiad-Ua, A. (2020). Influence of Acid Additive on Nanoporous Carbon Materials via HTC for Catalyst Support. *Materials Today: Proceedings*, 23, 762–766.

- <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2019.12.271>
- Lorente, A., Remón, J., Budarin, V. L., Sánchez-Verdú, P., Moreno, A., & Clark, J. H. (2019). Analysis and optimisation of a novel “bio-brewery” approach: Production of bio-fuels and bio-chemicals by microwave-assisted, hydrothermal liquefaction of brewers’ spent grains. *Energy Conversion and Management*, 185, 410–430. <https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2019.01.111>
- Machiavelli, R., & Torres-saavedra, P. A. (2018). Modelos Estadísticos Avanzados Aplicados a la Investigación en Salud y Ambiente. *Apunte*, 1–194.
- Major, J. (2010). *Guidelines on Practical Aspects of Biochar Application to Field Soil in Various Soil Management Systems Photo by Josiah Hunt*. www.biochar-international.org
- Meléndez-jácome, M. R., Flor-romero, L. E., Vasquez-castillo, W. A., & Racines-oliva, M. A. (2021). *Vaccinium spp.: Karyotypic and phylogenetic characteristics, nutritional composition, edaphoclimatic conditions, biotic factors and beneficial microorganisms in the rhizosphere*. 12(1), 109–120.
- Melo, O. O., López, L. A., & Melo, S. E. (2020). *Diseño de Experimentos: Métodos y Aplicaciones* (U. N. de Colombia (ed.)).
- Méndez, A., Gascó, G., Ruiz, B., & Fuente, E. (2019). Hydrochars from industrial macroalgae “Gelidium Sesquipedale” biomass wastes. *Bioresource Technology*, 275(October 2018), 386–393. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.12.074>

- Ministerio del Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible. (2019). Estrategia Nacional de Economía Circular. En *Gobierno de Colombia* (p. 86). http://www.andi.com.co/Uploads/Estrategia Nacional de Economía Circular-2019 Final.pdf_637176135049017259.pdf
- Mobley, R. K. (2001). Coal and Ash. *Plant Engineer's Handbook*, 335–352. <https://doi.org/10.1016/B978-075067328-0/50023-9>
- Morales, C., & Ramírez, F. (2017). *Capítulo 6: Variedades De Arándano*. 5(5570), 425709.
- Negut, I., Grumezescu, V., Dorcioman, G., & Socol, G. (2017). Microscale Drug Delivery Systems: Current Perspectives and Novel Approaches. *Nano- and Microscale Drug Delivery Systems: Design and Fabrication*, 1–15. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-52727-9.00001-7>
- Nizamuddin, S., Baloch, H. A., Griffin, G. J., Mubarak, N. M., Bhutto, A. W., Abro, R., Mazari, S. A., & Ali, B. S. (2017). An overview of effect of process parameters on hydrothermal carbonization of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 73(February), 1289–1299. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.122>
- ODEPA. (2019). *Fruticultura orgánica: una alternativa de impacto para el sector exportador nacional - Parte I*.
- ONU. (2018). Un tercio de los residuos de América Latina y el Caribe termina en basurales o en el medio ambiente. 09 Octubre 2018. <https://www.unep.org/es/noticias-y-reportajes/comunicado-de-prensa/un-tercio-de-los-residuos-de-america-latina-y-el-caribe>

- Organización de las Naciones Unidas - Medio Ambiente (ONU). (2018). *Perspectiva de la Gestión de Residuos en América Latina y el Caribe Perspectiva de la Gestión de Residuos en América Latina y el Caribe*.
- Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura. (2011). Chile fue el segundo mayor exportador mundial de manzanas. *Agronoticias*. <https://www.fao.org/in-action/agronoticias/detail/es/c/508696/>
- Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO). (2016). Perdidas y desperdicios de alimentos en Latinoamérica y el Caribe. *Boletín*, 1–23.
- Organización Panamericana de la Salud. (2018). *Vectores: Manejo integrado y entomología en salud pública*. <https://www.paho.org/es/temas/vectores-manejo-integrado-entomologia-salud-publica>
- Ormazábal, Y. M., Mena, C. A., Cantillana, J. C., & Lobos, G. E. (2020). Characterization of farm fields of Blueberry (*Vaccinium corymbosum*) according to technological level. The case of the Maule region, Chile. *Informacion Tecnologica*, 31(1), 41–52. <https://doi.org/10.4067/S0718-07642020000100041>
- Pandey, A., Bhaskar, T., Stöcker, M., & Sukumaran, R. K. (2015). Recent Advances in Thermochemical Conversion of Biomass. En *Recent Advances in Thermochemical Conversion of Biomass*. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-00403-3>
- Pateiro, M., Muneke, P. E. S., Tsatsanis, C., Domínguez, R., Zhang, W., Barba, F. J., & Lorenzo, J. M. (2020). Evaluation of the protein and bioactive compound bioaccessibility/bioavailability and cytotoxicity of the extracts obtained from

- aquaculture and fisheries by-products. En *Advances in Food and Nutrition Research* (Vol. 92, pp. 97–125). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/bs.afnr.2019.12.002>
- Pericchi, L., & Pereira, C. (2016). Adaptative significance levels using optimal decision rules: Balancing by weighting the error probabilities. *Brazilian Journal of Probability and Statistics*, 30(1), 70–90. <https://doi.org/10.1214/14-BJPS257>
- Petrulyte, S., & Petruilis, D. (2011). Modern textiles and biomaterials for healthcare. *Handbook of Medical Textiles*, 1–35. <https://doi.org/10.1533/9780857093691.1.3>
- Pham, T. P. T., Kaushik, R., Parshetti, G. K., Mahmood, R., & Balasubramanian, R. (2015). Food waste-to-energy conversion technologies: Current status and future directions. *Waste Management*, 38(1), 399–408. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.12.004>
- PNUD. (2016). *Objetivos de Desarrollo Sostenible*. <https://www1.undp.org/content/undp/es/home/sustainable-development-goals.html>
- PNUD. (2020). *Informe sobre la brecha en las emisiones del 2020*. 1–16.
- Porto de Souza Vandenberghe, L., Kley Valladares-Diestra, K., Amaro Bittencourt, G., Fátima Murawski de Mello, A., Sarmiento Vásquez, Z., Zwiercheczewski de Oliveira, P., Vinícius de Melo Pereira, G., & Ricardo Soccol, C. (2021). Added-value biomolecules' production from cocoa pod husks: A review. *Bioresource Technology*, 126252. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2021.126252>
- Qiu, J., Li, Y., Wang, Y., & Li, W. (2004). Production of carbon nanotubes from coal. *Fuel Processing Technology*, 85(15), 1663–1670. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2003.12.010>

- Recabarren, P. E., De Estudios, O., & Agrarias, Y. P. (2017). Pérdida y desperdicios de alimentos: diciembre de 2017 Prevención Recabarren, P. E., De Estudios, O., & Agrarias, Y. P. (2017). Pérdida y desperdicios de alimentos: diciembre de 2017 Prevención y reducción; pérdida y desperdicio de alimentos. Retrieved from *Odepa.Gob.Cl*, 14.
- Redagrícola. (2017). *El futuro del negocio de las manzanas*. 08 de noviembre 2017. <https://www.redagricola.com/cl/el-futuro-del-negocio-de-las-manzanas/>
- Remón, J., Randall, J., Budarin, V. L., & Clark, J. H. (2019). Production of bio-fuels and chemicals by microwave-assisted catalytic hydrothermal liquefaction (MAC-HTL) of a mixture of pine and spruce biomass. *Green Chem.*, 21(2), 284–299. <https://doi.org/10.1039/C8GC03244K>
- Rithuparna, R., Jittin, V., & Bahurudeen, A. (2021). Influence of different processing methods on the recycling potential of agro-waste ashes for sustainable cement production: A review. *Journal of Cleaner Production*, 316, 128242. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2021.128242>
- Sabzoi, N., Baloch, H., Siddiqui, M. T. H., Mujawar, M., Tunio, M. M., Bhutto, A., Jatoi, A., Griffin, G., & Srinivasan, M. (2018). An overview of microwave hydrothermal carbonization and microwave pyrolysis of biomass. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*. <https://doi.org/10.1007/s11157-018-9476-z>
- Saygılı, H. (2019). Hydrothermal synthesis of magnetic nanocomposite from biowaste matrix by a green and one-step route: Characterization and pollutant removal ability.

