

“2015, Año del Generalísimo José María Morelos y Pavón”

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

OPCIÓN I.- TESIS

TRABAJO PROFESIONAL

**“TRATAMIENTO ANAEROBIO DEL EFLUENTE PROVENIENTE
DEL PROCESO DE UNA INDUSTRIA CITRÍCOLA
EN UN REACTOR HÍBRIDO.”**

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

PRESENTA:

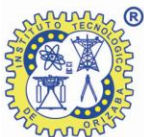
Ing. José Roberto González Paz

DIRECTOR DE TESIS:

M.I. Norma Alejandra Vallejo Cantú

CODIRECTOR DE TESIS:

Dr. Alejandro Alvarado Lassman





"2015, Año del Generalísimo José María Morelos y Pavón"

FECHA: 08/10/2015
DEPENDENCIA: POSGRADO
ASUNTO: Autorización de Impresión
OPCIÓN: I

C. JOSE ROBERTO GONZALEZ PAZ
CANDIDATO A GRADO DE MAESTRO EN:
CIENCIAS EN INGENIERIA QUIMICA

De acuerdo con el Reglamento de Titulación vigente de los Centros de Enseñanza Técnica Superior, dependiente de la Dirección General de Institutos Tecnológicos de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora le hizo respecto a su Trabajo Profesional titulado:

"TRATAMIENTO ANAEROBIO DEL EFLUENTE PROVENIENTE DEL PROCESO DE UNA INDUSTRIA CITRÍCOLA EN UN REACTOR HÍBRIDO."

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

A T E N T A M E N T E

M.C. MA. ELENA GARCÍA REYES

JEFE DE LA DIV. DE ESTUDIOS DE POSGRADO SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



ggc





"2015, Año del Generalísimo José María Morelos y Pavón"

FECHA : 18/09/2015

ASUNTO: Revisión de Trabajo Escrito

C. M.C. MA. ELENA GARCÍA REYES
JEFE DE LA DIVISION DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACION.
P R E S E N T E

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

JOSE ROBERTO GONZALEZ PAZ

la cual lleva el título de:

"TRATAMIENTO ANAEROBIO DEL EFLUENTE PROVENIENTE DEL PROCESO DE UNA INDUSTRIA CITRÍCOLA EN UN REACTOR HÍBRIDO."

Y concluyen que se acepta.

A T E N T A M E N T E

PRESIDENTE : M.I. NORMA ALEJANDRA VALLEJO CANTU

SECRETARIO : DR. ALEJANDRO ALVARADO LASSMAN

VOCAL : M.C. MARIA ELENA GARCIA REYES

VOCAL SUP. : DR. JUAN MANUEL MENDEZ CONTRERAS

FIRMA

FIRMA

FIRMA

FIRMA

EGRESADO(A) DE LA MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERIA QUIMICA

OPCION: I Tesis



DEDICATORIAS

Muchas personas han contribuido indirecta o directamente en este estudio y de forma personal quisiera agradecerle a cada una de ellas.

Quisiera dedicar este trabajo a mi **Madre: Hermina Paz Hernández** que siempre me apoyó y permaneció a lo largo de este proyecto muchas gracias. A **mi tía** que mostro todo su cariño durante el tiempo de convivencia y por sus buenos ejemplos de vida.

También Agradezco a mis hermanos **Alicia, Víctor, Isabel, Cristina y Anahí** y a mi **Padre**, que a pesar de las diferencias de tiempo de convivencia siempre mostraron su apoyo en cada momento y su motivación para concluir, a todos ellos y a mi madre, les agradezco y sepan que los apoyare siempre.

Me gustaría reconocer a mis amigos que conocí e hicieron más amena esta investigación **Alejandro M., Alma L., Citlali G., Daniel M., Erick R.**, y los que trabajaron en conjunto para llevar a cabo esta investigación **Alejandra R., Lucero O., Rosalba N.**, y los que siempre han permanecido apoyando a pesar de las diferencias que se presentaron **Adriana R., Karla A., Kevin G., Lluvia R., Nancy R., Teresa M. y Jorge R., Cinthia, Daniel, Luz V., Abi.**

Agradezco a la **MC: Norma V. C.** por la motivación para concluir este trabajo en tiempo y forma.

RECONOCIMIENTOS

Al **Dr. Alejandro Alvarado Lassman** y a la **Maestra Norma A. Vallejo Cantú** que han colaborado en el desarrollo de esta investigación como directores de tesis

Al **Dr. Juan Manuel Méndez C.** por permitirme realizar una serie de experimentos en su laboratorio y los consejos hacia esta investigación.

Al **MCQ Erick Rosas** por las valiosas aportaciones a la investigación y la contribución del artículo publicado.

A **CONACYT** por otorgarme la beca con número de registro **544915**, para realizar mis estudios de posgrado en esta institución.

RECONOCIMIENTOS

- Oral **Acondicionamiento de un reactor anaerobio híbrido para el tratamiento de efluentes provenientes de la industria citrícola.** Coloquio de investigación Multidisciplinaria (CIM). Instituto Tecnológico de Orizaba, 24 de Octubre de 2014.
- Oral **Arranque y estabilización de un reactor anaerobio híbrido para el tratamiento de efluentes cítricos.** Primer encuentro nacional sobre biotecnología. Universidad Autónoma de Tlaxcala. 10 de Diciembre de 2014
- Artículo publicado **Conditioning of an anaerobic hybrid reactor for the treatment of effluents from the citrus industry.** International Journal of Multidisciplinary and Current Research, Sept/Oct 2014. ISSN: 2321-3124 Available at: <http://ijmcr.com>

RESUMEN

Tratamiento anaerobio del efluente proveniente del proceso de una industria citrícola en un reactor híbrido

Elaborado por: I.Q. José Roberto González Paz
Dirigido por: M.I.Q. Norma A. Vallejo Cantú
Dr. Alejandro Alvarado Lassman

En los últimos años ha tomado gran importancia el tratamiento de aguas residuales de las industrias; ya que contienen gran cantidad de materia orgánica, recientemente una de las alternativas para eliminar las elevadas concentraciones es por medio de reactores híbridos, debido al diseño permite tener remociones elevadas. Este estudio presenta el tratamiento del efluente de una industria citrícola utilizando un reactor híbrido (FA/RLFI), iniciando con el montaje, arranque, operación y estabilización alimentándolo con sustrato de un reactor de hidrólisis en concentraciones en un rango de 4000 mg/L a 7000 mg/L en los primeros días de arranque se obtuvieron porcentajes de remoción entre 20 y 30% manteniendo las concentraciones se logró estabilizar el Reactor Anaerobio Híbrido (RAH) obteniendo rendimiento 0.30 LCH₄/gDQOrem cercanos al teórico. Estabilizado el reactor se realizó el primer aumento de carga de 5 gDQO/L*d a 10 gDQO/L*d donde se obtuvieron porcentajes de remoción entre 80 y 90%, posteriormente se inició la alimentación con el efluente cítrico observando un descenso de la remoción 50 - 70%, pH 4 - 6 y rendimiento de metano 0.25 - 0.05 LCH₄/gDQOrem, debido a esto se disminuyó la carga a 8 gDQO/L*d para evitar una desestabilización del reactor, durante este periodo se logró mantener la remoción; sin embargo, el rendimiento de metano se mantenía bajo, una de las causas a esto puede ser por la elevada concentración de SST, SSV y al pH ya que diversos autores atribuyen la inhibición a la digestión anaerobia por la elevada concentración de sólidos y la acumulación de AGV's, sin embargo, en comparación con otros autores se logró eliminar gran cantidad de DQO con cargas superiores a 4 gDQO/L*d.

ABSTRACT

Anaerobic treatment of effluent from the process of citrus industry in a hybrid reactor

By: I.Q. José Roberto González Paz
Abvisor (s): M.I.Q. Norma A. Vallejo Cantú
Dr. Alejandro Alvarado Lassman

In recent years has become very important wastewater treatment industries; because they contain lots of organic matter, recently one of the alternatives to remove high concentrations is through hybrid reactors, due to the design allows high removals. This study presents the treatment of effluent from a citrus industry using a hybrid reactor (Anaerobic Filter/ Inverse Fluidized Bed Reactor), starting with the installation, startup, operation and stabilization by feeding substrate hydrolysis reactor in concentrations ranging from 4000 mg/L to 7000 mg/L in the early days of starting, removal percentages between 20 and 30% were obtained by keeping the concentration was achieved stabilize Anaerobic Hybrid Reactor (AHR) obtaining performance 0.30 LCH₄/gCOD_{rem} close to the theoretical. Stabilized the reactor load the first increase of 5 gCOD/L* d was performed to 10 gCOD/L*d where removal percentages between 80 and 90% were obtained, feeding effluent is then citric start seeing a decline in removal 50 - 70%, pH 4 - 6 and methane yield from 0.25 to 0.05 LCH₄/gCOD_{rem} because this load has 8 gCOD/L*d is decreased to prevent a destabilization of the reactor during this period was maintained removal, however the methane yield is kept low; one reason for this may be the high concentration of TSS, VSS and pH since various authors attribute inhibiting anaerobic digestion by high solids concentration and accumulation VFA's, however compared to other authors was achieved remove COD lot with over 4 gCOD / L * d loads.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	iv
ÍNDICE DE TABLAS	vii
NOMENCLATURA	ix
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	3
OBJETIVO GENERAL.....	3
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
CAPÍTULO I FUNDAMENTOS TEÓRICOS	4
1.1 Aguas residuales en México	4
1.2 Producción de cítricos.....	7
1.3 Composición química de los cítricos.....	8
1.4 Aguas residuales cítricas	12
1.5 Tratamiento de aguas residuales.....	15
1.6 Digestión anaerobia	17
1.6.1 Digestión anaerobia de efluentes cítricos.....	19
1.7 Parámetros que afectan o influyen en la digestión anaerobia	21
1.7.1 pH.....	22
1.7.2 Temperatura.....	22
1.7.3 Alcalinidad.....	23
1.7.4 Carga volumétrica aplicada (Cva)	23
1.7.5 Macronutrientes y micronutrientes	24
1.8 Biodegradabilidad anaerobia e inhibición	25
1.9 Reactores híbridos.....	27

1.9.1 Reactor híbrido (FA/RLFI)	29
1.9.2 Tratamiento de aguas residuales con el Reactor Anaerobio Híbrido (RAH)	32
CAPÍTULO II MATERIALES Y MÉTODOS	35
2.1 Caracterización del efluente cítrico e inóculo (Etapa I)	36
2.2 Montaje y operación del Reactor Anaerobio Híbrido RAH (Etapa II)	36
2.2.1 Montaje del Reactor Anaerobio Híbrido (RAH)	37
2.2.2 Inoculación del RAH.....	38
2.2.3 Operación del Reactor Anaerobio Híbrido (RAH).....	39
2.3 Determinación de parámetros físicos y químicos	40
2.3.1 Medición de pH	40
2.3.2 Sólidos Suspendidos Totales y Sólidos Suspendidos Volátiles	40
2.3.3 Determinación Demanda Química de Oxígeno (DQO)	40
2.3.4 Grasas y aceites.....	41
2.4 Aumento de Carga volumétrica aplicada (Cva) (Etapa III).....	41
2.5 Preparación del Efluente cítrico combinado y pruebas de biodegradabilidad e inhibición (Etapa IV).....	42
2.5.1 Preparación del Efluente Cítrico Combinado (ECC).....	42
2.5.2 Pruebas de biodegradabilidad e inhibición	44
CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN	48
3.1 Caracterización del efluente cítrico e inóculo (Etapa I)	48
3.2 Montaje del RAH (Etapa II)	50
3.2.1 Inoculación del RAH.....	51
3.2.2 Operación del Reactor Anaerobio Híbrido (RAH).....	57
3.3 Evaluación de parámetros	58

3.3.1 Monitoreo de pH.....	58
3.3.2 Sólidos suspendidos totales y sólidos suspendidos volátiles	59
3.3.3 Monitoreo de la Demanda Química de Oxígeno (DQO).....	63
3.4 Aumento de la Cva (Etapa III).....	65
3.5 Biodegradabilidad e inhibición (Etapa IV)	75
3.5.1 Preparación del ECC.....	76
3.5.2 Pruebas de biodegradabilidad.....	79
3.5.3 Pruebas de inhibición a la digestión anaerobia	83
CONCLUSIONES.....	88
RECOMENDACIONES	90
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Principales estados productores de cítricos en México.....	7
Figura 1.2	Sacos de aceite en la cáscara de naranja	11
Figura 1.3	Estructura química del D-Limoneno.....	11
Figura 1.4	Proceso convencional de una planta de cítricos.....	13
Figura 1.5	Proceso convencional para la obtención de biogás.....	18
Figura 1.6	Velocidad de la digestión anaerobia vs Intervalos de temperatura (Adaptado de Mata-Alvarez, 2003).....	22
Figura 1.7	a) Reactor UASB b) RAFA.....	27
Figura 1.8	Reactor híbrido UASB/RAFA.....	28
Figura 1.9	Filtro anaerobio de flujo descendente.....	29
Figura 1.10	Reactor de lecho fluidizado inverso.....	30
Figura 1.11	Vista interna de un RLFÍ (soporte).....	30
Figura 1.12	Vista microscópica del soporte con biomasa adherida (Aguilar-Montor, 2014).....	31
Figura 1.13	Reactor Anaerobio Híbrido (RAH).....	33
Figura 2.1	Esquema de la metodología que se utilizó en esta investigación.....	35
Figura 2.2	Principales componentes del RAH.....	37
Figura 2.3	Lado izquierdo soporte colonizado y lado derecho tubos sin colonizar de polietileno.....	39
Figura 2.4	Metodología para la preparación del ECC.....	42
Figura 3.1	a) Descarga de agua residual cítrica, b) Agua residual con aceite	48

	esencial, c) Agua residual cítrica en su PTARA, d) Muestreo del agua residual.....	
Figura 3.2	Soporte colonizado proveniente de un reactor de LFI alimentado con sustrato estandarizado.....	49
Figura 3.3	Montaje del Reactor Anaerobio Híbrido.....	50
Figura 3.4	a) FA con los tubos de polietileno y accesorios b) sección de lecho fluidizado inverso.....	50
Figura 3.5	Colonización en el RLFI, del lado izquierdo soporte al inicio del arranque en el lado derecho soporte colonizado al día 30.....	52
Figura 3.6	Soporte de polietileno del FA sin colonizar lado izquierdo y colonizado lado derecho.....	55
Figura 3.7	Gráfica del monitoreo del pH en dos etapas.....	59
Figura 3.8	Cantidad de SST en la entrada y salida del RAH durante las dos etapas	60
Figura 3.9	Comparación de SSV en la entrada y salida del RAH.....	61
Figura 3.10	Gráfica comparativa del porcentaje de remoción de SST y SSV.....	62
Figura 3.11	Comparación de la DQO TOTAL en la entrada y salida del efluente al RAH.....	63
Figura 3.12	Remoción de DQO Total y DQO Soluble en las dos primeras etapas....	64
Figura 3.13	Rendimiento de metano en la primera etapa de operación.....	66
Figura 3.14	Rendimiento de metano de las diferentes etapas.....	67
Figura 3.15	Remoción de DQO en los primeros 88 días.....	69
Figura 3.16	Concentración de DQOT y DQOS en la entrada y salida del RAH.....	70
Figura 3.17	Remoción de DQO en las 5 etapas.....	71
Figura 3.18	Monitoreo del pH durante los 156 días.....	72

Figura 3.19	Monitoreo de SST durante los 156 días de operación.....	74
Figura 3.20	Monitoreo de SSV durante los 156 días de operación.....	75
Figura 3.21	a) Separación del ECC del RSC b) RSC c) ECC después de la molienda y filtrado.....	76
Figura 3.22	Remoción de DQO en relación S0/X0 0.5, 1, 1.5.....	80
Figura 3.23	pH en cada prueba de biodegradabilidad.....	81
Figura 3.24	Producción de Biogás en cada relación sustrato/biomasa.....	82
Figura 3.25	% de Remoción DQO vs Rendimiento de metano.....	83
Figura 3.26	Función de inhibición de los diferentes modelos y los datos experimentales.....	86

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1	Descargas de aguas residuales municipales y no municipales.....	4
Tabla 1.2	Escala de clasificación de la SEMARNAT de cada parámetro en aguas residuales	6
Tabla 1.3	Composición fisicoquímica de la cáscara de naranja.....	8
Tabla 1.4	Composición fisicoquímica de algunos minerales, vitaminas y aminoácidos de la cáscara de naranja.....	9
Tabla 1.5	Principales procesos de tratamiento de aguas residuales municipales por caudal tratado.....	16
Tabla 1.6	Rangos de Temperatura para diversas bacterias (Metcalf & Eddy, 1985)	23
Tabla 2.1	Principales parámetros determinados.....	36
Tabla 2.2	Parámetros evaluados en el efluente cítrico y soporte colonizado.....	43
Tabla 3.1	Caracterización de efluentes.....	49
Tabla 3.2	Velocidad de alimentación y % de expansión con el soporte sin colonizar.....	51
Tabla 3.3	Monitoreo de soporte colonizado.....	53
Tabla 3.4	Monitoreo de la biomasa adherida al tubo de polietileno.....	56
Tabla 3.5	Condiciones de operación del RAH.....	57
Tabla 3.6	Resultados de los parámetros determinados al EC y ECC.....	77
Tabla 3.7.	Nutriente y elementos traza.....	78
Tabla 3.8	Monitoreo del pH del aceite esencial.....	84
Tabla 3.9	Condiciones para evaluar la función de Michaelis.....	84