Bioresource Technology, 278(November 2018), 242–247.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.103>

Shao, Y., Long, Y., Wang, H., Liu, D., Shen, D., & Chen, T. (2019). Hydrochar derived from green waste by microwave hydrothermal carbonization. *Renewable Energy*, 135, 1327–1334. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.09.041>

Smith, M. B. (2017). Functional Group Exchange Reactions: Aliphatic and Aromatic Substitution and Elimination Reactions. *Organic Synthesis*, 97–160. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800720-4.00003-9>

Speight, J. G. (2017). Industrial Organic Chemistry. *Environmental Organic Chemistry for Engineers*, 87–151. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804492-6.00003-4>

Speight, J. G. (2018). Mechanisms of Transformation. *Reaction Mechanisms in Environmental Engineering*, 337–384. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804422-3.00010-9>

Suárez, L., Benavente-Ferraces, I., Plaza, C., de Pascual-Teresa, S., Suárez-Ruiz, I., & Centeno, T. A. (2020). Hydrothermal carbonization as a sustainable strategy for integral valorisation of apple waste. *Bioresource Technology*, 309(March), 123395. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123395>

Tekin, K., Karagöz, S., & Bektaş, S. (2014). A review of hydrothermal biomass processing. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40, 673–687. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.216>

Titirici, M. M., Antonietti, M., & Baccile, N. (2008). Hydrothermal carbon from biomass: A

- comparison of the local structure from poly- to monosaccharides and pentoses/hexoses. *Green Chemistry*, 10(11), 1204–1212. <https://doi.org/10.1039/b807009a>
- United Nations. (2020). *Emissions Gap Emissions Gap Report 2020*. <https://www.unenvironment.org/interactive/emissions-gap-report/2019/>
- Urien-Pinedo, A. (2013). Obtención de biocarbones y biocombustibles mediante pirólisis de biomasa residual. En *Tesis De Máster*. http://digital.csic.es/handle/10261/80225%0Ahttp://digital.csic.es/bitstream/10261/80225/1/BIOCARBONES_CENIM_CSIC.pdf
- Vargas Corredor, A., & Pérez Pérez, Y. (2018). Aprovechamiento de residuos agroindustriales para el mejoramiento de la calidad del ambiente. *Revista Facultad de Ciencias Básicas*, 14(1), 59–72. <https://doi.org/10.18359/rfcb.xxxx>
- Vera Zambrano, M., Dutta, B., Mercer, D. G., MacLean, H. L., & Touchie, M. F. (2019). Assessment of moisture content measurement methods of dried food products in small-scale operations in developing countries: A review. *Trends in Food Science and Technology*, 88(April), 484–496. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.04.006>
- Violidakis, I., Drosatos, P., & Nikolopoulos, N. (2017). Critical review of current industrial scale lignite drying technologies. *Low-rank Coals for Power Generation, Fuel and Chemical Production*, 41–71. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100895-9.00003-6>
- Wang, J. xin, Chen, S. wei, Lai, F. ying, Liu, S. yu, Xiong, J. bo, Zhou, C. fei, Yi-Yu, & Huang, H. jun. (2020). Microwave-assisted hydrothermal carbonization of pig feces for

the production of hydrochar. *Journal of Supercritical Fluids*, 162. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.104858>

Wang, T., Zhai, Y., Zhu, Y., Li, C., & Zeng, G. (2018). A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90(February), 223–247. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.071>

Werpy, T., & Petersen, G. (2004). Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume I -- Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas. En *Us Nrel: Vol. I*. <https://doi.org/10.2172/15008859>

Xu, J., Zhang, J., Huang, J., He, W., & Li, G. (2020). Conversion of phoenix tree leaves into hydro-char by microwave-assisted hydrothermal carbonization. *Bioresource Technology Reports*, 9(October 2019), 100353. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100353>

Zhan, L., Jiang, L., Zhang, Y., Gao, B., & Xu, Z. (2020). Reduction, detoxification and recycling of solid waste by hydrothermal technology: A review. *Chemical Engineering Journal*, 390(October 2019). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124651>

Zhang, B., Heidari, M., Regmi, B., Salaudeen, S., Arku, P., Thimmannagari, M., & Dutta, A. (2018). Hydrothermal Carbonization of Fruit Wastes: A Promising Technique for Generating Hydrochar. *Energies*, 11(8), 2022. <https://doi.org/10.3390/en11082022>

Zulkornain, M. F., Shamsuddin, A. H., Normanbhay, S., Saad, J. M., Zhang, Y. S., Samsuri, S., & Ghani, W. A. W. A. K. (2021). Microwave-assisted Hydrothermal Carbonization

for Solid Biofuel Application: A Brief Review. *Carbon Capture Science & Technology*, 100014. <https://doi.org/10.1016/J.CCST.2021.100014>

ANEXOS

Anexo A: Comandos en R empleados para el metaanálisis

```
#Para la respuesta Rendimiento "Yield"
```

```
m1=glmmTMB(Yield~Time.m+Temperature + (1|Biomass),family=beta_family(link="logit"),data=data)
> summary(m1) # es mejor el modelo sin interacción
Family: beta ( logit )
Formula:      Yield ~ Time.m + Temperature + (1 | Biomass)
Data: data
```

AIC	BIC	logLik	deviance	df.resid
-48.6	-39.3	31.3	-62.6	21

Random effects:

Conditional model:

Groups	Name	Variance	Std.Dev.
Biomass	(Intercept)	0.1727	0.4155

Number of obs: 28, groups: Biomass, 6

Dispersion parameter for beta family (): 63.6

Conditional model:

	Estimate	Std. Error	z value	Pr(> z)
(Intercept)	1.295310	1.478964	0.876	0.3811
Time.mT2	-0.210890	0.136072	-1.550	0.1212
Time.mT3	-0.340620	0.159503	-2.136	0.0327 *
Time.mT4	-0.180936	0.260454	-0.695	0.4872
Temperature	-0.007942	0.007836	-1.014	0.3108

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

```
> m2=glmmTMB(Yield~Time.m + (1|Biomass),family=beta_family(link="logit"),data=data)
> summary(m2)
Family: beta ( logit )
Formula:      Yield ~ Time.m + (1 | Biomass)
Data: data
```

AIC	BIC	logLik	deviance	df.resid
-49.6	-41.6	30.8	-61.6	22

Random effects:

Conditional model:

Groups	Name	Variance	Std.Dev.
Biomass	(Intercept)	0.1574	0.3968

Number of obs: 28, groups: Biomass, 6

Dispersion parameter for beta family (): 59.4

```

Conditional model:
              Estimate Std. Error z value Pr(>|z|)
(Intercept)  -0.1912     0.2050  -0.933  0.3509
Time.mT2     -0.2123     0.1402  -1.513  0.1302
Time.mT3     -0.3250     0.1640  -1.982  0.0475 *
Time.mT4     -0.1675     0.2643  -0.634  0.5262
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
> m3 = lmer(Yield~Time.m +Temperature + (1|Biomass), data=data)
> summary(m3)
Linear mixed model fit by REML ['lmerMod']
Formula: Yield ~ Time.m + Temperature + (1 | Biomass)
Data: data

REML criterion at convergence: -33.1

Scaled residuals:
    Min       1Q   Median       3Q      Max
-1.57289 -0.32205 -0.04365  0.15115  1.89673

Random effects:
  Groups   Name      Variance Std.Dev.
 Biomass (Intercept) 0.013320 0.11541
 Residual              0.004456 0.06675
Number of obs: 28, groups: Biomass, 6

Fixed effects:
              Estimate Std. Error t value
(Intercept)  0.783111   0.364573   2.148
Time.mT2     -0.049506   0.035380  -1.399
Time.mT3     -0.082895   0.042343  -1.958
Time.mT4     -0.045055   0.069298  -0.650
Temperature  -0.001757   0.001922  -0.914

Correlation of Fixed Effects:
              (Intr) Tm.mT2 Tm.mT3 Tm.mT4
Time.mT2     -0.074
Time.mT3     -0.126  0.434
Time.mT4     -0.102  0.278  0.513
Temperature  -0.988  0.016  0.067  0.035
> BIC(m1);BIC(m2);BIC(m3)
[1] -39.31026
[1] -41.59892
[1] -9.751221