Tabla 3.10	Condiciones de las pruebas de inhibición.....	85
Tabla 3.11	Resultados de las pruebas de inhibición.....	87

NOMENCLATURA

Abreviatura	Significado	Unidades
AGV's	Ácidos Grasos Volátiles	
β	Contante definida de la ecuación 1.2	
Cva	Carga volumétrica aplicada	gDQO/L*d
DBO	Demanda Bioquímica de Oxígeno	mg/L
DQOs	Demanda Química de Oxígeno Soluble	mg/L
DQO _T	Demanda Química de Oxígeno Total	mg/L
EC	Efluente Cítrico	-
ECC	Efluente Cítrico Combinado	-
ECCB	Efluente Cítrico Combinado Bruto	
EH	Efluente Hidrolítico	
FA	Filtro Anaerobio	
$f(S_x)$	Función de inhibición dada por un contaminante	
gSV	Gramos de sólidos volátiles	
I	Concentración del inhibidor	mg/L
I [*]	Concentración letal	mg/L
$kDQO$	Velocidad específica máxima	
K_{I-DQO}	Constante de inhibición	
K_s	Constante media de saturación ecuación 1.4	
K_{S-DQO}	Contante de saturación	
m y n	Son coeficientes de la ecuación 1.4	
PTARA	Planta de Tratamientos de Aguas	

	Residuales Anaerobia	
pki,pkh	Límites de inhibición por el pH	
R	Actividad específica metanogénica	
R	Relación sustrato-biomasa	
RAH	Reactor Anaerobio Híbrido	-
rDQO	Velocidad de consumo	
r _{DQO-obs}	Velocidad específica observada de consumo	
RH	Reactor Hidrolítico	
RLFI	Reactor de Lecho Fluidizado Inverso	-
R _m =R ₀	Es la máxima actividad específica metanogénica sin inhibición	
RSC	Residuos Sólidos Cítricos	
S _{DQO}	Concentración del sustrato	mg/L
S _I	Concentración del inhibidor	mg/L
S _{I-M}	Concentración máxima del inhibidor	mg/L
SST	Sólidos Suspendidos Totales	mg/L
SSV	Sólidos Suspendidos Volátiles	mg/L
SV	Sólidos Volátiles (biomasa)	mgSV/L
S ₀	Concentración de sustrato	mg/L
S _x	Concentración del sustrato	mg/L
T	Temperatura	°C
TRH	Tiempo de Residencia Hidráulico	d
Vol.	Volumen	L,mL
X ₀	Concentración de biomasa	mg/L
Y	Rendimiento de metano	mL CH ₄ /gDQO removido
Y	Constante definida de la ecuación 1.3	

INTRODUCCIÓN

En la actualidad ha tomado gran importancia tratar los residuos y aguas que genera una industria debido a la contaminación que pueda provocar su disposición o descarga inadecuada. En México el 90% de las descargas de aguas residuales provienen de la industria, una de ellas es la industria cítrica. En México se tienen registradas 17 industrias procesadoras de cítricos (CONAGUA, 2013; Consejo Citrícola Mexicano, 2007).

La industria citrícola que procesa 100 Ton /h de fruta Independiente del tipo de proceso, genera un total de 300,000 L/h de efluentes que provienen de diversas etapas del proceso (Antonio-Quaia, 2011). Las industrias que procesan cítricos necesitan métodos de tratamiento de aguas residuales viables ya que utilizan una vasta cantidad de agua para sus procesos, estos efluentes contienen altas concentraciones de Sólidos Suspendidos Totales (SST) y materia orgánica, y por tanto se caracterizan por alta Demanda Química de Oxígeno (DQO) y Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO₅). Para reducir los niveles de estos parámetros se implementa procesos físicos y bioquímicos que buscan la biodegradación de materia orgánica como la digestión anaerobia, los cuales a la vez podrían generar valiosos subproductos como biogás (Grayson, 2012). La digestión anaerobia como tratamiento primario en la eliminación de contaminantes orgánicos en estos efluentes, constituye una alternativa atractiva para disminuir la contaminación ambiental, producir metano y al mismo tiempo eliminaría o mitigaría los problemas de la disposición (Koppar y Pullammanappallil, 2013). Por medio de bioreactores, siendo los de lecho fluidizado los que presentan mejores eficiencias de remoción

En la actualidad la tendencia de tratamiento de aguas residuales con un reactor híbrido presenta mejores beneficios ya que se caracteriza por un diseño que permite la combinación, en un mismo equipo, de una fracción de biomasa en suspensión y otra en forma de biopelículas. Dichos sistemas son especialmente útiles para el tratamiento de aguas residuales con cargas orgánicas elevadas (Oyanedel *et al*, 2003).

De esta forma un reactor híbrido sería una alternativa viable para tratar los efluentes de una industria citrícola basándonos en antecedentes y condiciones de operación que se pueden observar en el capítulo I. Para llevar a cabo este tratamiento se estableció una metodología con las condiciones y parámetros a evaluar en la digestión anaerobia durante el arranque y estabilización del reactor y se puede apreciar en el capítulo II con más detalle. En el capítulo III se presentan y analizan los resultados obtenidos en la inoculación, arranque, estabilización y monitoreo del reactor híbrido, así como la caracterización de los sustratos (efluentes) utilizados.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Implementar el tratamiento anaerobio del efluente proveniente del proceso de una industria citrícola en un reactor híbrido

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Realizar la caracterización del efluente proveniente del proceso de la industria citrícola y preparación del agua sintética
2. Arrancar, operar y estabilizar el reactor anaerobio híbrido con el efluente
3. Evaluar la inhibición del D-limoneno a la digestión anaerobia
4. Evaluar la capacidad de remoción de materia orgánica en el reactor anaerobio híbrido

CAPÍTULO I
FUNDAMENTOS TEÓRICOS

CAPÍTULO I FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 Aguas residuales en México

Se define como agua residual aquella a la que se han incorporado productos de desecho. Las descargas de aguas residuales se clasifican en municipales e industriales, en México el 90% de las descargas de aguas residuales provienen de la industria. Las municipales corresponden a las que son manejadas en los sistemas de alcantarillado urbano y rural, en tanto que las segundas son aquellas descargadas directamente a los cuerpos receptores de propiedad nacional, como es el caso de la industria autoabastecida (CONAGUA, 2013). La generación de aguas residuales, recolección en alcantarillado y tratamiento/remoción se muestra en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1 Descargas de aguas residuales municipales y no municipales.

Centros urbanos (descargas municipales)		
Aguas residuales	7.24	miles de hm ³ /año (229.7 m ³ /s)
Se recolectan en alcantarillado	6.63	miles de hm ³ /año (210.2 m ³ /s)
Se tratan	3.15	miles de hm ³ /año (99.8 m ³ /s)
Se generan	1.96	millones de toneladas de DBO5 al año
Se recolectan en alcantarillado	1.79	millones de toneladas de DBO5 al año
Se remueven en los sistemas de tratamiento	0.69	millones de toneladas de DBO5 al año
Usos no municipales, incluyendo a la industria		
Aguas residuales	6.61	miles de hm ³ /año (209.84 m ³ /s)
Se tratan	1.91	miles de hm ³ /año (60.53 m ³ /s)
Se generan	9.92	millones de toneladas de DBO5 al año
Se remueven en los sistemas de tratamiento	1.30	millones de toneladas de DBO5 al año

La descarga de aguas residuales municipales y no municipales es significativa, como se puede observar en la Tabla 1.1, en promedio se generan 7.24 miles de hm³/año y 6.61 miles de hm³/año de tipo industrial, la importancia de tratar estas aguas radica en la contaminación que representa ya que en las aguas residuales de tipo municipal solo se trata el 43.50% y las industrias 29.046%, es evidente que las industrias necesitan tratar las aguas residuales que genera.

El tratamiento de las aguas residuales es un proceso complejo que exige un importante esfuerzo para la evaluación de las necesidades de depuración, como la caracterización de las aguas residuales. Esto se logra a partir de diversas mediciones físicas, químicas y biológicas, entre las que se incluyen la determinación del contenido en sólidos, la demanda bioquímica de oxígeno, la demanda química de oxígeno y el pH (AOM, 2013). Estos parámetros pueden expresar la relación entre la existencia de varios contaminantes en el agua y el grado de impacto en los diferentes usos de la misma, debido que a lo largo de estas décadas, el crecimiento poblacional y principalmente el industrial ha impactado los cuerpos de agua con sus descargas, ya que vierten una serie de contaminantes tóxicos, como metales pesados y compuestos orgánicos, para ello la SEMARNAT ha considerado utilizar la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO₅), la Demanda Química de Oxígeno (DQO) y los Sólidos Suspendidos Totales (SST) como principales parámetros que se deben determinar en un agua residual y clasificarlos como se muestra en la Tabla 1.2. La DBO₅ y DQO se utilizan para determinar la cantidad de materia orgánica presente en los cuerpos de agua proveniente principalmente de las descargas de aguas residuales, de origen municipal y no municipal. Por otro lado, el aumento de la DQO indica presencia de sustancias provenientes de descargas no municipales. Estos parámetros permiten reconocer gradientes que van desde una condición relativamente natural o sin influencia de la actividad humana; hasta agua que muestra indicios o aportaciones importantes de descargas de aguas residuales municipales y no municipal (SEMARNAT, 2013).

Tabla 1.2 Escala de clasificación de la SEMARNAT de cada parámetro en aguas residuales

Criterio (mg/L)	Clasificación	Color
DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXÍGENO (DBO5)		
DBO ₅ ≤ 3	EXCELENTE No contaminada	AZUL
3 < DBO ₅ ≤ 6	BUENA CALIDAD Aguas superficiales con bajo contenido de materia orgánica biodegradable	VERDE
6 < DBO ₅ ≤ 30	ACEPTABLE Con indicio de contaminación. Aguas superficiales con capacidad de autodepuración o con descargas de aguas residuales tratadas biológicamente	AMARILLO
30 < DBO ₅ ≤ 120	CONTAMINADA Aguas superficiales con descargas de aguas residuales crudas, principalmente de origen municipal	Naranja
DBO ₅ > 120	FUERTEMENTE CONTAMINADA Aguas superficiales con fuerte impacto de descargas de aguas residuales crudas municipales y no municipales	Rojo
DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)		
DQO ≤ 10	EXCELENTE No contaminada	AZUL
10 < DQO ≤ 20	BUENA CALIDAD Aguas superficiales con bajo contenido de materia orgánica biodegradable y no biodegradable	VERDE
20 < DQO ≤ 40	ACEPTABLE Con indicio de contaminación. Aguas superficiales con capacidad de autodepuración o con descargas de aguas residuales tratadas biológicamente	AMARILLO
40 < DQO ≤ 200	CONTAMINADA Aguas superficiales con descargas de aguas residuales crudas, principalmente de origen municipal	NARANJA
DQO > 200	FUERTEMENTE CONTAMINADA Aguas superficiales con fuerte impacto de descargas de aguas residuales crudas municipales y no municipales	ROJO
SOLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES (SST)		
SST ≤ 25	EXCELENTE Clase de excepción, muy buena calidad	AZUL
25 < SST ≤ 75	BUENA CALIDAD Aguas superficiales con bajo contenido de sólidos suspendidos, generalmente condiciones naturales. Favorece la conservación de comunidades acuáticas y el riego agrícola irrestricto	VERDE
75 < SST ≤ 150	ACEPTABLE Aguas superficiales con indicio de contaminación. Con descargas de aguas residuales tratadas biológicamente condición regular para peces. Riego agrícola restringido	AMARILLO
150 < SST ≤ 400	CONTAMINADA Aguas superficiales de mala calidad con descargas de aguas residuales crudas. Aguas con alto contenido de material suspendido	NARANJA
SST > 400	FUERTEMENTE CONTAMINADA Aguas superficiales con fuerte impacto de descarga de aguas residuales crudas municipales y no municipales con alta carga contaminante. Mala condición para peces.	ROJO

1.2 Producción de cítricos

México es líder en producción de cítricos, al ubicarse como el cuarto productor a nivel mundial (4.6% del total) detrás de China (21%), Brasil (18%), Estados Unidos (8%) y la India (6%), cuya producción es alrededor de 4.9 millones de toneladas por cosecha, principalmente de naranja con un 83% del total, 8% de toronja, mandarina con un 5% y tangerina 4%. Los estados con mayor importancia en la producción de cítricos son: Veracruz con un 55% del total nacional, San Luis Potosí y Tamaulipas, representan el 22% de la superficie sembrada y cosechada, así como Puebla y Nuevo León como se muestra en la siguiente Figura 1.1 (SIAP, 2013).

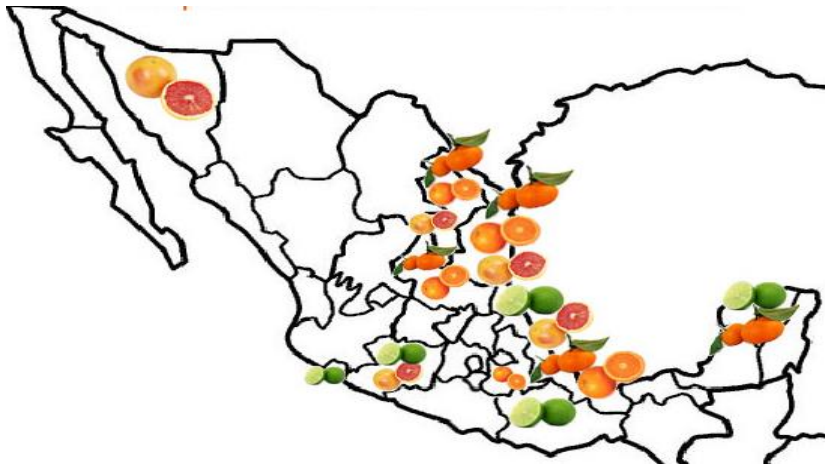


Figura 1.1 Principales estados productores de cítricos en México

Los frutos cítricos se destinan primordialmente al mercado doméstico, del total de la producción nacional, el 88% se dirige al consumo interno y para la exportación el 12%, de los cuales se conforma como jugos el 1.4% y como fruta fresca el 0.44% y el resto para la industria. En México se tienen registradas 17 industrias procesadoras de cítricos (SAGARPA, 2012). La industria citrícola se ha establecido primordialmente en regiones tropicales y subtropicales en dónde los principales productos como la naranja (*Citrus Sinensis*), ya que tienen condiciones favorables para su correcto crecimiento (Consejo Citrícola Mexicano, 2007).

1.3 Composición química de los cítricos

Los cítricos se caracterizan fundamentalmente por sus frutos grandes que contienen cantidades abundantes de ácido cítrico, componente con fórmula $C_3H_4OH(COOH)_3$, el cual les proporciona el característico sabor ácido, además de pequeñas cantidades de ácido tartárico, málico y oxálico. Además todos los miembros del género *Citrus* contienen otros componentes que les otorgan aromas muy profundos. (Gergensen y León, 1999). En la Tabla 1.3 se muestran algunas propiedades fisicoquímicas de la cáscara de la naranja citada por (Cerón-Salazar y Cardona-Alzate, 2011), se puede apreciar que presenta una elevada humedad y un pH ácido característico de los cítricos. En la Tabla 1.4 se presentan otra composición fisicoquímica con respecto a compuestos minerales, vitaminas y aminoácidos. Otros compuestos identificados o presentes en la cáscara de naranja son los azúcares (sacarosa, fructosa y glucosa), hemicelulosa del 10 - 20% y celulosa 20 - 40%.

Tabla 1.3 Composición fisicoquímica de la cáscara de naranja

Parámetro	Valor
Sólidos Solubles (°Brix)	7.1 ± 1.2
pH	3.93 ± 0.03
Total de acidez (g de ácido cítrico/100 mL)	0.29 ± 0.03
Índice de formol	34 ± 2.4
Humedad %	85.9 ± 1.6
Grasas % M S	1.55 ± 0.17
Cenizas % M S	3.29 ± 0.19
Proteínas % M S	6.16 ± 0.23
Carbohidratos % M S	89 ± 1.1
Azúcares Neutrales	3.8 ± 0.3
Ácido urónico	7.1 ± 0.9
Lignina	3.2 ± 0.4
Pectina % M S	17 ± 5

Tabla 1.4 Composición fisicoquímica de algunos minerales, vitaminas y aminoácidos de la cáscara de naranja

Minerales	Cantidad (%)
Calcio	2
Magnesio	0.16
Fosforo	0.1
Potasio	0.62
Azúfre	0.06
Vitaminas	Cantidad (mg/kg)
Colina	770
Niacina	22
Ac. Pantoténico	14.96
Riboflavina	22.2
Aminoácidos	Cantidad (%)
Arginina	0.28
Cistina	0.11
Lisina	0.2
Metionina	0.11
Tripófano	0.06

Además de la composición en las tablas anteriores otra característica muy importante de los cítricos es la presencia de la vitamina C, la cual se encuentra principalmente en la corteza de la fruta; en el zumo se encuentra tan solo la cuarta parte del total de la vitamina C. La composición por cada 100g de naranja se encuentra: (Geifos, 1994).