```

```

#Para la respuesta contenido de carbono "Carbon"

m1=glmmTMB(Carbon~Time.m+Temperature + (1|Biomass),family=beta_family(link=
"logit"),data=data)
Error in glmmTMB(Carbon ~ Time.m + Temperature + (1 | Biomass), family = be
ta_family(link = "logit"), :
  could not find function "glmmTMB"
> summary(m1)
Family: beta ( logit )
Formula:      Carbon ~ Time.m + Temperature + (1 | Biomass)
Data: data

      AIC      BIC  logLik deviance df.resid
-101.8   -92.5    57.9   -115.8      21

Random effects:

Conditional model:
Groups Name      Variance Std.Dev.
Biomass (Intercept) 0.01633  0.1278
Number of obs: 28, groups: Biomass, 6

Dispersion parameter for beta family (): 412

Conditional model:
              Estimate Std. Error z value Pr(>|z|)
(Intercept) -2.266993   0.539780  -4.200 2.67e-05 ***
Time.mT2     0.134290   0.052725   2.547  0.0109 *
Time.mT3     0.118449   0.061769   1.918  0.0552 .
Time.mT4     0.208449   0.099387   2.097  0.0360 *
Temperature  0.011981    0.002829   4.235 2.28e-05 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
> BIC(m1)
[1] -92.47067
> install.packages("effects")
Error in install.packages : Updating loaded packages
> install.packages("effects")
> plot(allEffects(m1))

```

Anexo B: Comandos en R para análisis de varianza

```
#Biomasa Arándanos
```

```
#Rendimiento arándanos
Tesis=read.table(file.choose(),header=T,sep='')
attach(Tesis)
View(Tesis)
Tesis$Rendimiento=Tesis$Rendimiento/100
Tesis$Carbono=Tesis$Carbono/100
library(glmTMB)

# modelo anova con interacción
m1=lm(Rendimiento~(Tiempo+Humedad+Temperatura+Potencia)^4, data=Tesis)
anova(m1)
summary(m1)
#Supuestos
> shapiro.test(residuals(m1))

> gqtest(Rendimiento~Tiempo+Humedad+Temperatura+Potencia, data=Tesis)
      Goldfeld-Quandt test

# graficando interacción triple
install.packages("dae")
library(dae)
Tesis$RENDIMIENTO=Tesis$Rendimiento*100;Tesis$CARBONO=Tesis$Carbono*100
interaction.ABC.plot(RENDIMIENTO, x.factor=Humedad,
                     groups.factor=Temperatura, trace.factor=Potencia,
                     data=Tesis[-c(9,13,18),], # elimino las filas con puntos centrales
                     title="Efecto de Humedad, Temperatura y Potencia sobre el
Rendimiento")
install.packages("betareg")
library(betareg)
m2=betareg(Rendimiento~Tiempo+Humedad+Temperatura+Potencia , link='logit',data=Tesis)
summary(m2)
```

```
m3=betareg(Rendimiento~Tiempo*Humedad*Temperatura*Potencia , link='logit',data=Tesis)
anova(m3)
summary(m3)
```

```
library(MASS) # usamos la función stdres de la librería MASS
d=stdres(m3) # Capturo los residuos
n<-length(d)
# Gráfico de d(i),d(i-1)
plot(d[1:(n-1)],d[2:n],xlab="Residuo i",ylab="Residuo i-1")
# Capturamos con una curva suavizada la tendencia:
lines(lowess(d[1:(n-1)],d[2:n]),col="red")
```

```
m4=betareg(Rendimiento~Temperatura,link='logit',data=Tesis)
anova(m4)
summary(m4)
```

```
BIC(m1);BIC(m2);BIC(m3)
AIC(m1);AIC(m2);AIC(m3)
```

```
#m3 es mejor para rendimiento de arandanos
```

```
#Contenido de carbono arandanos
```

```
# Modelo anova sin interacción
m11=lm(Carbono~Tiempo+Humedad+Temperatura+Potencia,data=Tesis)
anova(m11)
summary(m11)
shapiro.test(residuals(m11)) #test de normalidad
```

```
m333=betareg(Carbono~(Tiempo+Humedad+Temperatura+Potencia)^3 , link='logit',data=Tesis)
#El tiempo y la temperatura son significativos

# Modelo anova con interacción
m111=lm(Carbono~(Tiempo+Humedad+Temperatura+Potencia)^4, data=Tesis)
summary(m111)
anova(m111)

m22=betareg(Carbono~Tiempo+Humedad+Temperatura+Potencia, link='logit',data=Tesis)
summary(m22)
anova(m22)
#la temperatura es muy significativa, el tiempo es significativo

m33=betareg(Carbono~Tiempo*Humedad*Temperatura*Potencia , link='logit',data=Tesis)
anova(m33)

summary(m33)
shapiro.test(residuals(m33)) #test de normalidad

#Significativo la humedad y la temperatura

m333=betareg(Carbono~Temperatura,link='logit',data=Tesis)
summary(m333)
anova(m333)

m33=betareg(Carbono~(Tiempo+Humedad+Temperatura+Potencia)^3 , link='logit',data=Tesis)
summary(m33)
AIC(m33)
BIC(m33)
```

```
interaction.ABC.plot(CARBONO, x.factor=Humedad,
                    groups.factor=Temperatura, trace.factor=Potencia,
                    data=Tesis[-c(9,13,18),], # elimino filas con puntos centrales
                    title="Efecto de Humedad, Temperatura y Potencia sobre el contenido
de Carbono")
BIC(m111);BIC(m33);BIC(m22)
AIC(m111);AIC(m33);AIC(m22)

#m11 es mejor para contenido de carbono de arándanos
#Biomasa Manzana
#Rendimiento manzana

Tesis2=read.table(file.choose(),header=T,sep='')
attach(Tesis2)
View(Tesis2)
Tesis2$Rendimiento=Tesis2$Rendimiento/100
Tesis2$Carbono=Tesis2$Carbono/100

library(glmTMB)
# Modelo anova sin interacción
mm1=lm(Rendimiento~Tiempo+Humedad+Temperatura+Potencia,data=Tesis2)
anova(mm1)
#el tiempo es significativo

# Modelo anova con interacción
mm1=lm(Rendimiento~(Tiempo+Humedad+Temperatura+Potencia)^4, data=Tesis2)
anova(mm1)
summary(mm1)
shapiro.test(residuals(mm1)) #test de normalidad
```

```
library(betareg)

mm2=betareg(Rendimiento~Tiempo+Humedad+Temperatura+Potencia, link='logit',data=Tesis2)
summary(mm2)
anova(mm2)

mm3=betareg(Rendimiento~Tiempo*Humedad*Temperatura*Potencia , link='logit',data=Tesis2)
anova(mm3)
summary(mm3)

shapiro.test(residuals(mm3))
BIC(mm1);BIC(mm3)
AIC(mm1);AIC(mm3)

#el mejor es mm3 para rendimiento de manzanas

#Contenido de carbono manzana

# modelo anova sin interacción
mm11=lm(Carbono~Tiempo+Humedad+Temperatura+Potencia,data=Tesis2)
anova(mm11)
#la temperatura es significativa

# modelo anova con interacción
mm11=lm(Carbono~(Tiempo+Humedad+Temperatura+Potencia)^4, data=Tesis2)
anova(mm11)
summary(mm11)
```

```
shapiro.test(residuals(mm11))

mm22=betareg(Carbono~Tiempo+Humedad+Temperatura+Potencia, link='logit',data=Tesis2)
summary(mm22)
anova(mm22)
#la temperatura es significativa

mm33=betareg(Carbono~Tiempo*Humedad*Temperatura*Potencia , link='logit',data=Tesis2)
anova(mm33)
summary(mm33)

shapiro.test(residuals(mm33))

BIC(mm11);BIC(mm33)
AIC(mm11);AIC(mm33)

#mm33 es mejor para contenido de carbono de manzana

#Graficos de interacción
library(ggplot2)
library(dplyr)
library(tidyr)

dfplot <- Tesis %>% gather(Potencia,Rendimiento, Humedad)

ggplot(Tesis=NULL, mapping = aes(x = Humedad, y = Rendimiento, color = Potencia) ) +
geom_line()

# Visualize: Specify the comparisons you want

#Comparación entre biomosas
```

```
datam=read.table(file.choose(),header=T,sep='')
attach(datam)
View(datam)
library(magrittr)
library(ggpubr)

p=ggline(datam, x = "Biomasa",
          y = c('Rendimiento'),
          combine = TRUE,
          ylab = "Rendimiento",
          color = "gray", # Line color
          add = c("median_mad", "violin","jitter"),
          add.params = list(color = "Biomasa"),
          palette = "jco")

my_comp<- c("A","M")
p + stat_compare_means(comparisons = my_comp,size=2,
                      p.adjust.method = "fdr",method = "t.test") +
  stat_compare_means(label.y=120,size=2,method = "wilcox.test")

p=ggline(datam, x = "Biomasa",
          y = c('Carbono'),
          combine = TRUE,
          ylab = "Carbono",
          color = "gray", # Line color
          add = c("median_mad", "violin","jitter"),
          add.params = list(color = "Biomasa"),
          palette = "jco")
```

```
my_comp<- c("A","M")
p + stat_compare_means(comparisons = my_comp,size=2,
                        p.adjust.method = "fdr",method = "t.test") +
  stat_compare_means(label.y=80,size=2,method = "wilcox.test")

#Visualize: Specify the comparisons you want

ggboxplot(Tesis, x = "Humedad", y = "Rendimiento", combine = FALSE,merge = FALSE,
           color = "blue", palette = "jco")+
  stat_compare_means(comparisons = my_comp,size=2,
                    p.adjust.method = "fdr",method = "t.test")+ # Add pairwise
comparisons p-value
  stat_compare_means(label.y = 1, size=3,method = "wilcox.test") # Add global p-value

#Graficos
attach(Tesis)
library(ggplot2)
Potencia= Potencia[Temperatura==200]
ggplot() +
  aes(x = Humedad[Temperatura==200], color = Potencia,
       group = Potencia, y = Rendimiento[Temperatura==200]) +
  stat_summary(fun.y = mean, geom = "point") +
  stat_summary(fun.y = mean, geom = "line") +
  labs(title="Interaction plot Humedad:Potencia",
       x ="Humedad", y = "Rendimiento")

Potencia= Potencia[Temperatura==160]
```

```
ggplot() +  
  aes(x = Humedad[Temperatura==160], color = Potencia,  
      group = Potencia, y = Rendimiento[Temperatura==160]) +  
  stat_summary(fun= mean, geom = "point") +  
  stat_summary(fun= mean, geom = "line") +  
  labs(title="Interaction plot Humedad:Potencia",  
       x = "Humedad", y = "Rendimiento")
```

```
ggplot() +  
  aes(x = Temperatura, color = Potencia,  
      group = Potencia, y = Rendimiento) +  
  stat_summary(fun = mean, geom = "point") +  
  stat_summary(fun = mean, geom = "line") +  
  labs(title="Interaction plot Temperatura:Potencia",  
       x = "Temperatura", y = "Rendimiento")
```

```
ggplot() +  
  aes(x = Potencia, color = Tiempo,  
      group = Tiempo, y = Carbono) +  
  stat_summary(fun = mean, geom = "point") +  
  stat_summary(fun = mean, geom = "line") +  
  labs(title="Interaction plot Tiempo:Potencia",  
       x = "Potencia", y = "Contenido de carbono")
```

```
ggplot() +  
  aes(x = Temperatura, color = Humedad,  
      group = Humedad, y = Carbono) +  
  stat_summary(fun.y = mean, geom = "point") +  
  stat_summary(fun.y = mean, geom = "line") +
```

```
labs(title="Interaction plot Temperatura:Humedad",  
      x="Temperatura", y = "Contenido carbono")
```

```
Potencia= Potencia[Temperatura==160]  
ggplot() +  
  aes(x = Humedad[Temperatura==160], color = Potencia,  
       group = Potencia, y = Rendimiento[Temperatura==160]) +  
  stat_summary(fun= mean, geom = "point") +  
  stat_summary(fun= mean, geom = "line") +  
  labs(title="Interaction plot Humedad:Potencia",  
        x ="Humedad", y = "Rendimiento")
```

```
ggplot() +  
  aes (x = Temperatura, color = Humedad,  
       group = Humedad, y = Carbono) +  
  stat_summary(fun = mean, geom = "point") +  
  stat_summary(fun = mean, geom = "line") +  
  labs(title="Interaction plot Temperatura:Humedad",  
        x ="Temperatura", y = "Contenido Carbono")
```

```
ggplot() +  
  aes (x = Potencia, color = Tiempo,  
       group = Tiempo, y = Carbono) +  
  stat_summary(fun = mean, geom = "point") +  
  stat_summary(fun = mean, geom = "line") +  
  labs(title="Interaction plot Tiempo:Potencia",  
        x ="Potencia", y = "Contenido Carbono")
```

```
attach(Tesis2)
View(Tesis2)
Potencia= Potencia[Temperatura==200]
ggplot() +
  aes(x = Humedad[Temperatura==200], color = Potencia,
      group = Potencia, y = Rendimiento[Temperatura==200]) +
  stat_summary(fun.y = mean, geom = "point") +
  stat_summary(fun.y = mean, geom = "line") +
  labs(title="Interaction plot Humedad:Potencia",
      x ="Humedad", y = "Rendimiento")

Potencia= Potencia[Temperatura==160]
ggplot() +
  aes(x = Humedad[Temperatura==160], color = Potencia,
      group = Potencia, y = Rendimiento[Temperatura==160]) +
  stat_summary(fun= mean, geom = "point") +
  stat_summary(fun= mean, geom = "line") +
  labs(title="Interaction plot Humedad:Potencia",
      x ="Humedad", y = "Rendimiento")

ggplot() +
  aes (x = Tiempo, color = Temperatura,
      group = Tiempo, y = Rendimiento) +
  stat_summary(fun = mean, geom = "point") +
  stat_summary(fun = mean, geom = "line") +
  labs(title="Interaction plot Tiempo:Temperatura",
      x ="Tiempo", y = "Rendimiento")
```