- Vitamina C 30-60 mg
- Calcio 25-50 mg
- Fósforo 19-23 mg

El olor característico de los cítricos se debe a los compuestos oxigenados, principalmente aldehídos, y a las esencias presentes en la cáscara. Las esencias de los cítricos son aceites volátiles constituidas por mezclas de monoterpenos, sesquiterpenos, alcoholes superiores, aldehídos, cetonas, ácidos, ésteres y alcanfores o ceras.

Los aceites se encuentran principalmente en sacos de forma ovalada en el flavelo o en la porción anaranjada de la cáscara como se observa en la Figura 1.2. Actúa como una barrera tóxica natural para muchos microorganismos e insectos; por tanto, tienen una acción antimicrobiana generalmente. Los compuestos predominantes en los aceites son monoterpenos que se encuentran en la piel de los frutos cítricos, y al menos en su pulpa. De todos ellos, cabe destacar el D-limoneno que se muestra en la Figura 1.3, propio de naranjas, mandarinas, limones y limas donde está contenido en cantidades significativas, representando más del 90% de los compuestos volátiles. Se trata de un compuesto monoterpeno monocíclico, formado por la unión de dos moléculas de isopreno. Debido a la asimetría de su Carbono-4, se puede presentar en la naturaleza bajo alguna de las dos formas d- y l-, que son ópticamente activas. Dentro de los subproductos de la industria de cítricos, hay que destacar la riqueza del terpeno D-limoneno de los aceites esenciales obtenidos de dichos frutos (Bello-Gutiérrez, 2005). A continuación se enlista el rango de actividad antimicrobiana del mayor al menor de los aceites en los cítricos (Berger, 2007).

Fenoles

1. Aldehídos
2. Cetona
3. Alcoholes
4. Ésteres
5. Hidrocarburos

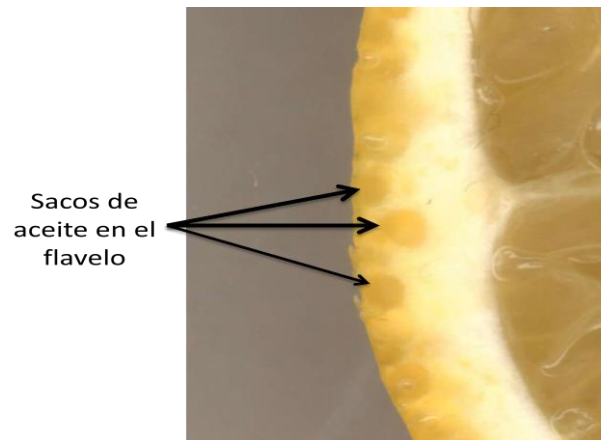


Figura 1.2 Sacos de aceite en la cáscara de naranja

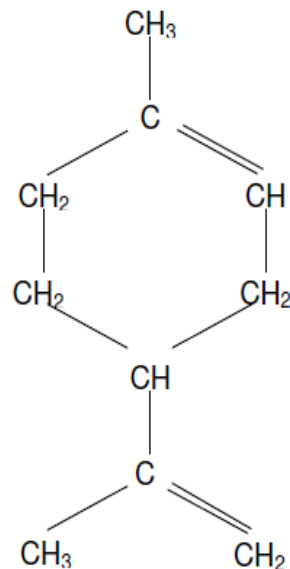


Figura 1.3 Estructura química del D-Limoneno

Otro compuesto presente en la naranja es la pectina que al igual que el aceite esencial, se encuentran presente en los cítricos en gran proporción. Ambos son compuestos importantes de la pared celular que actúan como material fortalecedor de la pared celulósica.

1.4 Aguas residuales cítricas

La principal fase industrial de la cadena de cítricos cobija productos como jugos, concentrados, néctares, purés, pastas, pulpas, jaleas, mermeladas y aceite esencial, los cuales utilizan gran cantidad de agua para llevar a cabo cada operación (Espinal *et al.*, 2005). La naranja que es destinada como insumo para la agroindustria es utilizada para la producción de jugos principalmente, cuyo proceso conlleva una generación considerable de desechos como cáscaras, pulpa y semillas, que se han vuelto una carga sustancial para el medio ambiente (Cerón-Salazar y Cardona-Alzate, 2011).

Los efluentes cítricos son producidos principalmente en:

- Procesos de lavado, zaranda y prensado de cáscara
- Centrifugado del proceso de extracción de aceite esencial y jugo concentrado
- Pre-secador y secador del proceso de extracción de jugo de limón
- Procesos de lavados de columnas, filtros y planta en general al termina la producción diaria

En la Figura 1.4 se muestra el diagrama de flujo de una industria citrícola marcando los principales procesos generadores de efluentes (Migliavacca, 2011).

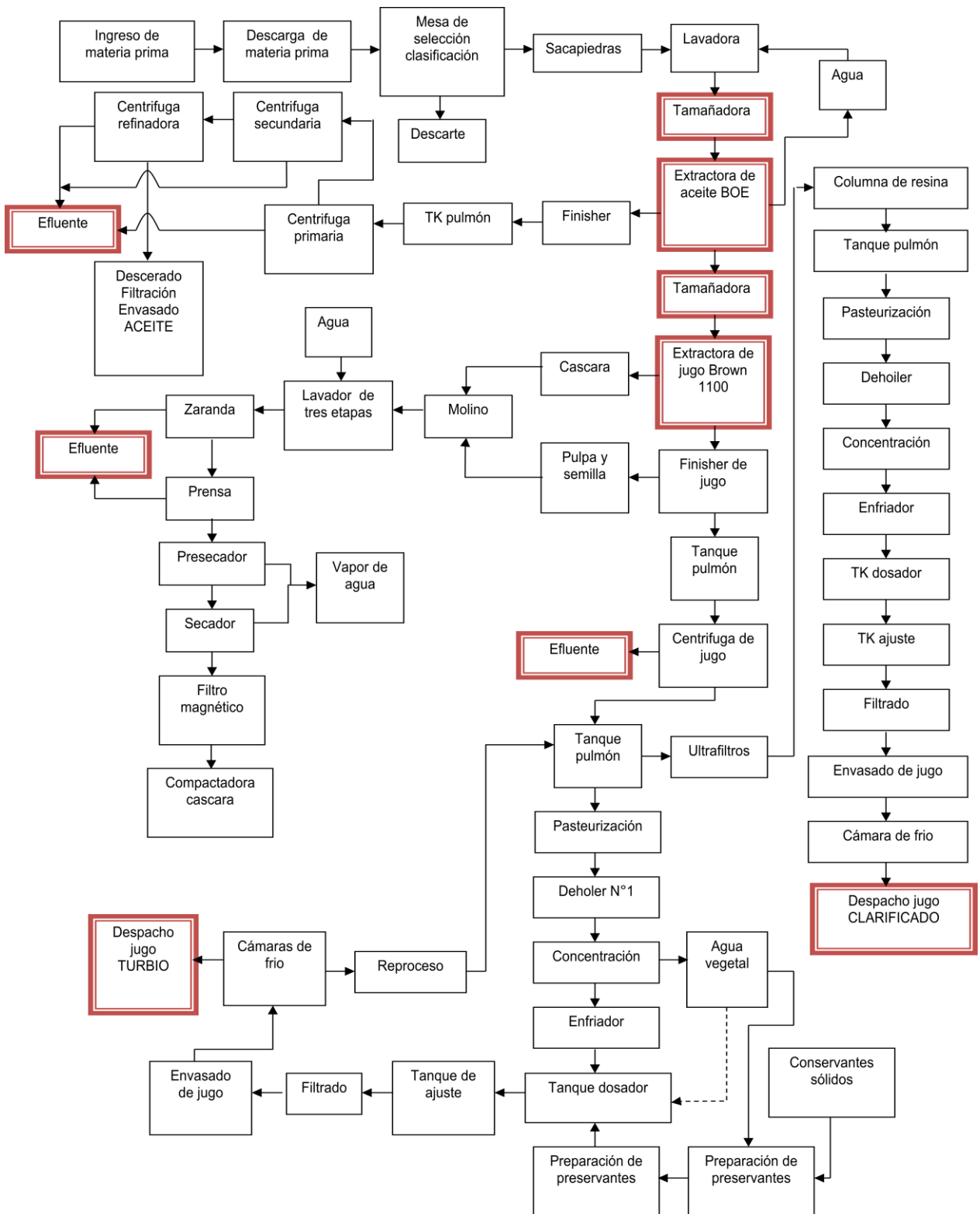


Figura 1.4 Proceso convencional de una planta de cítricos

Los efluentes que se generan durante los procesos de la industria cítrica generalmente contienen ácidos, materiales orgánicos y tóxicos como los aceites esenciales que son descargados en distintos períodos de tiempo y en ocasiones a altas temperaturas por lo que se requiere prestar especial atención a la reducción de las emisiones para prevenir la contaminación ambiental (Prévez y Sánchez-Osuma, 2007).

En la producción de jugo de naranja a gran escala se obtiene la piel o cáscara de naranja, que a su vez se utiliza como materia prima en la fabricación de algunos alimentos para ganado. El primer paso en éste proceso es el prensado de la corteza; se utiliza como aglutinante hidróxido calcio, de manera intermitente en cantidades significativas de aguas residuales. Estos son muy contaminante debido a su alta concentración de materia orgánica (150 gDQO/L) y alta alcalinidad (Borja *et al.*, 2007).

La industria citrícola que procesa 100 Ton/h de fruta independiente del tipo de proceso, genera un total de 300,000 L/h de efluentes que provienen de diversas etapas del proceso (Antonio-Quaia, 2011). Las industrias que procesan cítricos necesitan métodos de tratamiento de aguas residuales viables ya que utilizan una vasta cantidad de agua para sus procesos, estos efluentes contienen altas concentraciones de Sólidos Suspendidos Totales (SST) y materia orgánica. Por tanto se caracterizan por una alta Demanda Química de Oxígeno (DQO) y Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO₅). Para reducir los niveles de SST, DQO, y DBO₅ se implementa procesos físicos y bioquímicos que buscan la biodegradación de materia orgánica como la digestión anaerobia; los cuales a la vez podrían generar valiosos subproductos como biogás (Grayson, 2012).

Viuda-Martos *et al.*, (2011) caracterizaron fisicoquímicamente las aguas residuales del zumo de naranja y obtuvieron los siguientes resultados: pH 4.56 con un porcentaje de ácidos orgánicos 54.21%, donde identificaron cinco ácidos orgánicos el

ácido oxálico, cítrico, ascórbico, acético y succínico, siendo este el más predominante. En cuanto a la caracterización de azúcares identificaron glucosa, fructuosa y sacarosa estos azúcares estuvieron presentes tanto en la cáscara como en la pulpa de cítricos. Concluyeron que debido a la composición en cuanto a los azúcares puede ser una potencial fuente de carbono para la flora microbiana.

Koppar y Pullammanappallil, (2013) caracterizaron un efluente cítrico obteniendo un pH (4.7) similar al que reporta Viuda-Martos *et al.*, (2011), DQO (8620 mg/L), DBO₅ (5050 mg/L), OD (0.79 mg/L), Turbiedad (946 UNT) y Nitrógeno Total Kjeldahl (62.8 mg/L). Los resultados que se puedan obtener al caracterizar un efluente dependen del tipo de proceso ya que varía de acuerdo al origen, sin embargo se podría atribuir la elevada DQO y pH ácido a los compuestos presentes en la cáscara de naranja de acuerdo al análisis que realizaron.

1.5 Tratamiento de aguas residuales

En años recientes se ha tomado conciencia de los efectos que causa la contaminación que se le realiza al ambiente, ya que se ha observado el daño que ha causado. Por lo que se ha hecho de vital importancia la búsqueda de nuevas alternativas para tratar residuos sólidos y las aguas residuales municipales e industriales. Cada industria tiene agua residual con características diferentes y con el objetivo de satisfacer los diversos requerimientos, se ha desarrollado una amplia variedad de métodos de tratamiento. Estos tratamientos pueden ser sistemas desde sencillos, como son la clarificación y filtración hasta sofisticados métodos basados en principios fisicoquímicos complejos, ya que las empresas están obligadas a cumplir con ciertos estándares en sus aguas residuales antes de ser depositados en el ambiente que la legislación demanda.

Una de las finalidades del tratamiento de aguas residuales la mejora del medio ambiente y de las condiciones sociales al reducir el abatimiento de los cuerpos de agua. En México, en el año 2012 se contaba con 3806 plantas de tratamiento de aguas residuales industriales que procesaban 60.53 m³/s. Todo contaminante que pueda estar presente en las aguas residuales, ya sea de tipo municipal o industrial, puede eliminarse por medio de operaciones físicas unitarias, procesos químicos unitarios y procesos biológicos unitarios. En la Tabla 1.5 se muestran algunos de los principales tratamientos utilizados en aguas residuales municipales.

Tabla 1.5 Principales procesos de tratamiento de aguas residuales municipales por caudal tratado

Tipo de tratamiento	Nombre del proceso	Caudal tratado (%)
Primario	Tanque Imhoff	0.35
	Tanque séptico	0.12
Secundario	Biodiscos	0.36
	DUAL	5.04
	Filtros biológicos	5.77
	Humedal	0.51
	Lagunas aireadas	7.50
	Lagunas de estabilización	13.98
	Lodos activados	55.28
	Primario	1.60
	Primario avanzado	4.80
	RAFA,WASB + HUMEDAL	1.33
	Reactor enzimático	0.13
	Zanjas de oxidación	1.39
	No especificado	Otros

El principal tratamiento que se utiliza de acuerdo a la Tabla 1.5 es el secundario, realizado por medio de lodos activados, sin embargo, este proceso puede generar gran cantidad de biomasa y un alto costo energético por tratarse de un tratamiento aerobio.

El tratamiento anaeróbico de aguas residuales tiene algunas ventajas en comparación con el aeróbico. El tratamiento específico de un sistema anaeróbico es mucho mayor y la ingeniería es simple, puede ser utilizado en especial en climas templados, el ahorro de energía eléctrica necesaria para el funcionamiento de los compresores de una estación aerobia, es una de las principales razones.

1.6 Digestión anaerobia

La digestión anaerobia como tratamiento primario en la eliminación de contaminantes orgánicos en los efluentes cítricos, sería primordial debido a que una de las ventajas de la digestión anaerobia es la alta capacidad para el tratamiento de sustratos con elevada concentración de sólidos (Kondusamy y Kalamdhad, 2014); constituye una alternativa atractiva para disminuir la contaminación ambiental que los efluentes cítricos puedan causar y disminuir los costos a diferencia de una planta de tratamiento aerobio. Considerando que se requiere mucha energía para la aireación en plantas de tratamiento de aguas residuales aeróbicas, el tratamiento anaeróbico produce energía en forma de biogás utilizable (Jördening y Buchholz, 2005).

La digestión anaerobia es un complejo proceso en el que intervienen varios grupos de bacterias, tanto anaerobias estrictas como facultativas. La etapa inicial de la digestión anaerobia es la hidrólisis donde las partículas y moléculas complejas (proteínas, hidratos de carbono, lípidos, grasas y aceites) se hidrolizan por la acción de enzimas extracelulares producidas por los microorganismos acidogénicos o fermentativos produciendo compuestos solubles. Estos compuestos sencillos aminoácidos, azúcares, ácidos grasos y alcoholes se pueden fermentar por las

bacterias acidogénicas, dando lugar, principalmente ácidos grasos de cadena corta, alcoholes, amoniaco, hidrógeno, dióxido de carbono y otros productos intermediarios. Los ácidos grasos de cadena corta se convierten en acetato, hidrógeno y dióxido de carbono mediante la acción de los microorganismos acetogénicos. La etapa final es la producción de metano y CO₂, a partir de hidrogeno más CO₂, mediante metanógenos hidrogenotróficos y a partir de acetato mediante metanógenos acetoclásticos, (Pavlosthastis y Giraldo-Gómez, 1991).

El producto principal de la digestión anaerobia es el biogás, mezcla gaseosa de metano (50 a 70%) y dióxido de carbono (30 a 50%), con pequeñas proporciones de otros componentes (nitrógeno, oxígeno, hidrógeno, sulfuro de hidrógeno), cuya composición depende tanto de la materia prima como del proceso en sí (Lorenzo-Acosta y Obaya-Abreu, 2005).

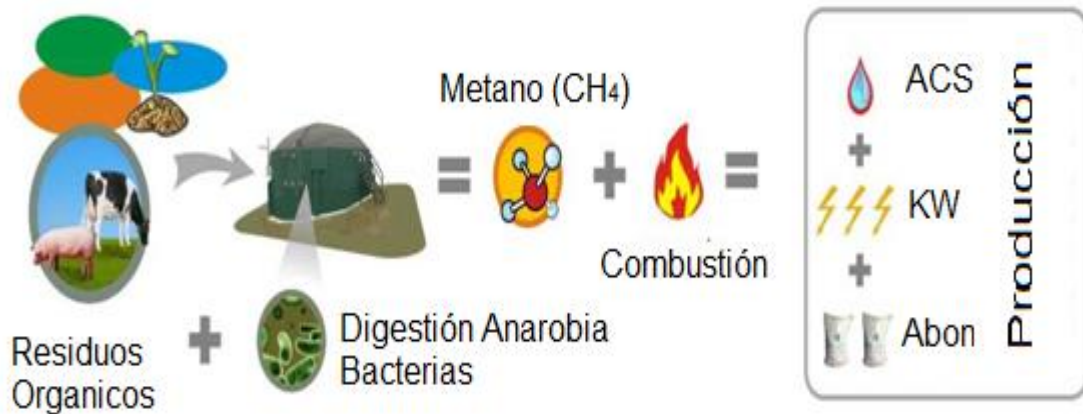


Figura 1.5 Proceso convencional para la obtención de biogás

Este tratamiento reduce típicamente de cinco a diez veces menos biomasa por unidad de sustrato orgánico, produciendo sólo cantidades bajas de biomasa (5% en la reducción de la DQO en comparación con el tratamiento aeróbico casi el 30% - 50%). La capacidad de reducir la producción de lodos es una importante ventaja del tratamiento anaeróbico, (Kleerebezem y Macarie, 2003; Jördening y Buchholz, 2005).

La digestión anaerobia como tratamiento primario de los efluentes que una citrícola obtiene eliminaría o mitigaría los problemas de la disposición y al mismo tiempo produciría metano; debido a que los efluentes cítricos tienen alto contenido de compuestos orgánicos, consistiendo en varios hidratos de carbono solubles e insolubles, haciendo estos viables y atractivos para la digestión anaerobio (Koppar y Pullammanappallil, 2013).

1.6.1 Digestión anaerobia de efluentes cítricos

El tratamiento de los efluentes que una industria cítrica genera es muy importante debido a todos los contaminantes que puede presentar, la digestión anaerobia como primer tratamiento fue estudiada por Borja *et al.*, (2007). Donde llevaron a cabo la digestión anaerobia de aguas residuales del prensado de la cáscara de naranja en un reactor de tanque agitado a escala laboratorio en temperatura mesofílica (37 °C). Antes del tratamiento anaerobio, el efluente se sometió a tratamiento físico-químico usando sulfato de aluminio como floculante y para la reducción del pH usando una solución de H₂SO₄. El reactor fue discontinuo alimentado con cargas de DQO de 1.5 a 5.0 g de DQO. El proceso era muy estable para todas las cargas estudiadas, con pH 7.5 y la alcalinidad de 3220 mg de CaCO₃/L. El coeficiente de rendimiento de metano fue de 295 mL de CH₄ STV/g de DQO eliminado, mientras que la biodegradabilidad del sustrato (COT) fue de 88.2%. Los principales ácidos generados fueron acético y propiónico para todas las cargas estudiadas. Concluyeron que aumentar la carga del efluente debe ser de manera apropiada y en intervalos pequeños para que no exista una inhibición en la producción de metano.

López, (2009) implementó la digestión anaerobia en una industria citrícola de la provincia de Tucumán, los efluentes que genera presentaron grandes complicaciones a la hora de su estabilización debido a su elevada acidez y carga orgánica, como sucede con el proceso biológico de depuración en lagunas abiertas, el cual genera grandes cantidades de metano (gas de efecto invernadero) que son emitidas a la

atmósfera. Además, evaluó la optimización del sistema de tratamiento de efluentes, captando el biogás que se genera para su uso en la planta industrial como sustituto del gas natural. En la planta de tratamiento de efluente se realizó una separación primaria de sólidos orgánicos del líquido. Los sólidos fueron enviados a una playa para su degradación biológica a partir del compostaje del mismo, mientras que el líquido fue enviado hacia la primera laguna del circuito denominada “de homogeneización” para llevar a cabo el ajuste del pH en el efluente.

El tiempo de residencia del efluente en esta laguna fue de aproximadamente un día. Una vez homogeneizado el efluente, el mismo se envió hacia los biodigestores en paralelo. Aquí la materia orgánica contenida en el efluente fue degradada por el inóculo, lo cual generó un aumento de biomasa y la producción de metano, el cual fue captado por medio de un sistema de carpado situado sobre los biodigestores. El tiempo de residencia del efluente en los biodigestores fue de aproximadamente 4 días. El biogás (metano) generado fue filtrado y luego bombeado hacia la caldera, logrando resultados positivos en cuanto a la remoción de carga orgánica de un 40% a un 75 % y un aumento en la producción de biogás.

Migliavacca, (2011) estudió el tratamiento anaerobio de efluentes cítricos, con un promedio de 11700 mgDQO/L y 6000 mgDBO/L con un pH 3.5, a pesar de este valor de acidez la biodegradabilidad de la relación DBO/DQO fue de 0.51, muy aceptable para el tratamiento de estos efluentes. Utilizó un reactor piloto de contacto iniciando la alimentación con cargas pequeñas hasta llegar a una de 1.7 a 2 KgDQO/m³*d y un promedio de 0.5 m³ de biogás/KgDQO removida. Comprobando que no existe inhibición de crecimiento bacteriano ya que el efluente como valor máximo contenía una concentración de 10% de d-limoneno.

Koppar y Pullammanappallil, (2013) estudiaron la digestión de los residuos tanto sólidos como líquidos de una planta de procesamiento de cítricos. La parte sólida fue tratada en un digestor anaeróbico termofílico (55 °C) para biogásificación de los

desechos cítricos. Las aguas residuales fueron alimentadas continuamente en un reactor de tipo DSFF termófilo (Flujo de Película Fija Estacionaria) fue operado durante 76 días a una tasa de carga orgánica promedio de $0.51 \text{ kgDQO/m}^3\text{d}$, con un tiempo de retención hidráulica de 16 días. Durante su investigación no observaron problemas de toxicidad a largo plazo debido al D-limoneno durante la digestión de las dos materias primas de residuos de cítricos.

Ellos obtuvieron alrededor de 0.116 m^3 de metano por una carga de STV/kg cáscara tratada y 2.1 m^3 en STV/ m^3 de aguas residuales. Realizaron un análisis con respecto a la energía en una planta procesadora de cítricos que maneja 600 Ton/d de frutas. Concluyeron que el biogás producido a partir de los flujos de residuos fue suficiente para satisfacer todas las demandas de electricidad y combustible. El exceso de electricidad generada a partir de biogás puede ser vendido generando ingresos estimados de más de 1 millón de dólares al año (al precio de venta de la electricidad \$ 0.04/kWh)

1.7 Parámetros que afectan o influyen en la digestión anaerobia

La degradación de la materia orgánica del influente y se produzca metano se requiere que los microorganismos se encuentren en un ambiente benéfico y se cumplan con sus requerimientos nutricionales. En primera instancia se necesita alimento, que en este caso es la materia orgánica soluble que se encuentra en el agua residual, la cual se puede cuantificar con valores de DQO y DBO. También se necesita adicionar nutrientes, siendo los más importantes el nitrógeno y el fósforo. Debe mantenerse rangos definidos de pH y temperatura, los cuales son proporcionados por las necesidades de las bacterias formadoras de metano que son los organismos más sensibles.

1.7.1 pH

El pH se considera un factor clave en el crecimiento de los microorganismos. La mayoría de estos no pueden tolerar niveles de pH por encima de 9.5 o por debajo de 4.0, las bacterias metanogénicas trabajan en valores por arriba de 6.5, sin embargo, que todas las bacterias trabajan bien en un intervalo de pH cercano al neutro (6-8) y que su óptimo está entre 7.0 y 7.2 (Martí, 2006).

1.7.2 Temperatura

La temperatura está relacionada con el crecimiento de los microorganismos, si la temperatura aumenta el crecimiento bacteriano también favoreciendo la degradación de la materia orgánica como se muestra en la Figura 1.6 y por tanto la producción de metano.

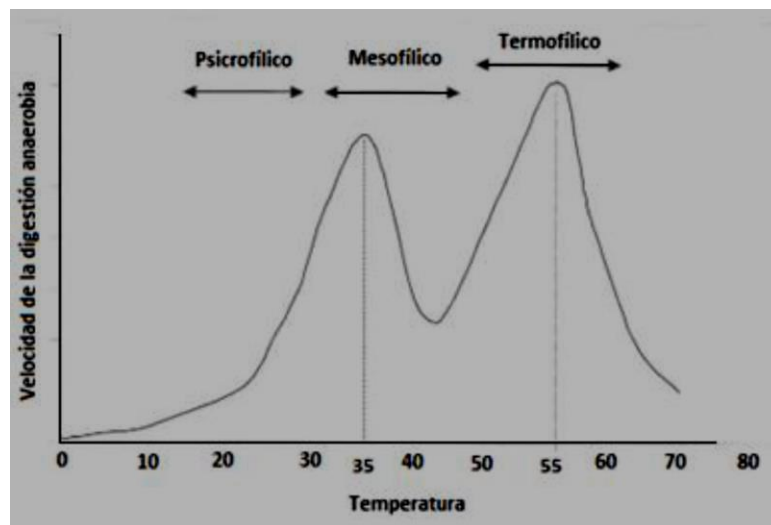


Figura 1.6 Velocidad de la digestión anaerobia vs Intervalos de temperatura (Adaptado de Mata-Alvarez, 2003).

Los intervalos típicos de temperatura para las bacterias en cada una de las categorías señaladas pueden observarse en la Tabla 1.6.

Tabla 1.6 Rangos de Temperatura para diversas bacterias (Metcalf & Eddy, 1985)

Tipo	Temperatura °C	
	Intervalo	Óptimo
Psicrófilas	-2-30	12 – 18
Mesófilas	20 – 45	25 – 40
Termófilas	45 – 75	55 – 65

1.7.3 Alcalinidad

La alcalinidad es una medida inespecífica de la capacidad reguladora del medio que puede ser proporcionada por un amplio rango de sustancias como: Bicarbonatos de sodio, calcio, magnesio y amonio. En el intervalo de pH de 6 a 8, el principal equilibrio químico que la controla es el CO₂-bicarbonato. Estudios previos han demostrado que valores de alcalinidad del bicarbonato por encima de 2500 mg/L asegura un buen control del pH y una adecuada estabilidad del reactor.

1.7.4 Carga volumétrica aplicada (Cva)

La carga orgánica es uno de los parámetros más útiles para describir las condiciones de alimentación (concentración y volumen), ya que si se pretende que el proceso sea continuo es importante determinar la cantidad de materia orgánica al alimentar en un determinado TRH, de lo contrario se excede la carga orgánica ocasionando que el proceso se desestabilice debido a que las bacterias acidogénicas produzcan ácidos rápidamente provocando una disminución del pH y las metanogénicas no podrían consumir éstos ácidos a la misma velocidad de producción, si el pH disminuye se inhiben las bacterias metanogénicas y se detiene el proceso de la digestión anaerobia. Un indicador de esto sería la baja producción de biogás en un pH ácido.

La carga orgánica se expresa típicamente como peso de materia orgánica expresada en concentración de Sólidos Volátiles o Demanda Química de Oxígeno (DQO) por unidad de volumen del reactor por día. Representa la medida exacta de alimento que un digestor necesita. (Chynoweth y Pullammanappallil, 1996; VanRollegham, 2003).

1.7.5 Macronutrientes y micronutrientes

Existen varias sustancias que son necesarias para el metabolismo de los microorganismos, de manera general se dividen en nutrientes y micronutrientes. Los nutrientes o macronutrientes son: carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, azufre y fósforo, en el caso de los micronutrientes u oligoelementos son elementos químicos requeridos para la vida de los organismos en muy pequeñas cantidades. Se trata de elementos esenciales y a veces también se les denomina elementos traza (Fe, Ni, Mg, Ca, Na, Ba, Tu, Mo, Se y Co).

El cobalto, fierro, níquel y sulfuro son micronutrientes considerados como indispensables, ya que las bacterias metanogénicas los utilizan para convertir el acetato a metano, Noyola y Tinajero (2005) reportan que el uso de micronutrientes tales como Fe, Co, Ni, y Mo favorecieron la actividad metabólica de las bacterias metanogénicas en la digestión anaerobia de lodo, los cuales aumentaron la producción en mililitros de metano; se requieren en concentraciones muy pequeñas, de lo contrario si su presencia es alta puede tener efectos inhibitorios (Mata-Alvarez, 2003). Los nutrientes considerados los más importantes son el nitrógeno y fosforo, estos nutrientes generalmente están disponibles para las bacterias anaerobias incluyendo las bacteria metanogénicas como nitrógeno amoniacal ($\text{NH}_4\text{-N}$) y como ortofosfato de fosforo ($\text{HPO}_4\text{-P}$) solo en forma soluble (Gerardi, 2003).

Las bacterias metanogénicas tienen requerimientos de micronutrientes diferentes a los de otras bacterias, la necesidad de varios micronutrientes especialmente cobalto, fierro, níquel y sulfuro es considerada una necesidad por el complejo de bacterias participantes en la digestión anaerobia. La inadecuada adición de micronutrientes también puede ocasionar deficiencia y toxicidad en el digestor anaerobio, por lo contrario la presencia adecuada de nutrientes y micronutrientes ayuda a minimizar las perturbaciones ocasionadas por la acumulación de ácidos grasos volátiles.

Alvarado-Lassman *et al.*, (2013) estudiaron la adición de nutrientes para mantener la estabilización de un reactor tipo LFI, observaron una recuperación rápida en el arranque, después retiraron la adición de los nutrientes y oligoelementos y en consecuencia los valores de pH y la remoción de DQO cayeron drásticamente, observaron que la ausencia de nutrientes y oligoelementos afecta principalmente a las bacterias metanogénicas con una disminución significativa en la producción de Biogás. El Fe y Co son generalmente considerados como micronutrientes que aumentan la conversión de ácido acético a metano, y también los metanógenos oxidantes hidrógeno requieren hierro para el crecimiento óptimo (Pandiyan *et al.*, 1999).

Para determinar si un agua residual necesita de la dosificación de nutrientes se llevan a cabo análisis de DQO, nitrógeno y fósforo, para balancear la relación DQO: P : N, que normalmente deben encontrarse cercana a 350:7:1 (Gerardi, 2003). Si no se cumple con la concentración adecuada se deberá agregar la cantidad faltante con algún compuesto químico que lo contenga.

1.8 Biodegradabilidad anaerobia e inhibición

La materia orgánica puede ser utilizada como sustrato en un ambiente de tipo anaerobio ya que la combinación de bacterias puede degradar las macromoléculas como celulosa, proteínas y grasas asimilables. Estos sustratos son hidrolizados por enzimas extracelulares y desdobladas a compuestos más simples para producir metano. Generalmente la determinación de la asimilación del sustrato por las bacterias es denominado biodegradabilidad del sustrato y el principal objetivo es determinar la actividad metanogénica específica de la DQO removida en condiciones favorables de la digestión anaerobia.

La producción de metano puede ser inhibida no solo por los parámetros ambientales (Temperatura y pH), sino por la presencia de un compuesto tóxico para los microorganismos y se refleja en una menor tasa de crecimiento de los mismos. No todos los microorganismos se ven afectados de la misma forma por los mismos compuestos; los inhibidores pueden ser especies que interactúan con los microorganismos, ocasionando que sean ineficientes para catalizar una reacción específica, la presencia del inhibidor puede causar que el microorganismo ya no participe en su ruta metabólica y ocasionara que toda la ruta deje de funcionar.

Los tres tipos más comunes de inhibición reversibles que ocurren en reacciones enzimáticas son: competitiva (el sustrato y el inhibidor suelen ser moléculas similares que compiten por el mismo sitio en la enzima), la inhibición no competitiva (el inhibidor desactiva el complejo enzima-sustrato, en ocasiones se adhiriéndose con las moléculas de sustrato y la enzima del complejo) y la inhibición no competitiva mixta (sucede cuando las enzimas contienen por lo menos dos tipos de sitios distintos (Fogler, 2008).

Debido a la composición del sustrato en las aguas residuales cítricas el potencial inhibidor puede ser el aceite esencial en su mayoría D-limoneno; se trata de un inhibidor no competitivo ya que se trata de un microorganismo capaz de competir por el sustrato o la enzima.

$$fS_x = \left(\frac{S_I}{S_I + S_x} \right) \quad 1.1$$

No solo el modelo no competitivo puede representar los efectos inhibitorios el modelo de levenspiel:

$$fS_x = \left(1 - \frac{S_I}{S_{I-M}} \right)^\beta \quad 1.2$$

Modelo de Luong

$$fSx = 1 - \left(\frac{S_I}{S_{I-M}} \right)^{\gamma} \quad 1.3$$

No solo inhibidores de tipo sustrato pueden detener el proceso de conversión en general la digestión anaerobia depende del valor de pH, una predicción del efecto inhibitorio de este parámetro puede ser estimado por el modelo esencial (Lübken *et al.*, 2007). usando la ecuación de monod extendida (Sung y Liu, 2003).

$$R' = R_m \left(1 - \frac{I}{I^*} \right)^n \left[\frac{S}{Sx + K_s \left(1 - \frac{I}{I^*} \right)^m} \right] \quad 1.4$$

1.9 Reactores híbridos

Comúnmente se utilizaba la combinación de un Upflow Anaerobic Sludge Blanket (por sus siglas en ingles UASB) y el Filtro Anaerobios de Flujo Ascendente (FAFA) como un reactor híbrido. De los FAFA se toma el principio de usar el material de soporte como un elemento separador de fases, los UASB ofrecen la ventaja de tener mayor volumen útil de reactor y eliminar la estructura (Kumar *et al.*, 2008), en la Figura 1.7 se muestran los reactores de tipo UASB y FAFA y en la Figura 1.8 se muestra la combinación de ambos reactores para tener una mejor eficiencia.