Anexo C: Comandos en R superficie de respuesta

```
> # lectura de datos de Arándanos
> dA=read.table(file.choose(),header=T,sep="")
> View(dA)
> dA$Carbono=dA$Carbono/100
> dA$Rendimiento=dA$Rendimiento/100
> #modelo aditivo
> m1=lm(Carbono~Tiempo+Humedad+Temperatura+Potencia,data=dA)
> anova(m1)
Analysis of Variance Table

Response: Carbono
      Df Sum Sq Mean Sq F value Pr(>F)
Tiempo  1 0.0058523 0.0058523  4.6861 0.048175 *
Humedad  1 0.0015761 0.0015761  1.2620 0.280163
Temperatura  1 0.0185232 0.0185232 14.8322 0.001763 **
Potencia  1 0.0003822 0.0003822  0.3060 0.588845
Residuals 14 0.0174840 0.0012489
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
> summary(m1)

Call:
lm(formula = Carbono ~ Tiempo + Humedad + Temperatura + Potencia,
    data = dA)

Residuals:
      Min       1Q   Median       3Q      Max
-0.070253 -0.014966  0.005047  0.017459  0.054997

Coefficients:
            Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  2.764e-01  1.090e-01   2.537  0.02371 *
Tiempo       6.375e-04  2.945e-04   2.165  0.04817 *
Humedad     -9.925e-04  8.835e-04  -1.123  0.28016
Temperatura  1.701e-03  4.417e-04   3.851  0.00176 **
Potencia     4.888e-05  8.835e-05   0.553  0.58884
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.03534 on 14 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.601, Adjusted R-squared:  0.487
F-statistic: 5.272 on 4 and 14 DF, p-value: 0.008385
```

```

> # El mejor modelo lineal es el aditivo con dos factores
> m1=lm(Carbono~Tiempo+Temperatura,data=dA)
> anova(m1)
Analysis of Variance Table

Response: Carbono
          Df    Sum Sq   Mean Sq F value    Pr(>F)
Tiempo     1  0.0058523  0.0058523   4.8161  0.043300 *
Temperatura 1  0.0185232  0.0185232  15.2437  0.001262 **
Residuals  16  0.0194422  0.0012151
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
> summary(m1)

Call:
lm(formula = Carbono ~ Tiempo + Temperatura, data = dA)

Residuals:
    Min       1Q   Median       3Q      Max
-0.065216 -0.012141 -0.004216  0.025334  0.047384

Coefficients:
            Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  0.2043408  0.0807427   2.531  0.02225 *
Tiempo       0.0006375  0.0002905   2.195  0.04330 *
Temperatura  0.0017013  0.0004357   3.904  0.00126 **
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.03486 on 16 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.5563,    Adjusted R-squared:  0.5008
F-statistic: 10.03 on 2 and 16 DF,  p-value: 0.001502

> library(rsm)
> #####
> dA.c = coded.data(dA, x1 ~ (Tiempo - 60)/30, x2 ~ (Humedad - 80)/10,
+           x3 ~ (Potencia - 150)/100, x4 ~ (Temperatura - 180)/
20)
> dA.c
  Run Temperatura Humedad Potencia Tiempo Carbono Rendimiento
1   1           200      70      250     30  0.5819      0.425
2   2           160      90       50     30  0.4859      0.850
3   3           200      70       50     90  0.6232      0.520
4   4           200      70      250     90  0.6441      0.541
5   5           160      90      250     30  0.4888      0.770
6   6           200      90      250     90  0.5913      0.910

```

7	7	200	90	50	90	0.5956	0.013
8	8	200	70	50	30	0.4985	0.651
9	9	180	80	150	60	0.5352	0.410
10	10	160	70	50	90	0.5813	0.320
11	11	160	70	250	90	0.5297	0.350
12	12	160	70	250	30	0.5292	0.390
13	13	180	80	150	60	0.4926	0.437
14	14	160	90	50	90	0.4810	0.190
15	15	160	70	50	30	0.5251	0.360
16	16	200	90	50	30	0.6039	0.404
17	17	200	90	250	30	0.5673	0.720
18	18	180	80	150	60	0.5325	0.540
19	19	160	90	250	90	0.5404	0.520

Data are stored in coded form using these coding formulas ...