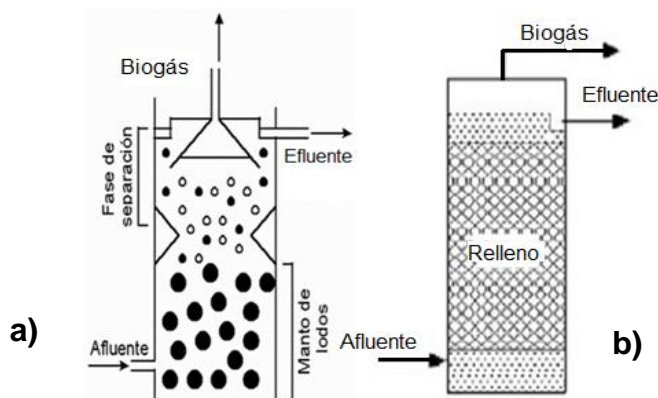


Figura 1.7 a) Reactor UASB b) FAFA

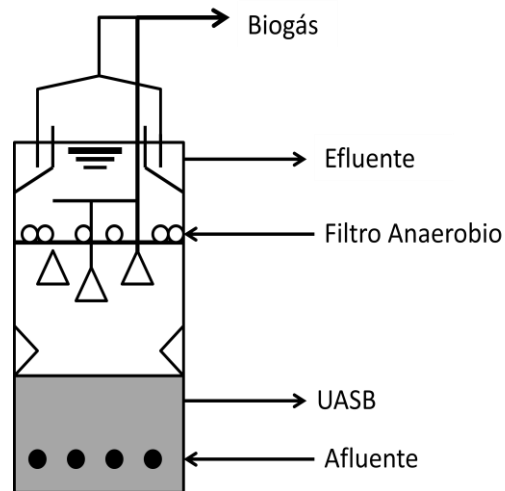


Figura 1.8 Reactor híbrido UASB/FAFA

Ramakrishnan y Surampalli (2012) compararon la eficiencia de remoción de un reactor UASB y RAH para eliminar compuestos fenólicos. Los resultados de este estudio revelaron que en el RAH la puesta en marcha y la granulación se pueden lograr de forma rápida. Redujeron el TRH (1.5 a 0.33 d) obteniendo como resultado una disminución de la eficiencia de eliminación de compuestos fenólicos a partir de 99 %-77 % en RAH y 95 %-68 % en reactores UASB respectivamente. Por otra parte, el RAH fue más resistente a la carga de choque del efluente que el reactor UASB.

En la actualidad, la tendencia en el diseño de reactores de lecho fijo y lecho fluidizado está dirigida al uso de procesos híbridos (Luna-Montalvo, 2010). Los biorreactores híbridos para el tratamiento de aguas residuales se caracterizan por un diseño que permite la combinación en un mismo equipo, la fracción de biomasa en suspensión y otra en forma de biopelículas, por lo que si se ajusta su diseño adecuadamente puede combinar las ventajas propias de los sistemas de biomasa en suspensión, robustez y fiabilidad, con las de los sistemas de biopelícula, alta capacidad de tratamiento de contaminantes.

Dichos sistemas son especialmente útiles para el tratamiento de aguas residuales a alta carga de contaminantes orgánicos y nitrogenados (Oyanedel *et al.*, 2003).

1.9.1 Reactor híbrido (FA/RLFI)

El reactor anaerobio híbrido está constituido en la parte superior por un reactor de tipo Filtro Anaerobio (FA) y en la parte inferior un reactor de lecho fluidizado inverso (RLFI se muestra en la Figura 1.10). Los reactores de tipo FA de flujo descendente Figura 1.9 permite trabajar con cargas más elevadas de sólidos en suspensión, ya que éstos pueden acumularse sobre la superficie del soporte donde las concentraciones de sustrato y el crecimiento biológico son mayores, eliminándose fácilmente mediante la recirculación del gas (Buendía-Ucendo, 2008).

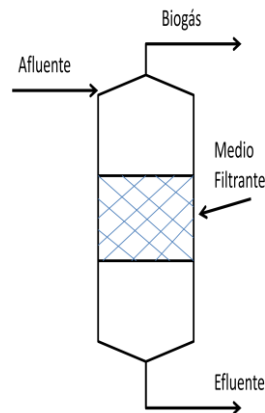


Figura 1.9 Filtro anaerobio de flujo descendente

Las principales finalidades del medio de soporte, son:

- Mejorar el contacto entre el sustrato y los sólidos biológicos contenidos en el reactor.
- Facilitar un flujo uniforme en el reactor.
- Permitir la acumulación de gran cantidad de biomasa.
- Actuar como una barrera física, evitando que los sólidos sean arrastrados por fuera del sistema de tratamiento.
- Actuar como un dispositivo para separar los sólidos de los gases.

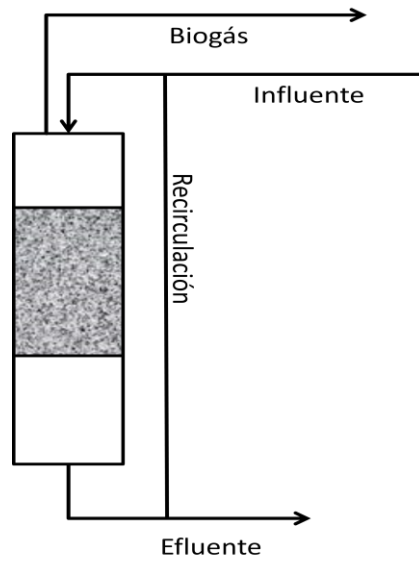


Figura 1.10 Reactor de lecho fluidizado inverso

Los reactores de lecho fluidizado inverso son reactores trifásicos gas-líquido-sólido, formados por un lecho de partículas de pequeño tamaño Figura 1.11, sobre las que se mantiene adherida la biomasa (Hidalgo y García-Encina, 2002).

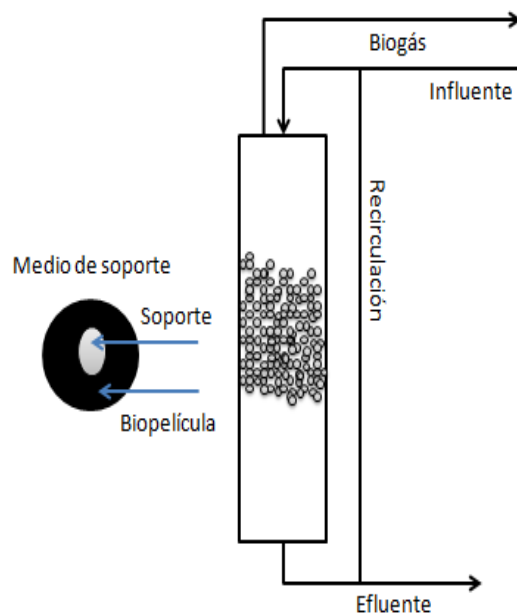


Figura 1.11 Vista interna de un RLF (soporte)

La biomasa crece formando una capa alrededor del soporte (biopelícula) como se observa en la Figura 1.12, con lo que al fluidizar el agua residual a tratar en este caso con el propio biogás generado por el sistema se eleva al máximo el contacto de los microorganismos con el sustrato, maximizando también el rendimiento de proceso (Moreno Rincón, 2003). Alvarado-Lassman *et al.*, (2013) evaluaron la formación de biopelículas en diferentes etapas de alimentación del RLFI, su formación fue estable durante todas las etapas con un crecimiento más rápido en las primeras etapas del experimento.

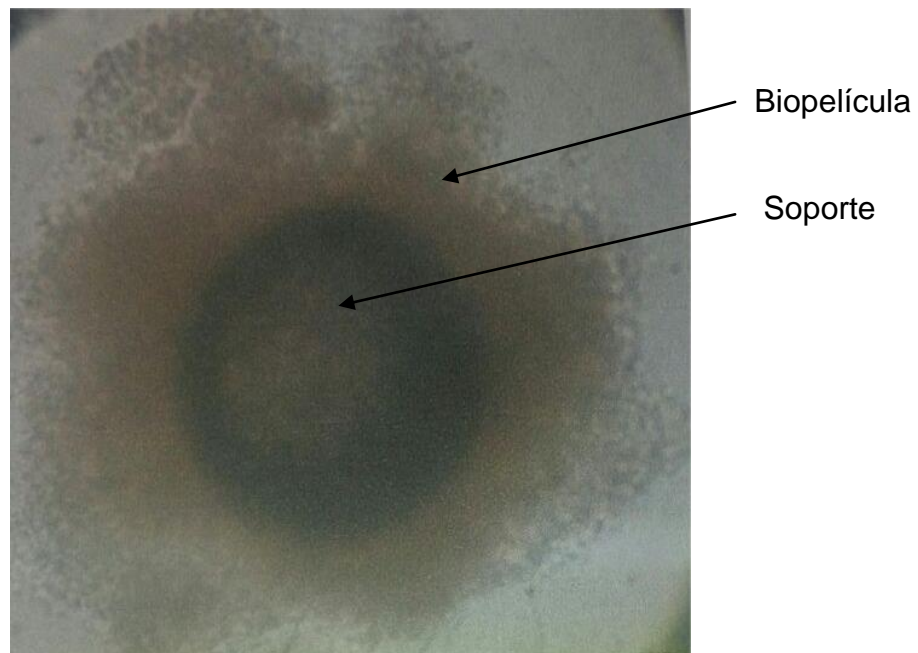


Figura 1.12 Vista microscópica del soporte con biomasa adherida (Aguilar-Montor, 2014)

La biopelícula ha cobrado gran importancia en el tratamiento de agua residual, debido a que la concentración de biomasa en ella puede llegar a ser diez veces mayor que la concentración en el cultivo líquido, ello reduce el volumen de los equipos al aumentar la tasa de eliminación por unidad de volumen. Además, la biopelícula ofrece la ventaja de que la cantidad de biomasa que es necesario remover a la salida del reactor es mucho menor que en un reactor de tanque agitado, es decir los reactores de lecho fluidizado remueve gran cantidad de materia orgánica.

Dolgen *et al.*, (2007) utilizaron un reactor híbrido (lecho fluidizado-lecho fijo) utilizando como sustrato materia orgánica, donde obtuvieron una remoción del 84% para 500 mgDQO/L. La combinación de ambos reactores en una sola etapa es una opción viable para el tratamiento de agua residual, ya que hace más eficiente la remoción de materia orgánica con la obtención de biogás rico en metano. La sección del filtro anaerobio permite la distribución adecuada del influente y esto causa una expansión homogénea del lecho teniendo mayor superficie de contacto entre la biopelícula y el sustrato (Ávila-Alarcón, 2008).

1.9.2 Tratamiento de aguas residuales con el Reactor Anaerobio Híbrido (RAH)

Ávila-Alarcón, (2008). Diseñó e implementó un reactor anaerobio híbrido que consta de dos secciones y se muestra en la Figura 1.13: 1) filtro anaerobio (formado por un tubo concéntrico de 20 cm. de altura, cuyo diámetro externo es de 4 pulgadas y un diámetro interno de 3 pulgadas y 2) la sección del lecho fluidizado (formado por un tubo de 80 cm de altura y un diámetro de 3.5 pulgadas) como se muestra en la Figura 1.13; para el tratamiento de una agua residual industrial.

Inició la alimentación con agua residual de la industria de la pulpa y papel manteniendo una Cva en 10 gDQO/L*d. Como nutrientes empleo Fosval-N[®] que es un compuesto orgánico utilizado industrialmente como nutriente de microorganismos. El pH lo mantuvo en 8.5 y los volúmenes de alimentación fueron variables debido a los cambios de concentración del agua residual a tratar. Concluyo que el reactor anaerobio híbrido es una opción viable para el tratamiento de agua residual en este caso de la industria papelera, ya que la eficiencia de remoción de materia orgánica se encuentra entre un 60 al 90%.

Luna-Montalvo, (2010). Continuo con la operación del reactor diseñado y montado por Ávila Alarcón, (2008), manteniendo una Cva de 13 gDQO/L*d. Para la desnitrificación del influente de la industria de la pulpa y papel donde obtuvo una remoción de materia orgánica 94.6% en promedio después de la etapa de adaptación. Concluye que no se alcanza la eliminación de NH_4 del agua residual necesaria para cumplir los LMP que marca la norma mexicana, sin embargo la remoción de materia orgánica superaba el 90% que contiene dicho influente.

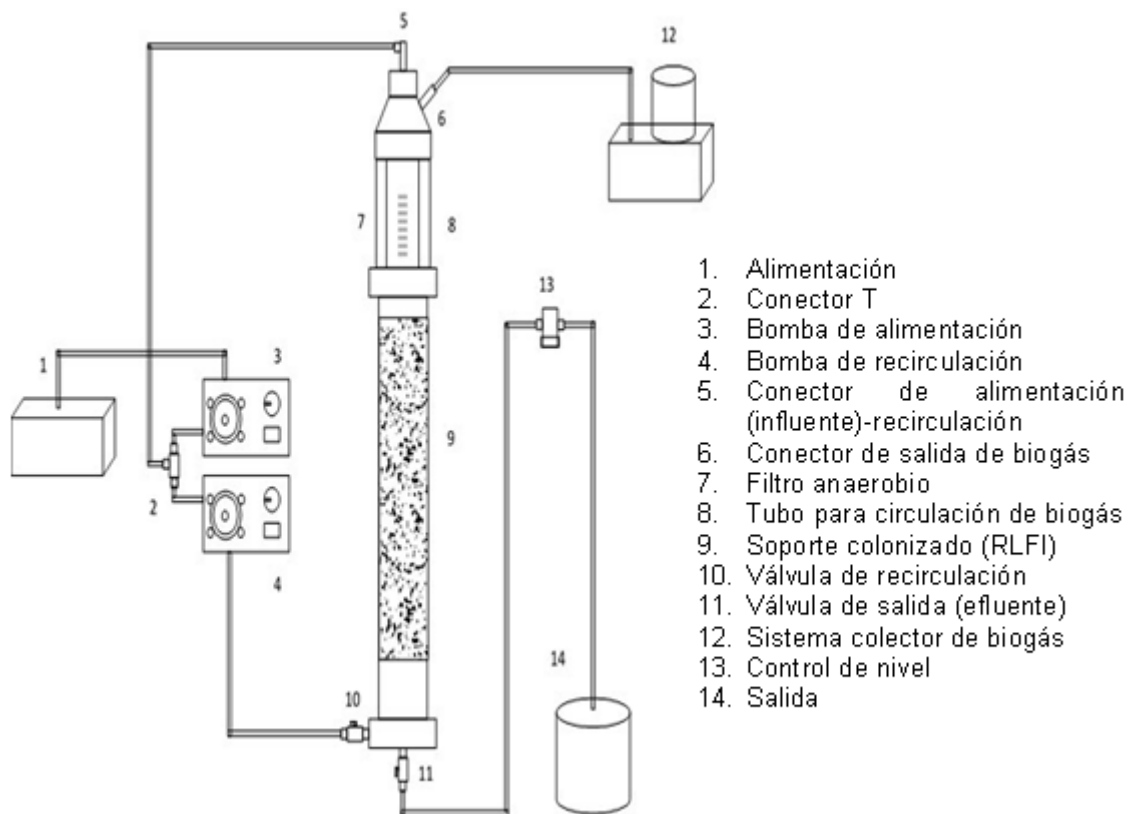


Figura 1.13 Reactor anaerobio híbrido

La industria citrícola produce diversidad de productos desde jugos, concentrados, néctares, purés, pastas, pulpas, aceite esencial y para obtener cada uno se requiere gran cantidad de agua para llevarlo a cabo.

Los efluentes que se generan de cada subproceso contienen ácidos, álcalis, materiales orgánicos y tóxicos como los aceites esenciales, debido a lo anterior la implementación de la digestión anaerobia sería idónea para tratar dicho efluentes con alta carga orgánica y así disminuir la contaminación y producir biogás implementando la tecnología de un reactor anaerobio híbrido más eficiente que un reactor convencional debido a sus dos componentes.

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

CAPÍTULO II MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo se describe la metodología así como las actividades planteadas para cumplir con los objetivos programados dividiéndola en 4 etapas, para la realización de este estudio se ha optado por la aplicación de la metodología de la Figura 2.1.

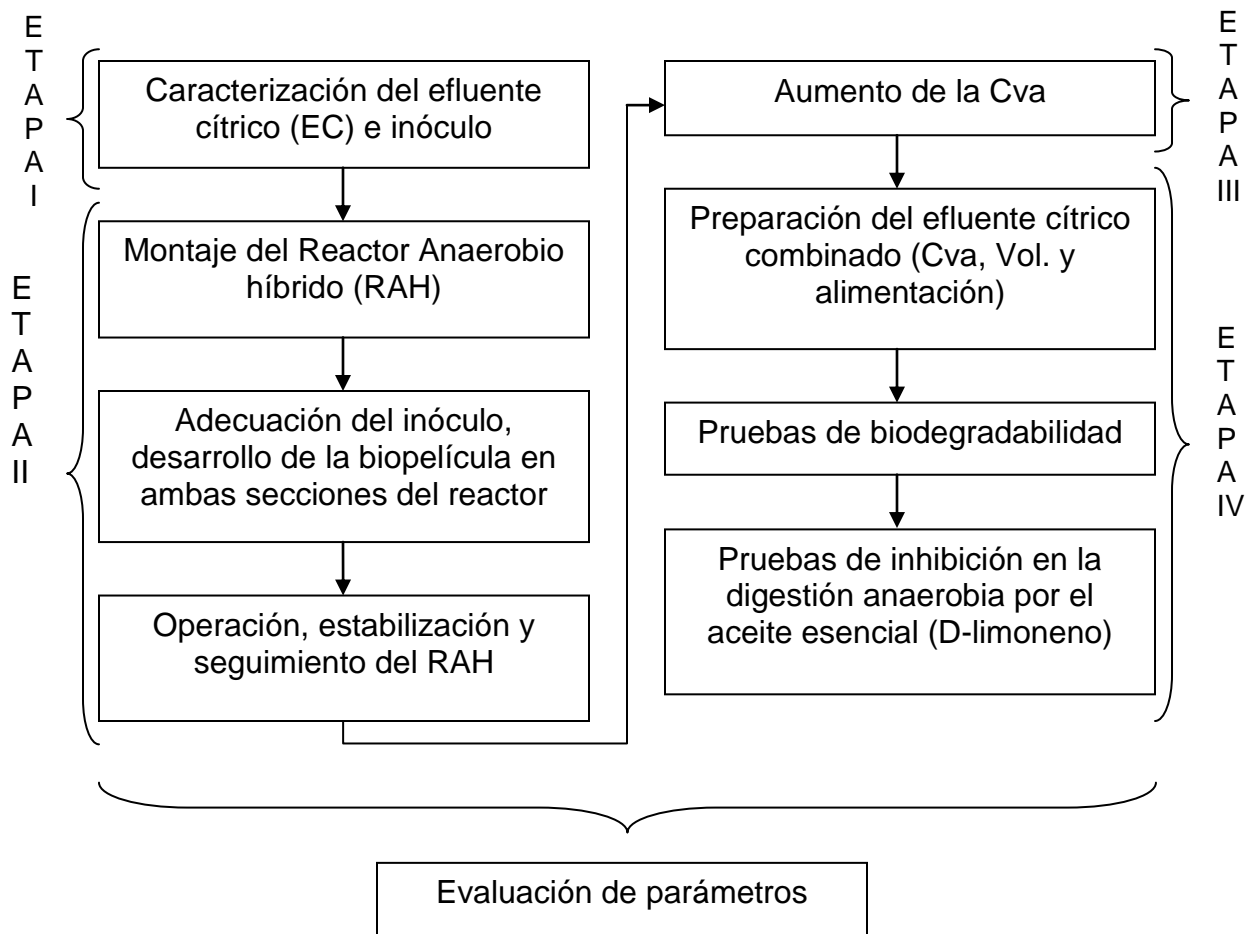


Figura 2.1 Esquema de la metodología que se utilizó en esta investigación.

2.1 Caracterización del efluente cítrico e inóculo (Etapa I)

En la primera etapa se realizó la caracterización inicial del agua residual de la industria citrícola e inóculo proveniente de un reactor de lecho fluidizado operado por Aguilar-Montor, (2014), el sustrato inicial de alimentación del RAH fue el efluente de un reactor de hidrólisis (RH) se le determinaron los parámetros de la Tabla 2.1; la determinación de grasas y aceites se determinó solo al efluente cítrico.

Tabla 2.1 Principales parámetros determinados

FÍSICOS	UNIDAD	MÉTODO
pH	-	Potenciómetro 4500-H ⁺ B Standard methods
Sólidos Totales (ST)	g/L	Gravimétrico
Sólidos Volátiles (SV)	g/L	Gravimétrico
Metano, dióxido de carbono	%	Cromatografía de gases
QUÍMICOS	UNIDAD	MÉTODO
DQO Total (DQO _T)	g/L	Micrométodo Colorimétrico 5220 D Standard methods
DQO Soluble (DQO _S)	g/L	
Grasas y aceites	mg/L	Soxhlet Extraction Method 5520 E

2.2 Montaje y operación del Reactor Anaerobio Híbrido RAH (Etapa II)

En esta etapa se describe el montaje, inoculación y operación que se llevó a cabo en esta investigación.

2.2.1 Montaje del Reactor Anaerobio Híbrido (RAH)

Se utilizó un Reactor Anaerobio Híbrido (RAH) constituido por dos secciones, en la parte superior un Filtro Anaerobio (FA) y en la parte inferior un Reactor de Lecho Fluidizado Inverso (RFLI) como se muestra en la Figura 2.2.

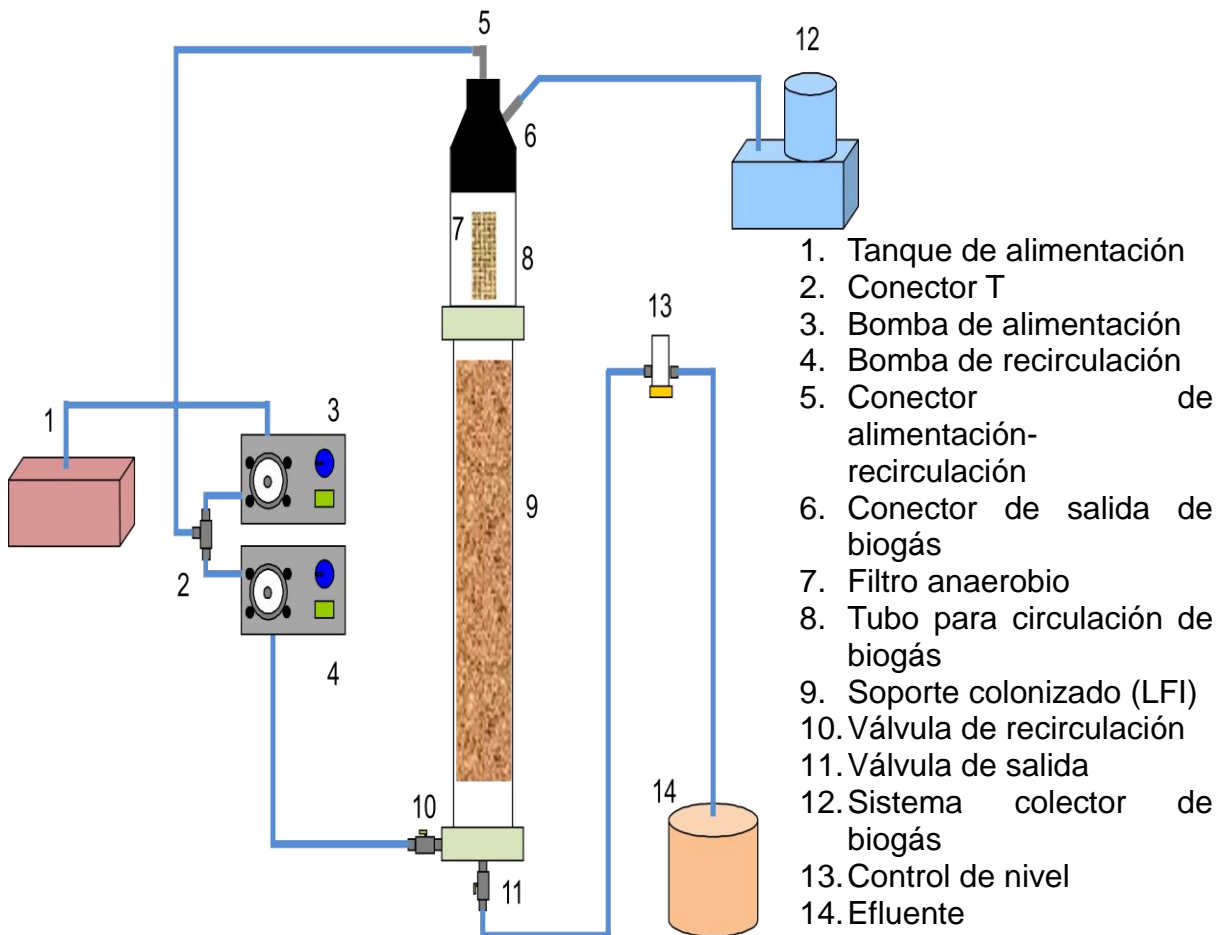


Figura 2.2 Principales componentes del RAH

El filtro anaerobio lo conformó un tubo de acrílico con longitud de 23 cm y diámetro nominal de 7.62 cm (3 in), el cual tiene en su interior un soporte y distribuidor de flujo, se utilizaron 330 anillos de plástico con longitud promedio de 2.76 cm recubiertos por esmalte acrílico para mejorar la adhesión de la biopelícula.

El reactor de lecho fluidizado inverso fue construido por un tubo de acrílico de 80 cm de longitud y diámetro nominal de 8.89 cm (3.5 in), se utilizó como medio de soporte una arena sílica llamada Extendsphere™ con un diámetro de 170 μm , un área de superficie específica de 20,000 m^2/m^3 y densidad de 0.69 kg/m^3 . El biogás producido en el reactor de lecho fluidizado inverso fluyó por un tubo de acrílico con longitud de 19.5 cm y diámetro nominal de 10.16 cm (4 in) que recubrió al filtro anaerobio para ser captado en un sistema de desplazamiento gas-líquido.

Los accesorios como válvulas, conectores, y mangueras fueron marca Parker. Durante el periodo de operación del reactor se instaló un sistema de control para el nivel del lecho fluidizado, debido a que éste tiende a desplazarse dependiendo de la presión generada en el interior del reactor, así mediante este sistema se alcanzó la estabilización del nivel del lecho fluidizado. Se emplearon dos bombas peristálticas Masterflex para la alimentación y recirculación del efluente respectivamente.

2.2.2 Inoculación del RAH

La inoculación tiene por objetivo desarrollar la biopelícula en ambas secciones del reactor (FA/RLFI) y lograr su estabilización. La inoculación se realizó tomando en consideración el volumen total de la sección del RLFI debido a que se debe inocular un 30% (soporte limpio + colonizado). Se utilizó soporte limpio (1200 mL de Extendsphere™) y se colocó en el RLFI con agua para retirar impurezas y observar la expansión máxima por medio de la velocidad, posteriormente se ingresó el soporte colonizado y se realizaron las pruebas de expansión con ambos soportes (limpio + colonizado). En la sección del Filtro Anaerobio (FA) se inoculó con tubos de polietileno (300) y se pueden ver en la Figura 2.3, se inició la inoculación desde cero con el influente durante el proceso de operación del reactor. Después de la inoculación se inició el monitoreo del desarrollo de la biopelícula por medio de un microscopio.



Figura 2.3 Lado izquierdo soporte colonizado y lado derecho tubos sin colonizar de polietileno

2.2.3 Operación del Reactor Anaerobio Híbrido (RAH)

El arranque se inició después de la inoculación, para observar la degradación de la materia orgánica, colonización y no existiera inhibición en el soporte por la saturación de sustrato. Se inició la alimentación con una Carga volumétrica aplicada (Cva) 5 gDQO/L*d con el sustrato proveniente de un reactor de hidrólisis. Kim *et al.*,(2011) mencionan que para la alimentación de un reactor se debe iniciar con cargas bajas y al igual que la velocidad de alimentación, ya que el soporte inicia la colonización y adaptación en los primeros días, Alvarado-Lassman *et al.*, (2008) recomiendan iniciar la alimentación con cargas menores a 10 gDQO/L*d para tener una mejor expansión del soporte, se utilizaron las mismas condiciones que Buffiére *et al.*, (2000), Alvarado-Lassman *et al.*, (2008), Kim *et al.*, (2011), Alvarado-Lassman *et al* (2013) en condiciones de pH = 6.6 a 7.7 y T = 35 °C \pm 2. En la operación y seguimiento se monitorearon los siguientes parámetros al influente y efluente: pH, DQO total, DQO soluble, SST, SSV, SV como biomasa y composición de biogás, los cuales se presentan en la Tabla 2.1.

2.3 Determinación de parámetros físicos y químicos

Durante el arranque, operación y seguimiento del reactor, así como las pruebas de biodegradabilidad e inhibición se realizó un monitoreo de los parámetros físicos y químicos en la alimentación y salida del reactor así como el análisis de la composición de biogás las cuales se muestran en la Tabla 2.1.

2.3.1 Medición de pH

La determinación del pH se realizó con un potenciómetro Orion Model 250A al influente, efluente e interior del reactor, así como a las muestras tomadas durante las pruebas de biodegradabilidad e inhibición.

2.3.2 Sólidos Suspendidos Totales y Sólidos Suspendidos Volátiles

Los Sólidos Suspendidos Totales (SST) y los Sólidos Suspendidos Volátiles (SSV) se determinaron por el método gravimétrico (APHA, 1995) se tomaron 5 mL de muestra y se colocaron en un crisol a peso constante, después se colocó en una estufa Riossa a 105 °C durante 24 h y posteriormente se calcinó en una mufla Barnstead/Themolyne a 550 °C por 2 h. Las muestras se tomaron a la entrada y salida del reactor, los crisoles se pesaron en una balanza digital Ohaus Adventurer. De manera similar a los SSV se determinó la cantidad de sólidos volátiles (SV) como biomasa a los medios de soporte del FA y RFLI.

2.3.3 Determinación Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La Demanda Química de Oxígeno (DQO) se determinó por el método colorimétrico (APHA, 1995) y utiliza al dicromato de potasio en medio ácido (H_2SO_4) como agente oxidante, en presencia de sulfato de plata y sulfato mercurico como catalizadores en la ebullición, se llevó a cabo en una placa digestora HACH a 150 °C durante 2 horas. Se determinó la DQO total y DQO soluble del agua a la entrada y salida del reactor para poder evaluar los porcentajes de remoción de materia orgánica asociada con la

colonización del soporte y estabilización del mismo. Para efectuar la DQO soluble, se centrifugaron 10 mL de muestra en una centrífuga HERMLE Z 383 a 3500 rpm durante 5 minutos, se tomó el sobrenadante para realizar la DQO soluble. Las muestras de DQO total y soluble se leyeron en un espectrofotómetro HACH a 620 nm.

2.3.4 Grasas y aceites

Se determinó la cantidad de grasas y aceites por el método APHA, (1995) en Extracción Soxhlet, se acidificó la muestra para evitar la formación de emulsiones y extraer y conservar las grasas y aceites hasta un pH<2, las grasas y aceites son separadas por filtración con una suspensión de tierra de diatomáceas, el filtrado es extraído con un solvente (Hexano normal) con ayuda del extractor Soxhlet, evaporado el solvente se procedió a cuantificar gravimétricamente el material con la siguiente fórmula. La extracción se determinó en la caracterización inicial.

$$\frac{\text{mg}}{\text{L}} = \frac{M_2 - M_1 * 10^6}{V} \quad (2.1)$$

V=Volumen de la muestra

M₁=peso del matraz constante

M₂=peso del matraz al final de la extracción

2.4 Aumento de Carga volumétrica aplicada (Cva) (Etapa III)

Para calcular la Cva se utilizó la ecuación 2.13 en base al volumen de alimentación DQO. En el arranque y monitoreo del RAH se inició con una Cva de 5 aumentando gradualmente a 10 con el efluente del reactor de hidrólisis, estabilizado el reactor con la carga de 10 gDQO/L*d, posteriormente se inició la alimentación con el ECC.

$$Cva = \frac{DQO * V_{\text{alimentación}}}{V_{\text{util}}} \quad 2.13$$

2.5 Preparación del Efluente cítrico combinado y pruebas de biodegradabilidad e inhibición (Etapa IV)

En esta etapa se inició con la preparación del ECC para alimentar el RAH para adaptar las bacterias y poder iniciar con las pruebas de biodegradabilidad e inhibición en la digestión anaerobia.

2.5.1 Preparación del Efluente Cítrico Combinado (ECC)

Basándonos en el proceso convencional de una industria cítrica y tomando como base la caracterización del EC se decidió que el mejor método a adoptar para la realización del Efluente Cítrico Combinado (ECC) en esta investigación sería el que se muestra en la Figura 2.4, este efluente fue utilizado para las pruebas de biodegradabilidad y alimentación de RAH.

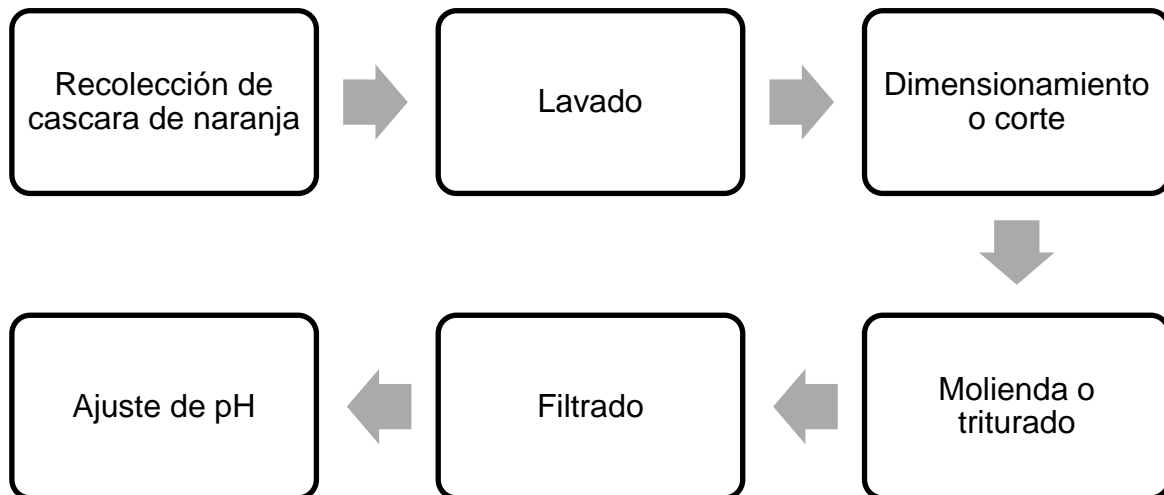


Figura 2.4 Metodología para la preparación del ECC.