$x_1 \sim (\text{Tiempo} - 60)/30$

$x_2 \sim (\text{Humedad} - 80)/10$

$x_3 \sim (\text{Potencia} - 150)/100$

$x_4 \sim (\text{Temperatura} - 180)/20$

```
> dA.c.rsm = rsm(Carbono ~ FO(x1, x2, x4) + TWI(x1, x2, x4) , data = datosA.c)
```

```
> summary(dA.c.rsm)
```

Call:

```
rsm(formula = Carbono ~ FO(x1, x2, x4) + TWI(x1, x2, x4), data = datosA.c)
```

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	54.88158	0.76040	72.1750	< 2.2e-16 ***
x1	1.91250	0.82862	2.3080	0.039616 *
x2	-0.99250	0.82862	-1.1978	0.254130
x4	3.40250	0.82862	4.1062	0.001456 **
x1:x2	-1.13250	0.82862	-1.3667	0.196772
x1:x4	0.62000	0.82862	0.7482	0.468733
x2:x4	1.12250	0.82862	1.3547	0.200483

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Multiple R-squared: 0.6991, Adjusted R-squared: 0.5487

F-statistic: 4.648 on 6 and 12 DF, p-value: 0.01147

Analysis of Variance Table

Response: Carbono

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
FO(x1, x2, x4)	3	259.515	86.505	7.8742	0.003613
TWI(x1, x2, x4)	3	46.831	15.610	1.4210	0.284953
Residuals	12	131.830	10.986		
Lack of fit	2	45.617	22.809	2.6456	0.119616

```
Pure error      10  86.213  8.621
```

```
Stationary point of response surface:
```

```
      x1      x2      x4
-4.7108613 -0.4291902 -3.8686418
```

```
Stationary point in original units:
```

```
      Tiempo      Humedad Temperatura
-81.32584      75.70810      102.62716
```

```
Eigenanalysis:
```

```
eigen() decomposition
```

```
$values
```

```
[1] 0.6572118 0.3099825 -0.9671943
```

```
$vectors
```

```
      [,1]      [,2]      [,3]
x1 -0.4553021 0.702589286 0.5468714
x2 0.7716184 0.004942893 0.6360666
x4 0.4441904 0.711578430 -0.5443813
```

```
> # chequeo de normalidad
> shapiro.test(dA.c.rsm$residuals)
```

```
Shapiro-Wilk normality test
```

```
data: dA.c.rsm$residuals
W = 0.97184, p-value = 0.8126
```

```
> install.packages("visreg")
Error in install.packages : Updating loaded packages
> install.packages("visreg")
> par(mfrow=c(1,2))
> contour(dA.c.rsm,~x1+x2,image=T,cex.axis=0.8)
> visreg2d(dA.c.rsm,"x1","x2",plot.type="persp", xlab="\nTiempo",
+         ylab="\nHumedad", zlab="\nCarbono",cex.axis=0.8,col=rainbow(50),
+         scale = "response")
> #contornos
> par(mfrow=c(1,2))
> contour(dA.c.rsm,~x1+x2,image=T,cex.axis=0.8)
> persp(dA.c.rsm,~x1+x2,zlab="\n Carbono",col=rainbow(50),contours=("colors"
),cex.axis=0.8)
> contour(dA.c.rsm,~x1+x4,image=T,cex.axis=0.8)
> persp(dA.c.rsm,~x1+x4,zlab="\n Carbono",col=rainbow(50),contours=("colors"
),cex.axis=0.8)
> contour(dA.c.rsm,~x2+x4,image=T,cex.axis=0.8)
```

```

> persp(dA.c.rsm,~x2+x4,zlab="\n Carbono",col=rainbow(50),contours=("colors"
),cex.axis=0.8)
> ## optimización
> optimo=steepest(dA.c.rsm,dist=seq(0,sqrt(2),by=0.1),descent=F)
Path of steepest ascent from ridge analysis:
> optimo
  dist    x1    x2    x4 | Tiempo Humedad Temperatura | yhat
1  0.0 0.000  0.000 0.000 | 60.00   80.00    180.00 | 54.882
2  0.1 0.049 -0.023 0.084 | 61.47   79.77    181.68 | 55.286
3  0.2 0.101 -0.045 0.167 | 63.03   79.55    183.34 | 55.695
4  0.3 0.155 -0.065 0.249 | 64.65   79.35    184.98 | 56.107
5  0.4 0.212 -0.083 0.329 | 66.36   79.17    186.58 | 56.521
6  0.5 0.270 -0.099 0.409 | 68.10   79.01    188.18 | 56.941
7  0.6 0.329 -0.115 0.488 | 69.87   78.85    189.76 | 57.365
8  0.7 0.390 -0.129 0.567 | 71.70   78.71    191.34 | 57.797
9  0.8 0.452 -0.143 0.644 | 73.56   78.57    192.88 | 58.229
10 0.9 0.516 -0.156 0.721 | 75.48   78.44    194.42 | 58.672
11 1.0 0.580 -0.168 0.797 | 77.40   78.32    195.94 | 59.116
12 1.1 0.645 -0.180 0.873 | 79.35   78.20    197.46 | 59.568
13 1.2 0.710 -0.191 0.948 | 81.30   78.09    198.96 | 60.022
14 1.3 0.776 -0.202 1.023 | 83.28   77.98    200.46 | 60.485
15 1.4 0.843 -0.213 1.097 | 85.29   77.87    201.94 | 60.952

> x_ = c(optimo$x1[nrow(optimo)],optimo$x2[nrow(optimo)],
+        optimo$x3[nrow(optimo)],optimo$x4[nrow(optimo)])
> names(x_)=c("TIEMPO","HUMEDAD","POTENCIA","TEMPERTURA")
> par(mfrow=c(2,3))
> contour(dA.c.rsm,~x1+x2,col="black",decode=F,at=x_)
> points(x2~x1,data=optimo,col="blue",pch="*")
> contour(dA.c.rsm,~x1+x4,col="black",decode=F,at=x_)
> points(x4~x1,data=optimo,col="blue",pch="*")
> contour(dA.c.rsm,~x2+x4,col="black",decode=F,at=x_)
> points(x4~x2,data=optimo,col="blue",pch="*")
> # lectura de datos de Manzana
> dA=read.table(file.choose(),header=T,sep="")
> View(dM)
Error in View : object 'dM' not found
> View(dM)
Error in View : object 'dM' not found
> # lectura de datos de Manzana
> dA=read.table(file.choose(),header=T,sep="")
> View(dM)
Error in View : object 'dM' not found
> # lectura de datos de Manzana
> dA=read.table(file.choose(),header=T,sep="")
> View(dM)
Error in View : object 'dM' not found
> # lectura de datos de Manzana

```

```

> dM=read.table(file.choose(),header=T,sep="")
> View(dM)
> dM$Carbono=dA$Carbono/100
> dM$Rendimiento=dA$Rendimiento/100
> #modelo aditivo
> m12=lm(Carbono~Tiempo+Humedad+Temperatura+Potencia,data=dM)
> anova(m12)
Analysis of Variance Table

Response: Carbono
          Df Sum Sq Mean Sq F value Pr(>F)
Tiempo     1 0.00640  0.006400   2.1680 0.16158
Humedad    1 0.00090  0.000900   0.3049 0.58897
Temperatura 1 0.01960  0.019600   6.6396 0.02105 *
Potencia   1 0.00090  0.000900   0.3049 0.58897
Residuals 15 0.04428  0.002952
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
> summary(m12)

Call:
lm(formula = Carbono ~ Tiempo + Humedad + Temperatura + Potencia,
    data = dM)

Residuals:
    Min       1Q   Median       3Q      Max
-0.10100 -0.02350  0.00900  0.02525  0.08900

Coefficients:
            Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept) 0.2297500  0.1674910   1.372  0.1903
Tiempo      0.0006667  0.0004528   1.472  0.1616
Humedad    -0.0007500  0.0013583  -0.552  0.5890
Temperatura 0.0017500  0.0006792   2.577  0.0211 *
Potencia    0.0000750  0.0001358   0.552  0.5890
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.05433 on 15 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.3857,    Adjusted R-squared:  0.2219
F-statistic: 2.354 on 4 and 15 DF,  p-value: 0.1007

> # El mejor modelo lineal es el aditivo con dos factores
> m13=lm(Carbono~Tiempo+Temperatura,data=dM)
> anova(m13)
Analysis of Variance Table