La recolección fue de cáscara de naranja en expendios de jugos, se procedió a lavarlas por la existencia de algún tipo de residuo que no corresponda a las características de la naranja para proceder con la molienda reduciendo el tamaño de la cáscara aproximadamente 4 cm² para facilitarla, por cada 4 o 5 naranjas se utilizaban 1 L de agua, el siguiente paso consistía en la filtración con una maya de poro medio y una coladera para eliminar los sólidos remanentes de la molienda y poder separar el ECC y finalmente se ajustó el pH debido a que es muy ácido. Al ECC se caracterizó con los mismos parámetros de la Tabla 2.2, que al efluente de la industria citrícola para utilizarlo como el influente para alimentar el RAH.

Tabla 2.2 Parámetros evaluados en el efluente cítrico y soporte colonizado

FÍSICOS	UNIDAD	MÉTODO	EC	Soporte colonizado
pH	-	Potenciómetro 4500-H ⁺ B Standard methods	*	
Sólidos Totales (ST)	g/L	Gravimétrico	*	*
Sólidos Volátiles (SV)	g/L	Gravimétrico	*	*
QUÍMICOS	UNIDAD	MÉTODO		
DQO Total (DQO _T)	g/L	Micrométodo Colorimétrico 5220 D Standard methods	*	
DQO Soluble (DQO _S)	g/L		*	
Grasas y aceites	mg/L	Soxhlet Extraction Method 5520 E	*	
Nitrógeno Total Kjendahl	mg/L	Nitrógeno Total Kjendahl (McKenze y Wallace 1954)	*	
Fósforo Total	mg/L	Determinación de fósforo total en aguas residuales NMX-AA-029-SCFI- 2001	*	

2.5.2 Pruebas de biodegradabilidad e inhibición

La técnica para medir la biodegradabilidad es una adaptación de las técnicas propuestas por Shelton y Tiedje (1984); Battersby y Wilson (1988); Young (1991) y la norma ISO 11734, (1995) (prueba de biodegradabilidad por lote). Esta técnica permite evaluar diferentes variables en un período relativamente corto (días). El método se basa en medir a lo largo del tiempo la producción de metano generado dentro de unas botellas (batch) que contienen medio mineral, lodo metanogénico activo y la muestra problema.

Para llevar a cabo la prueba se tomó soporte del RAH, se caracterizó el efluente cítrico y el soporte colonizado del RAH con los parámetros que se muestran en la Tabla 2.2. Para llevar a cabo las pruebas de biodegradabilidad se utilizó la ecuación 2.2, la cual describe la relación DQO/Biomasa con relaciones de 0.5, 1y 1.5 para evaluar el tiempo de degradación de los compuestos y conversión de DQO a biomasa en un volumen de 100 mL, monitoreando en un periodo de 1h, 2, 4, 8, 24 h la remoción de DQO y la producción de biogás como desplazamiento de agua en volumen.

$$\chi = \frac{DQO}{Biomasa\ SSV} = \frac{DQO_0 * V}{SSV * V} \quad (2.2)$$

χ = Relación DQO/Biomasa

S_0 = DQO = la Demanda Química de Oxígeno del sustrato (Efluente)

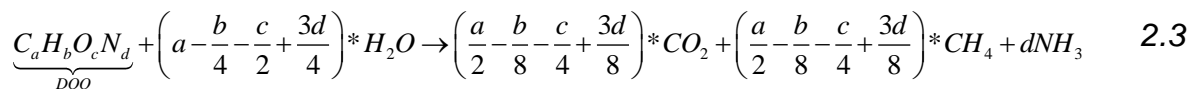
X_0 = Biomasa SSV = la cantidad de biomasa adherida al soporte

V = volumen

Donde la DQO es el sustrato o la fuente de carbono para las bacterias, la cual no solo está dedicada a la producción de biomasa. La cantidad de soporte de la sección del reactor de lecho fluidizado se utilizó como biomasa y se midió como SSV. Estas pruebas tienen el objetivo de determinar la cantidad o el límite de degradación del efluente por la comunidad bacteriana adherida al soporte y así establecer la mejor

Cva de alimentación al RAH y obtener porcentajes de remoción superiores a otros procesos convencionales.

Se evaluó la inhibición en la digestión anaerobia por el D-limoneno por medio de los matraces montados para las pruebas de biodegradabilidad, alimentando con el EC con un volumen de D-Limoneno conocido en diferentes concentraciones el 0.1, 0.5, 1 mg/L para comparar y evaluar la producción de metano con el sustrato e inhibidor. El proceso de producción de metano puede describirse de acuerdo a la reacción (2.3), en modelos no-dinámicos para sustrato productos (Boyle, 1977; Symons y Bushell 1933).



Para la cinética de biodegradabilidad e inhibición y el efecto de sustrato se utilizó la ecuación de tipo monod y se representa como la velocidad de consumo. Se propone la siguiente expresión para la cinética y tomando como base el trabajo de Soto-Sánchez (2002).

$$r_{DQO} = \left[\frac{k_{DQO} * S_{DQO}}{K_{S-DQO} + S_{DQO}} \right] * f_1(S_{DQOx}) \quad 2.4$$

Se consideró la DQO de forma genérica o los principales compuestos presentes y la función considera la inhibición por el sustrato o compuesto inhibitorio. Diversos modelos matemáticos pueden representar los efectos inhibitorios (Mulchandani y Luong, 1989) basándonos en Soto-Sánchez (2002), se utilizaron los siguientes modelos matemáticos:

Modelo de levenspiel:

$$f_i(S_{DQOx}) = \left(1 - \frac{S_{DQOx}}{S_{DQO-M}}\right)^{\beta_i} \quad 2.5$$

Modelo de inhibición no competitiva

$$f_i(S_{DQOx}) = \left(1 - \frac{S_{I-DQOx}}{S_{I-DQOx} + S_{DQOx}}\right) \quad 2.6$$

Modelo de Luong

$$f_i(S_{DQOx}) = 1 - \left(\frac{S_{DQOx}}{S_{DQO-M}}\right)^{\gamma_i} \quad 2.7$$

Estos modelos describen la inhibición por la concentración de sustrato, la inhibición puede ser predicha por el modelo multiplicativo de monod o el modelo no competitivo ya que se representa la velocidad inhibida.

$$r_{DQOx-obs} = r_{DQOx} * \left(\frac{K_{I-DQO}}{K_{I-DQO} + S_{DQOx}}\right) \quad 2.8$$

Como la mayoría de los efluentes cítricos son descargados con pH muy ácido y esto puede causar inhibición en la DA, para evaluar esta inhibición se utilizó el siguiente modelo:

Modelo de Michaelis

$$R' = R_0 \frac{1 + 2 \cdot 10^{0.5} (pki - pkh)}{1 + 10^{(pH - pkh)} + 10^{(pki - pkh)}} \quad 2.9$$

Para poder evaluar la inhibición y comparar con los modelos de inhibición se define la función ecuación (2.12) acomodando la velocidad de consumo (2.4) y considerando las cinéticas en modo batch para la ecuación del balance de masa (2.11).

$$\frac{dS_{DQOx}}{dt} = r_{DQOx} * V \quad 2.11$$

$$\chi = \frac{DQO}{Biomasa SSV} = \frac{DQO_0 * V}{SSV * V} \quad 2.12$$

Se realizó una cinética agregando concentraciones de D-limoneno en determinado tiempo y se evalúa la inhibición a partir de la disminución de metano. Para obtener los valores de las constantes se utilizó el método de Runge Kutta de cuarto orden y posteriormente se realizó una regresión no lineal.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN



CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización del efluente cítrico e inóculo (Etapa I)

El efluente cítrico fue obtenido de Citrofrut S. A de C. V. tomado de la planta de tratamiento de aguas residuales como se puede observar en la Figura 3.1, la descarga de agua, la presencia de aceite esencial y el muestreo. Las muestras tomadas de Citrofrut S. A. de C. V. se caracterizaron de acuerdo a los parámetros que se mostraron en el capítulo 2 y el efluente de alimentación del RAH fue tomado del reactor de hidrólisis ubicado en planta piloto del Instituto Tecnológico de Orizaba. La Tabla 3.1 proporciona una visión general de los resultados obtenidos de la caracterización de los efluente, se puede observar que ambos efluentes son de alta carga orgánica, sin embargo, el efluente cítrico posee mayores concentraciones de DQO y sólidos suspendidos en sus dos formas respectivamente, puede atribuirse la elevada carga orgánica a los componentes que pueden presentarse como: Carbohidratos, Proteína, Pectina, Glucosa, Fructosa, Sacarosa (Groppelli, 2008; Cerón-Salazar *et al.*, 2011).

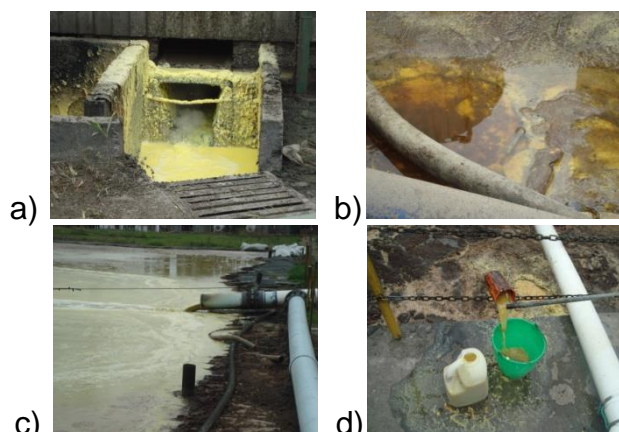


Figura 3.1 a) Descarga de agua residual cítrica, b) Agua residual con aceite esencial, c) Agua residual cítrica en su PTARA, d) Muestreo del agua residual

Por el carácter y naturaleza del proceso el pH de los cítricos es más ácido; debido a compuestos como el Ácido Cítrico, Oxálico, Ascórbico, Succínico y Acético que están presentes en la naranja (Viuda-Martos *et al.*, 2011) que el proveniente de frutas y verduras que tiende a la neutralidad.

Tabla 3.1 Caracterización de efluentes

Parámetro	Origen	
	Efluente de frutas y verduras	Efluente cítrico
DQO total (mg/L)	28,584.50	38,780.00
DQO soluble (mg/L)	24,256.25	35,420.00
SST (mg/L)	18,976.00	21,662.00
SSV (mg/L)	14,416.00	18,084.00
pH	6.88	3.76

La caracterización del inóculo se realizó por medio de los SV, el volumen del inóculo fue de 300 mL y se obtuvo un valor de 13.98 gSV/L como biomasa inicial para la colonización del nuevo soporte. En la Figura 3.2 se puede observar el soporte colonizado proveniente del RLFI.

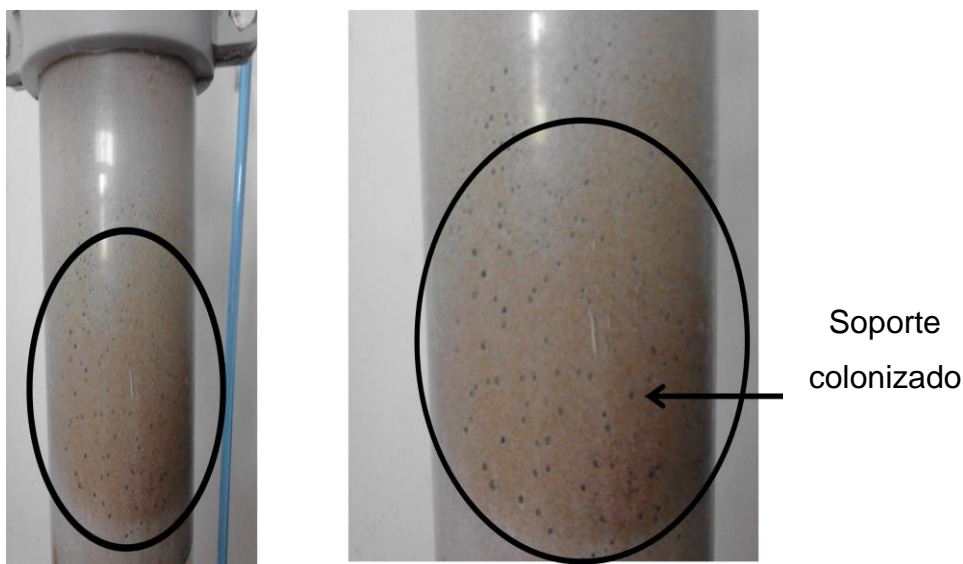


Figura 3.2 Soporte colonizado proveniente de un reactor de LFI alimentado con sustrato estandarizado.

3.2 Montaje del RAH (Etapa II)

Se montó el reactor anaerobio híbrido con cada sección como se muestra en la Figura 3.3. En la parte superior el FA y en inferior el RLFI como se destaca en la Figura 3.4 y cada parte que lo conforma como: válvulas, mangueras, el nivel la bombas de alimentación y recirculación.



Figura 3.3 Montaje del Reactor Anaerobio Híbrido (RAH)

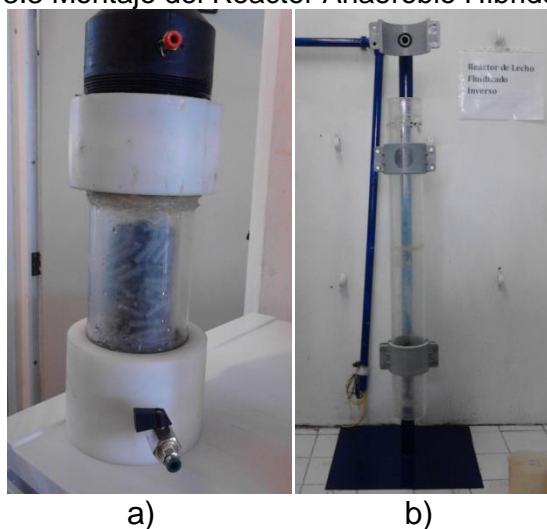


Figura 3.4 a) FA con los tubos de polietileno y accesorios b) Sección de lecho fluidizado inverso

3.2.1 Inoculación del RAH

Antes de realizar la colonización se utilizó soporte limpio para realizar pruebas de expansión, esto con el fin de evitar el desprendimiento de la biopelícula del soporte colonizado. La Tabla 3.2 muestra la expansión con la velocidad de alimentación de acuerdo a la expansión con estas pruebas se tomó como base para iniciar la alimentación del RAH, debido a que si se aumentaba más la velocidad la expansión podría alcanzar la salida de recirculación y se perdería soporte al igual que la biomasa adherida, por consiguiente, se inició la alimentación con una velocidad de 2 mL/min en la alimentación y en la recirculación 3 mL/min, debido a la densidad del soporte facilita la expansión y de acuerdo con Alvarado-Lassman *et al.*, (2008) puede ser una ventaja ya que requiere menor gasto energético al fluidizar el soporte y de acuerdo con Escudíe *et al.*, (2011) las bajas velocidades de fluidización en el arranque o inoculación permite una acumulación más rápida de biomasa. Posteriormente se utilizó el soporte colonizado con 13.98 gSV/L en un volumen de 300 mL como biomasa con el objetivo de disminuir el tiempo de estabilización (Alvarado-Lassman *et al.*, 2010).

Tabla 3.2 Velocidad de alimentación y % de expansión con el soporte sin colonizar

Alimentación		Recirculación	
Velocidad mL/min	% de Expansión	Velocidad mL/min	% de Expansión
2	32	3	36
3	46	5	51
6	54	7	58

Se inició la alimentación con una Cva de 5 gDQO/L*d con el efluente de un reactor de hidrólisis, a los 30 días de operación del RAH se evaluó mediante la determinación de SV el crecimiento de biomasa, se puede observar en la Figura 3.5 la biomasa adherida durante la inoculación, arranque y estabilización, se monitoreo la biomasa adherida al soporte y se muestra en la Tabla 3.3.

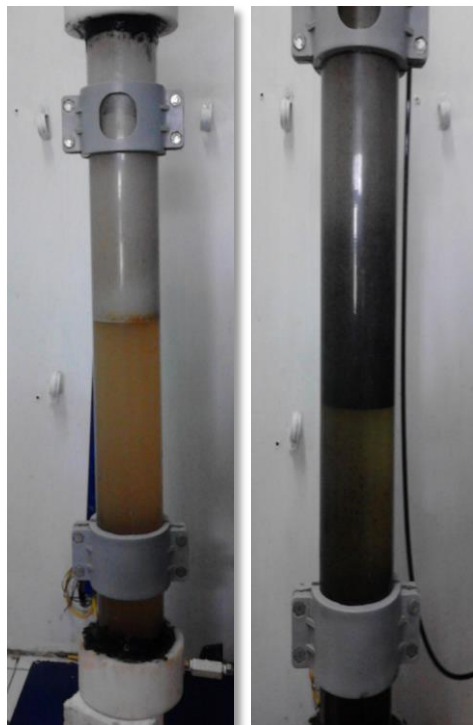
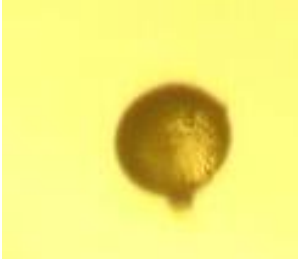







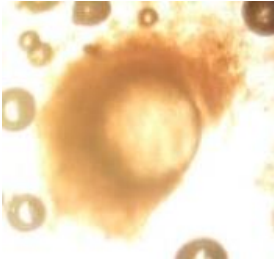





Figura 3.5 Colonización en el RLF1, del lado izquierdo soporte al inicio del arranque en el lado derecho soporte colonizado al día 30.