```

Response: Carbono

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
Tiempo	1	0.00640	0.0064000	2.3611	0.14280
Temperatura	1	0.01960	0.0196000	7.2309	0.01553 *
Residuals	17	0.04608	0.0027106		

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

> summary(m13)

lectura de datos de Manzana

Call:

lm(formula = Carbono ~ Tiempo + Temperatura, data = dM)

Residuals:

Min	1Q	Median	3Q	Max
-0.1010	-0.0235	0.0090	0.0290	0.0890

Coefficients:

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	0.1810000	0.1205634	1.501	0.1516
Tiempo	0.0006667	0.0004339	1.537	0.1428
Temperatura	0.0017500	0.0006508	2.689	0.0155 *

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.05206 on 17 degrees of freedom

Multiple R-squared: 0.3607, Adjusted R-squared: 0.2855

F-statistic: 4.796 on 2 and 17 DF, p-value: 0.02231

> library(rsm)

> #####

> dM.c = coded.data(dM, x1 ~ (Tiempo - 60)/30, x2 ~ (Humedad - 80)/10,
+ x3 ~ (Potencia - 150)/100, x4 ~ (Temperatura - 180)/20)

> dM.c

	Muestra	Temperatura	Tiempo	Humedad	Potencia	Rendimiento	Carbono
1	1	160	30	90	250	0.68	0.54
2	2	200	30	70	250	0.58	0.58
3	3	160	30	70	250	0.51	0.50
4	4	200	90	90	50	0.41	0.60
5	5	160	30	90	50	0.63	0.38
6	6	160	90	90	250	0.60	0.45
7	7	180	60	80	150	0.53	0.53
8	8	200	90	70	250	0.21	0.60
9	9	180	60	80	150	0.50	0.58
10	10	200	30	90	50	0.69	0.54
11	11	200	30	90	250	0.46	0.52
12	12	160	90	70	250	0.59	0.49
13	13	180	60	80	150	0.49	0.55

14	14	200	30	70	50	0.56	0.45
15	15	160	90	90	50	0.20	0.53
16	16	180	60	80	150	0.52	0.58
17	17	200	90	90	250	0.39	0.62
18	18	200	90	70	50	0.52	0.61
19	19	160	90	70	50	0.66	0.50
20	20	160	30	70	50	0.82	0.57

Data are stored in coded form using these coding formulas ...

x1 ~ (Tiempo - 60)/30

x2 ~ (Humedad - 80)/10

x3 ~ (Potencia - 150)/100

x4 ~ (Temperatura - 180)/20

```
> dM.c.rsm = rsm(Carbono ~ FO(x1, x2, x4) + TWI(x1, x2, x4) , data = datosM.c)
> summary(dM.c.rsm)
```

Call:

```
rsm(formula = Carbono ~ FO(x1, x2, x4) + TWI(x1, x2, x4), data = datosM.c)
```

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	53.6000	1.1381	47.0940	6.506e-16 ***
x1	2.0000	1.2725	1.5717	0.14003
x2	-0.7500	1.2725	-0.5894	0.56570
x4	3.5000	1.2725	2.7505	0.01652 *
x1:x2	0.7500	1.2725	0.5894	0.56570
x1:x4	2.2500	1.2725	1.7682	0.10047
x2:x4	1.2500	1.2725	0.9823	0.34387

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Multiple R-squared: 0.5327, Adjusted R-squared: 0.3171

F-statistic: 2.47 on 6 and 13 DF, p-value: 0.08096

Analysis of Variance Table

Response: Carbono

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
FO(x1, x2, x4)	3	269.0	89.667	3.4610	0.04808
TWI(x1, x2, x4)	3	115.0	38.333	1.4796	0.26609
Residuals	13	336.8	25.908		
Lack of fit	2	44.8	22.400	0.8438	0.45610
Pure error	11	292.0	26.545		

Stationary point of response surface:

	x1	x2	x4
	0.4629630	-3.6333333	0.3222222

Stationary point in original units:

Tiempo	Humedad	Temperatura
73.88889	43.66667	186.44444

Eigenanalysis:

eigen() decomposition

\$values

```
[1] 1.4683386 -0.3100686 -1.1582700
```

\$vectors

	[,1]	[,2]	[,3]
x1	-0.6147626	0.4418396	-0.6533335
x2	-0.4365939	-0.8805049	-0.1846535
x4	-0.6568506	0.1717233	0.7342059

```
> # chequeo de normalidad
```

```
> shapiro.test(dM.c.rsm$residuals)
```

Shapiro-Wilk normality test

data: dM.c.rsm\$residuals

W = 0.94209, p-value = 0.2626

```
> library(visreg)
```

```
> par(mfrow=c(1,2))
```

```
> contour(dM.c.rsm,~x1+x2,image=T,cex.axis=0.8)
```

```
> visreg2d(dM.c.rsm,"x1","x2",plot.type="persp", xlab="\nTiempo",
```

```
+ ylab="\nHumedad", zlab="\nCarbono",cex.axis=0.8,col=rainbow(50),
```

```
+ scale = "response")
```

#contornos

```
> par(mfrow=c(1,2))
```

```
> contour(dM.c.rsm,~x1+x2,image=T,cex.axis=0.8)
```

```
> persp(dM.c.rsm,~x1+x2,zlab="\n Carbono",col=rainbow(50),contours=("colors"
),cex.axis=0.8)
```

```
> contour(dM.c.rsm,~x1+x4,image=T,cex.axis=0.8)
```

```
> persp(dM.c.rsm,~x1+x4,zlab="\n Carbono",col=rainbow(50),contours=("colors"
),cex.axis=0.8)
```

```
> contour(dM.c.rsm,~x2+x4,image=T,cex.axis=0.8)
```

```
> persp(dM.c.rsm,~x2+x4,zlab="\n Carbono",col=rainbow(50),contours=("colors"
),cex.axis=0.8)
```

```
> ## optimización
```

```
> optimo=steepest(dM.c.rsm,dist=seq(0,sqrt(2),by=0.1),descent=F)
```

Path of steepest ascent from ridge analysis:

```
> optimo
```

	dist	x1	x2	x4	Tiempo	Humedad	Temperatura	yhat
1	0.0	0.000	0.000	0.000	60.00	80.00	180.00	53.600
2	0.1	0.051	-0.014	0.085	61.53	79.86	181.70	54.018
3	0.2	0.107	-0.021	0.168	63.21	79.79	183.36	54.452
4	0.3	0.165	-0.020	0.250	64.95	79.80	185.00	54.904
5	0.4	0.226	-0.014	0.330	66.78	79.86	186.60	55.377
6	0.5	0.288	-0.002	0.409	68.64	79.98	188.18	55.873
7	0.6	0.351	0.014	0.487	70.53	80.14	189.74	56.393
8	0.7	0.414	0.033	0.563	72.42	80.33	191.26	56.932
9	0.8	0.478	0.056	0.639	74.34	80.56	192.78	57.503
10	0.9	0.542	0.081	0.714	76.26	80.81	194.28	58.098
11	1.0	0.607	0.109	0.787	78.21	81.09	195.74	58.718
12	1.1	0.671	0.138	0.861	80.13	81.38	197.22	59.370
13	1.2	0.735	0.168	0.933	82.05	81.68	198.66	60.041
14	1.3	0.799	0.200	1.005	83.97	82.00	200.10	60.743
15	1.4	0.863	0.234	1.077	85.89	82.34	201.54	61.478

```

> x_ = c(optimo$x1[nrow(optimo)],optimo$x2[nrow(optimo)],
+       optimo$x3[nrow(optimo)],optimo$x4[nrow(optimo)])
> names(x_)=c("TIEMPO", "HUMEDAD", "POTENCIA", "TEMPERTURA")
> par(mfrow=c(2,3))
> contour(dM.c.rsm,~x1+x2,col="black",decode=F,at=x_)
> points(x2~x1,data=optimo,col="blue",pch="*")
> contour(dM.c.rsm,~x1+x4,col="black",decode=F,at=x_)
> points(x4~x1,data=optimo,col="blue",pch="*")
> contour(dM.c.rsm,~x2+x4,col="black",decode=F,at=x_)
> points(x4~x2,data=optimo,col="blue",pch="*")

```

ANEXO D: Glosario

Biomasa

El término biomasa engloba todo el material orgánico de origen vegetal, esto incluye algas, plantas, árboles, cultivos, desechos orgánicos, residuos forestales y agrícolas (Urien-Pinedo, 2013).

Carbohidratos

Los carbohidratos son las sustancias orgánicas más abundantes en la biosfera. Las plantas los sintetizan a partir de dióxido de carbono (CO_2) y agua, con energía proporcionada por la luz solar. Su fórmula empírica es $(\text{CH}_2\text{O})_n$. Los carbohidratos pueden ser azúcares simples (también llamados monosacáridos), disacáridos, oligosacáridos y polisacáridos.

Los monosacáridos que tienen un grupo funcional aldehído (CHO) se denominan aldosas y los que tienen un grupo cetona (CO) se denominan cetosas. Existen monosacáridos de interés biológico, como las triosas, pentosas y hexosas, en este último grupo se destacan la D-glucosa y D-fructosa, que le confieren el sabor dulce a numerosas frutas. La glucosa es el azúcar simple principal en el cuerpo humano.

Los disacáridos se forman a partir de dos moléculas de monosacáridos con la eliminación de una molécula de agua, la sacarosa es el disacárido más importante. Los oligosacáridos constan de 2 a 10 unidades de monosacáridos, mientras que los polisacáridos (glicanos) constan de una gran cantidad de monómeros (más de 10.000 unidades de glucosa), la celulosa es el polisacárido más abundante en la naturaleza, y posee unidades de glucosa ligadas en forma de largas cadenas, que se asocian paralelamente entre sí por enlaces de hidrógeno para formar fibras, insolubles en agua (Caballero *et al.*, 2003).

Carbono

Elemento químico, es un no metal sólido y es el componente fundamental de los compuestos orgánicos, tiene la propiedad de enlazarse con otros átomos de carbono y otras sustancias para formar un número casi infinito de compuestos; en la naturaleza se presenta en tres formas: diamante, grafito y carbono amorfo o carbón; en cada una de estas formas tiene muchas aplicaciones industriales (Qiu *et al.*, 2004).

Carbonización Hidrotermal

La carbonización hidrotermal (HTC) convierte la biomasa en un producto con valor agregado (combustible sólido) a una temperatura relativamente baja (180– 250°C) y presión saturada (2–10 MPa); es un proceso que está influenciado por la naturaleza de su materia prima, y ha demostrado ser muy útil para la obtención de materiales ricos en carbono (Falco *et al.*, 2013), generando hidrocarbón con contenido de carbono similar al lignito, y rendimientos en masa que varían del 35% al 60%. Debido a que el calor de reacción de HTC es generalmente bajo, los materiales carbonosos producto de la carbonización hidrotermal tienen muchas utilidades, por ejemplo, como supercondensadores y celdas de combustible para el almacenamiento de energía (Kumar *et al.*, 2018), así mismo tiene diversas aplicaciones en la medicina y farmacéutica, siendo materia prima en investigaciones sobre nanotecnología (Deng *et al.*, 2016).

Catalizador

Es una sustancia que, sin estar permanentemente involucrada en la reacción, incrementa la velocidad con la que una reacción química se aproxima al equilibrio. En otras palabras, es capaz de alterar químicamente el mecanismo de reacción y velocidad total de la misma, regenerándose en el último paso de la reacción. De acuerdo con las condiciones en las que se llevan a cabo las reacciones, es posible clasificar el fenómeno catalítico en: Catálisis homogénea, catálisis heterogénea y catálisis enzimática (Hamers, 2017).

Lignito

La palabra lignito proviene del latín “lignum” que significa madera. Es un mineral y su origen es principalmente de plantas ricas en resina, por lo que tienen un alto contenido de materia volátil (Mobley, 2001). El color del lignito varía de marrón a negro y su poder calorífico es aproximadamente de 19 MJ/Kg, su contenido de carbono es del 69%, el contenido de humedad es más del 25% y materia volátil más del 24%, mientras que su contenido de cenizas varía del 3 al 15% (Grammelis et al., 2016). El lignito constituye una fuente de energía importante y se ha utilizado durante mucho tiempo como combustible fósil (Violidakis et al., 2017).

Gases Efecto Invernadero (GEI)

Gases integrantes de la atmósfera, de origen natural y antropogénico, que absorben y emiten radiación en determinadas longitudes de ondas del espectro de radiación infrarroja emitido por la superficie de la Tierra, la atmósfera, y las nubes; esta propiedad causa el efecto invernadero. El vapor de agua (H₂O), dióxido de carbono (CO₂), óxido nitroso (N₂O), metano (CH₄), y ozono (O₃) son los principales gases de efecto invernadero en la atmósfera terrestre (IPCC, 2013).

Hidrólisis

Implica la reacción de una sustancia química orgánica con agua para formar dos o más sustancias nuevas y, por lo general, significa la ruptura de enlaces químicos mediante la adición de agua (Speight, 2017).

La hidrólisis es parte de la clase más amplia de reacciones químicas llamadas reacciones de desplazamiento nucleofílico, en las que un nucleófilo (especie rica en electrones con un

par de electrones no compartidos) ataca a un electrófilo (deficiente en electrones), dividiendo un enlace covalente para formar uno nuevo (Speight, 2018).

En la naturaleza los carbohidratos como el almidón, la celulosa y la hemicelulosa se hidrolizan en azúcares simples, como glucosa y fructosa (Correa et al., 2019). En procesos de conversión termoquímica como la carbonización hidrotermal, suceden varias reacciones complejas, entre las que se resaltan la hidrólisis, deshidratación, descarboxilación, aromatización, polimerización y re condensación (Saygılı, 2019).

La hidrólisis puede ser lo contrario de una reacción de condensación en la que dos moléculas se unen en una más grande y expulsan una molécula de agua. Es decir que, la hidrólisis agrega agua para descomponer, mientras que la condensación se acumula al eliminar el agua (Speight, 2017).

La descarboxilación es una reacción química que implica la pérdida de agua, resultando en la salida de dióxido de carbono (Smith, 2017), las descarboxilaciones clásicas suelen utilizar altas temperaturas y/o ácidos o bases fuertes (Abu Deiab & Croatt, 2016). La aromatización es el proceso químico mediante el cual una molécula orgánica (no aromática) es convertida en un anillo aromático (Bardal *et al.*, 2011), y la polimerización es un proceso químico en el que los monómeros se agrupan químicamente entre sí, dando lugar a polímeros (Negut *et al.*, 2017).

Hidrocarbón

Es el producto sólido de carbonización hidrotermal (HTC), es un material rico en carbono y posee diversas aplicaciones en el sector ambiental, energético y como catalizador (Ababneh & Hameed, 2021).

Tanto el hidrocarbón como su subproducto líquido, son también utilizados para la formación de “Productos químicos de valor agregado de biomasa” llamados “Moléculas plataforma” pues son una plataforma química para la síntesis de diversos productos básicos como plastificantes, polímeros, productos farmacéuticos, herbicidas y aditivos para combustible; algunos ejemplo de estos son el ácido levulínico y el ácido fórmico (Cao *et al.*, 2019). Así mismo del hidrocarbón se pueden producir nanomateriales en base de carbono, o esferas de carbono. Los nanomateriales se caracterizan por que la mitad o más de la mitad de sus partículas presentan una granulometría en un intervalo de tamaños entre 1 nanómetro y 100 nanómetros, teniendo en cuenta que 1 nanómetro equivale a una mil millonésima parte de un metro (CONAMA, 2016).

El hidrocarbón es distinto al biochar debido a su proceso de producción y a sus propiedades, ya que tiene mayores relaciones Hidrogeno/Carbono y menor aromaticidad, así como escasas o ninguna estructura de anillo aromático fundido (Major, 2010).

Humedad

La humedad o el contenido agua es una medida del agua total contenida en un producto, generalmente expresado como porcentaje en peso sobre una base húmeda (Vera Zambrano *et al.*, 2019).

Microondas

Las microondas son una forma de energía electromagnética ubicada en el espectro electromagnético entre 300 y 300.000 MHz, la mayoría de los reactores y hornos microondas funcionan a una frecuencia de 2,45 GHz o alrededor de 900 MHz. El calentamiento de microondas se produce debido a dos mecanismos principales, que inducen eficazmente un calentamiento rápido cuando las microondas están en contacto con moléculas o iones polares, estos son la rotación dipolo y conducción iónica. Las rotaciones de dipolos son interacciones que ocurren cuando las moléculas polares intentan realinearse con el campo eléctrico de rápida oscilación del microondas, durante este fenómeno, la energía se pierde en forma de calor a través de la fricción molecular y la pérdida dieléctrica. El calentamiento por microondas puede describirse como una forma de conversión de energía más que como una forma de calentamiento; a medida que la energía electromagnética se convierte en calor (Kostas *et al.*, 2017).

Modelo factorial

En un modelo o diseño factorial las celdas corresponden a las posibles combinaciones de los niveles de los factores bajo estudio. El diseño factorial acentúa el efecto de los factores, permite la estimación de efectos de interdependencia (interacciones), y es la primera técnica en la categoría llamada diseño de tratamientos.

Los diseños factoriales de dos factores son más eficientes que estudiar cada factor por separado en los diseños de un factor. Del mismo modo, cuando se están estudiando muchos factores, es más eficiente estudiarlos juntos en un diseño multifactorial que estudiarlos por separado en grupos de dos utilizando diseños factoriales de dos factores.

Cuando se estudian múltiples factores simultáneamente, la potencia para detectar efectos principales aumenta en comparación con lo que sería en diseños factoriales separados de dos factores. Además, es posible detectar interacciones entre cualquiera de los factores en estudio.

En un diseño multifactorial, no solo es posible detectar interacciones de dos factores entre cualquier par de factores, sino que también es posible detectar interacciones de orden superior entre grupos de factores (Díaz Cadavid, 2009).

Modelo lineal

Según Machiavelli & Torres-Saavedra (2018) un modelo de regresión lineal es una función lineal que intenta modelar una respuesta “y” a través de una combinación lineal de predictores o covariables “x” (Machiavelli & Torres-Saavedra, 2018). Si se tienen p-1 covariables el modelo de regresión lineal múltiple se puede expresar como la ecuación (1):

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{i1} + \beta_2 x_{i2} + \beta_{p-1} x_{i,p-1} + \varepsilon_i, i = 1, 2, 3 \dots, n \quad (1)$$

El modelo anterior se puede describir de forma matricial de la siguiente forma:

$$\begin{bmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & x_{11} & \cdots & x_{1,p-1} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & x_{n1} & \cdots & x_{n,p-1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \beta_0 \\ \vdots \\ \beta_{p-1} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \varepsilon_0 \\ \vdots \\ \varepsilon_n \end{bmatrix}$$

Es decir que el modelo de regresión lineal en forma matricial se define como la ecuación (2):

$$Y_{n \times 1} = X_{n \times p} \beta_{p \times 1} + \varepsilon_{n \times 1} \quad (2)$$

Donde Y es el vector de respuesta, β el vector de parámetros y $\varepsilon \sim N(0, \sigma^2 I_n)$, que quiere decir en otras palabras, que los errores del modelo ε se distribuyen normal, con vector de media cero (0) y matriz de varianza y covarianza: $\sigma^2 I_n$, teniendo en cuenta que I_n es también llamada matriz identidad, y matemáticamente es expresa de la siguiente forma:

$$I_n = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Por lo tanto, la respuesta y en un modelo lineal sería como se muestra en la ecuación (3):

$$y \sim N(E(y), \sigma^2 I_n) \quad (3)$$

Ahora bien, un modelo lineal mixto se describe de acuerdo a la ecuación (4):

$$y|u \sim N(X\beta + Zu, R), \quad u \sim N(0, G) \quad (4)$$

Donde lo que se modela son las respuestas de y dado u , siendo u en este estudio, los datos de las diferentes biomásas. Note que un modelo de tipo mixto tiene sentido usar en el metaanálisis debido a que las biomásas incorporadas en la matriz de datos provienen de poblaciones diferentes, donde las condiciones experimentales, materiales de laboratorio y metodologías de toma de información son distintas entre biomásas consideradas para la modelación. Este tipo de modelos, tiene la capacidad de ajustar datos de tipo clúster (es decir datos de estudios diferentes).

En la ecuación (4), β simboliza los parámetros estimados de las covariables, Z son los parámetros para el efecto aleatorio (en este caso para las biomásas), R es la matriz de varianzas y covarianzas marginales de y dado los grupos $y|u$.

Note que se asume que las poblaciones representadas en el efecto aleatorio u se distribuyen normal con vector de media cero y matriz de varianzas y covarianzas G , siendo G compuesta por submatrices de varianzas y covarianzas de cada grupo o población.

Ahora bien, en este trabajo se usa un modelo lineal generalizado para estimar el rendimiento y el contenido de carbono promedio de la biomasa de bagazo de arándanos y bagazo de manzanas, teniendo como covariables la humedad, temperatura, potencia y tiempo, este tipo de modelos se implementa debido a que estas dos variables respuestas toman valores entre 0% y 100%. Es así, que se convierten las respuestas a proporciones entre 0 y 1, y por lo tanto un modelo con respuesta de tipo normal puede no ser apropiado debido a que estos modelos, asumen la respuesta tomando valores en los números reales. En nuestro caso, un modelo con respuesta tipo beta es más conveniente debido a que este asume respuestas en el intervalo abierto (0,1).

El modelo lineal generalizado es expresado matemáticamente como se muestra en la ecuación (5):

$$g(E(y_i)) = X_i\beta \quad (5)$$

Donde g es la función de linealización del modelo, en nuestro caso se utilizó la función *logit*.

Por otra parte, en el metaanálisis se utiliza un modelo lineal generalizado mixto con respuesta beta el cual puede ser expresado como se ve en la ecuación (6):

$$g(E(y_i|u)) = X_i\beta + Z_iu \quad (6)$$

Siendo $y_i|u$, $X_i\beta$, Z_iu tal y como se definió en el modelo lineal mixto ecuación (4).

Residuos agroindustriales

Son materiales que se generan a partir del consumo directo de productos primarios o de su industrialización, y que ya no son de utilidad para el proceso que los generó, pero que pueden ser aprovechados o transformados, para generar otro producto con valor económico, de interés comercial y/o social (Vargas Corredor & Pérez Pérez, 2018)

Residuos orgánicos

Los residuos orgánicos son todos los desechos de origen animal y/o vegetal. Estos residuos tienen la capacidad de degradarse rápidamente, transformándose en otro tipo de materia orgánica (Vargas Corredor & Pérez Pérez, 2018).

Rendimiento

El rendimiento de sólidos (rendimiento del hidrocarbón) se define como la relación de masa de biomasa seca a la cruda seca, mientras que el rendimiento de energía se define como su relación de energía (W. H. Chen *et al.*, 2012).

Sector agroindustrial

Se define como el subconjunto del sector manufacturero que procesa materias primas y productos intermedios agrícolas, forestales y pesqueros (FAO, 2013). Es decir que implica la interrelación entre la producción de materias primas vegetales y animales, y su transformación para un uso específico, ya sea como materia prima o como producto terminado para el consumo. Las agroindustrias participan en la producción primaria (como en los sistemas de plantación) y en el abastecimiento a largo plazo con los productores,

con el objetivo de mejorar la eficiencia en la producción, y garantizar la oferta y disponibilidad de productos para el consumo (FAO, 2013).

La diferencia entre el sector agroindustrial y el sector agropecuario radica en que el sector agropecuario obtiene el producto de sus actividades directamente de la naturaleza, sin ningún proceso de transformación; dentro de este sector se encuentran por ejemplo la agricultura y la ganadería (Linero-Noguera, 2017).

Seguridad alimentaria

Según la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO), desde la Cumbre Mundial de la Alimentación de 1996, la Seguridad Alimentaria hace referencia a que todas las personas, en todo momento, tengan acceso físico y económico a suficiente alimento, seguro y nutritivo, para satisfacer sus necesidades alimenticias y sus preferencias, con el objeto de llevar una vida activa y sana (FAO, 2019).

Superficies de respuesta

La metodología de superficie de respuesta (MSR) es una colección de técnicas de diseño experimental, métodos de regresión y optimización de procesos. Se basa en el análisis de un conjunto de individuos al que se le aplica un tratamiento, cada tratamiento resulta de la combinación de niveles de los factores de investigación, el objetivo es encontrar la combinación de estos niveles que optimice las variables respuesta del proceso (Melo *et al.*, 2020).

Objetivos de Desarrollo Sostenible

Los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) se crearon en la Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo Sostenible, celebrada en Río de Janeiro en 2012. Su propósito está orientado a resolver los desafíos ambientales, políticos y económicos con que se enfrenta el mundo, por lo tanto, reafirman el compromiso internacional de crear un planeta más sostenible, seguro y próspero para la humanidad.

Los ODS coinciden con otro acuerdo histórico celebrado en 2015, el Acuerdo de París aprobado en la Conferencia sobre el Cambio Climático (COP21), junto con el Marco de Sendai para la Reducción del Riesgo de Desastres, firmado en el Japón en marzo de 2015, estos acuerdos proveen un conjunto de normas comunes y metas viables para reducir las emisiones de carbono, gestionar los riesgos del cambio climático y los desastres naturales, y reconstruir después de una crisis. Existen 17 Objetivos, los cuales están interrelacionados, lo que significa que el éxito de uno afecta el de otros (PNUD, 2016) .