La Figura 3.5 compara visualmente la rápida colonización en los primeros 30 días de operación, esto puede indicar que la estrategia utilizada al inocular y arrancar el reactor fue la adecuada (Cva, Efluente, pH y soporte colonizado) ya que Sowmeyan y Swaminathan, (2008); Alvarado-Lassman *et al.*, (2013) y Aguilar-Montor (2014) controlaron estos parámetros para el arranque de un reactor obteniendo buenos resultados en la remoción de DQO y producción de metano.

Tabla 3.3 Monitoreo de soporte colonizado

Día de operación	Soporte	Reactor	Biomasa en el Extendsphere gSV
0			4.6
15			13.1
30			23.9

40			37.8
70			46.5
150			49.5

La cantidad de biomasa en los días monitoreados fue aumentando gradualmente, de acuerdo con Aguilar-Montor, (2014) esto puede indicar que el reactor puede soportar mayor carga orgánica y mayor capacidad de remoción como Luna-Montalvo, (2010) que reportó remociones superiores al 90 % utilizado este reactor con Cva de 10 gDQO/L*d, sin embargo, el aumento de la carga orgánica y velocidad de alimentación pueden afectar la biopelícula desprendiéndola por erosión o abrasión.




En el Filtro Anaerobio (FA) se colocaron 300 tubos de polietileno completamente limpio y sin colonizar. Solo se muestreo a los 30 días debido a que no se contaba con polietileno colonizado para muestrear; se sometieron los tubos de polietileno a zonificación por 10 min para el desprendimiento de la biomasa obteniendo un valor de 28.545 gSV en los tubos de polietileno el crecimiento de biomasa fue considerable.

La Figura 3.6 muestra la comparación del soporte sin colonizar y colonizado a los 30 días de operación visualmente esto demuestra que el material de soporte en el FA puede ser colonizado por la flora bacteriana fácilmente como se muestra en la Tabla 3.4 el valor de biomasa.



Figura 3.6 Soporte de polietileno del FA sin colonizar lado izquierdo y colonizado lado derecho

Tabla 3.4 Monitoreo de la biomasa adherida al tubo de polietileno.

Día	Biomasa observada	Biomasa gsv
0		0
30		28.545
40		35.376

Es de vital importancia el desarrollo de la biopelícula en ambas secciones ya que una biopelícula grande permite llevar a cabo de forma eficiente la combinación del metabolismo y dar una mejor eficiencia al reactor a diferencia de una biopelícula delgada, activa y estable que permite un intercambio de nutrientes (Byenal y lewandowsky, 2000). En los últimos años ha tomado gran importancia el desarrollo de esta biopelícula para producir biomasa y producir bioenergéticas o como biomasa por los nutrientes presentes (Alauddin *et al.*, 2010).

La cantidad de biomasa que se desarrolle en ambos soportes es muy importante ya que puede disminuir el TRH y por consiguiente disminuir el arranque del reactor, para ello la concentración del inoculo es muy importante, de acuerdo con Sowmeyan y Swaminathan, (2008) la cantidad de inóculo es importante para disminuir el tiempo de adaptación, ellos inocularon con 55 % de una perlita de densidad específica 295 kg/m³ con área específica 7.010 m²/g. observando que el desarrollo de la biopelícula mejora la eficiencia de degradación de la DQO reportando valores de remoción del 38 % en el día 30 con cantidad de biomasa 0.35 gSV/gsólido, la eficiencia del soporte utilizado en el RAH fue mejor ya que la biomasa obtenida fue mayor 0.671 gSV/gsoporte se puede atribuir a las propiedades del soporte utilizado en LFI como la superficie de 20000 m²/m³ y densidad entre 0.66 y 0.8 kg/m³ que facilitan la adhesión de la biomasa en ella, esto lo comprobó Saucedo-Terán *et al.*, (2008) al realizar el análisis de soporte para la adhesión de biomasa concluyeron que bajas densidades de soporte facilita la expansión y bajas velocidades de fluidización.

3.2.2 Operación del Reactor Anaerobio Híbrido (RAH)

La sección del reactor de LFI fue inoculado con 13.98 gSV/L y la sección del FA con 300 tubos de polietileno las condiciones de operación se muestran en la Tabla 3.5, la cual proporciona las estrategias de operación del RAH.

Tabla 3.5 Condiciones de operación del RAH

Sustrato	Efluente del reactor de hidrólisis
Temperatura	35 °C
pH	6.98
Cva	5 gDQO/L*d
TRH	24 h
Velocidad de alimentación	2 mL/min

Se utilizó el sustrato del reactor de hidrólisis debido a que provenía de frutas y verduras en su mayoría ácidas para adecuar la flora bacteriana y acondicionar el reactor, para proceder la alimentación con el ECC; ya que este efluente contiene frutas y verduras en su mayoría cítricos como limón, piña, mango y tomates estos frutos tienen la concentración de sólidos totales altos y baja concentración de sólidos volátiles, es decir, los compuestos presentes facilitan la producción de metano por las macromoléculas para llevar a cabo la hidrólisis de forma adecuada (Ward *et al.*, 2008). Para el monitoreo del reactor se utilizaron los parámetros que se presentaron en el capítulo 2; de acuerdo con Boe *et al.*, (2010) el monitoreo y control pueden ser las principales estrategias para la estabilización del proceso y por tanto la eficiente conversión del sustrato en la digestión anaerobia.

3.3 Evaluación de parámetros

La evaluación de los parámetros físicos y químicos se determinó durante 156 días y se dividieron en 5 etapas, en este apartado sólo se discuten dos etapas las cuales constaba del arranque (ETAPA 1) y estabilización (ETAPA 2).

3.3.1 Monitoreo de pH

El pH de alimentación del reactor osciló entre 6.5 - 7.8 unidades, este parámetro no se ajustó con ningún tipo de solución amortiguadora, se alimentó tal cual proviene del reactor de hidrólisis.

En el interior del reactor, el pH presentó valores entre 6.73 y 8.01, mientras que a la salida tuvo valores de entre 7.2 y 8.4, esto demuestra que la biopelícula tiene la capacidad de amortiguar el pH esto se aprecia en la Figura 3.7. La mayoría de las bacterias desarrollan un buen metabolismo a pH de 6.8 a 7.2. Un nivel bajo de pH puede causar inhibición bacteriana asociada con ácidos grasos volátiles.

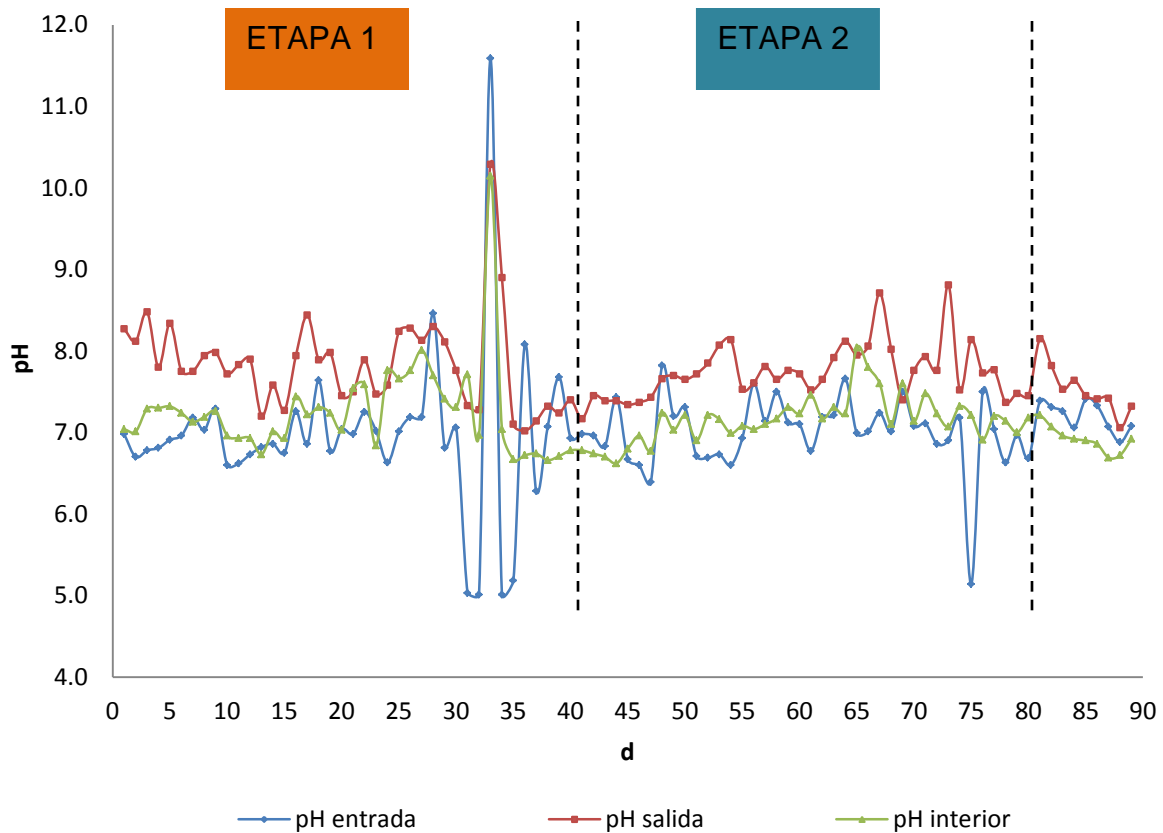


Figura 3.7 Gráfica del monitoreo del pH en dos etapas

Durante este periodo de arranque y estabilización el pH se mantuvo en un rango 6.9 - 7.8 en el interior del reactor de acuerdo con Jobling *et al.*, (2014) las bacterias al trabajar en pH superiores a 8 tienden a producir AGV's de mayor concentración, ellos observaron que al someter a valores de pH máximo se produce gran cantidad de AGV's a diferencia de trabajar con pH del rango de la metanogénesis para degradar la materia orgánica fácilmente.

3.3.2 Sólidos suspendidos totales y sólidos suspendidos volátiles

Los reactores anaerobios se caracterizan por ser dispositivos que presentan bajas eficiencias de remoción de SST y SSV.

En este estudio se observó que el RAH en los primeros 7 días de operación no presentó eficiencia de remoción en estas dos formas de sólidos, al comparar la cantidad de sólidos en la entrada y salida del reactor fue notoria la eliminación de estos a partir del día 7 con una cantidad aproximada de 2 g/L a 7 g/L en la entrada del efluente y en la salida en un rango de 1 g/L a 3 g/L de SST como se muestra en la Figura 3.8, el alto contenido de SST puede provocar que la biopelícula sufra perturbaciones y deficiencias en su funcionamiento ya que los sólidos pueden ocasionar el desprendimiento de la biopelícula (Gerardi, 2003).

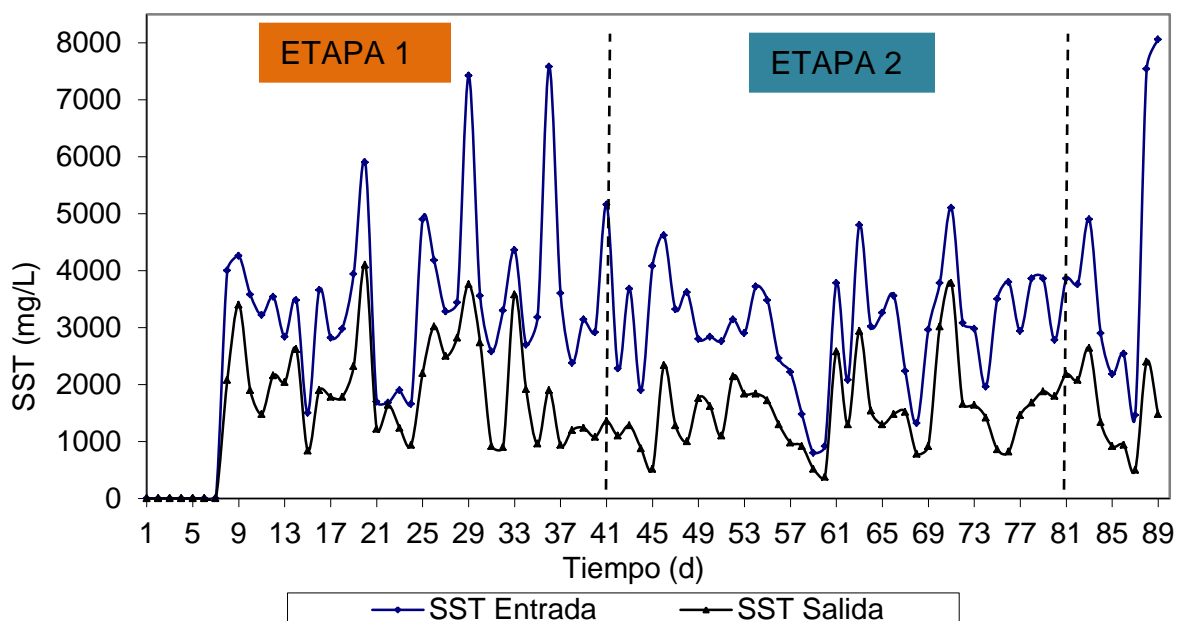


Figura 3.8 Cantidad de SST en la entrada y salida del RAH durante las 2 etapas

La cantidad de SSV es menor en comparación con los SST por ser la materia inorgánica compuesta por minerales, se obtuvieron 2 g/L a 5 g/L en la entrada del reactor y en la salida 1 g/L a 2 g/L, fue notoria la eliminación de los compuestos inorgánicos que el efluente presenta por el FA como se muestra en la Figura 3.9, la concentración de SSV disminuye debido a la estabilización y desarrollo de la biopelícula en el soporte.

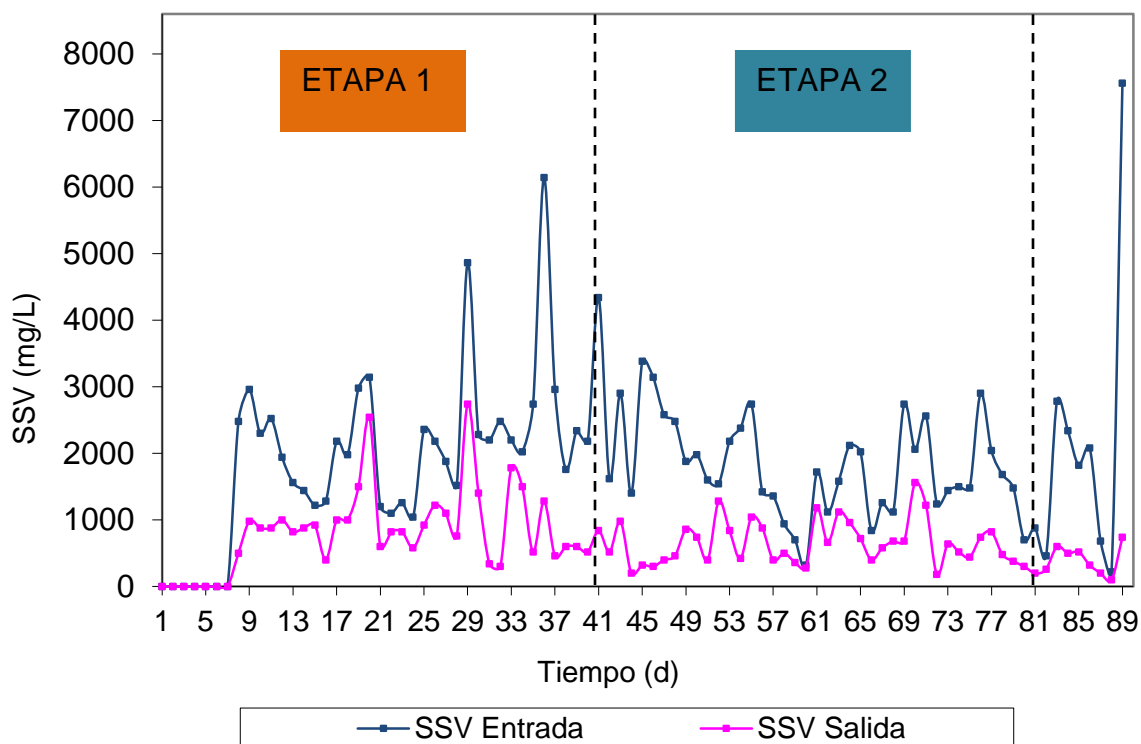


Figura 3.9 Comparación de SSV en la entrada y salida del RAH

La remoción que presentó el RAH en los primeros días de operación en cuanto a SST y SSV es nula sin embargo a los 7 días inició con la retención de sólidos orgánicos e inorgánicos que el fluente del reactor de hidrólisis tuvo, del día 8 al 20 hubo un incremento notable de remoción con valores entre 20 y 50% de remoción para SST y entre 20 y 70% para SSV, se puede observar una diferencia significativa entre ambas curvas como se aprecia en la Figura 3.10. Del día 21 al 60 la remoción de ambos parámetros se mantuvo en un rango de 40 - 80%, se observa que los porcentajes de remoción de SST y SSV mejoraron alcanzando valores entre 80 y superiores al 90% reduciendo la diferencia entre ambas curvas, esto demuestra que el filtro anaerobio tiene la capacidad de retener sólidos.

Generalmente los SSV y los SST no dan ninguna información del estado del proceso biológico, en los SSV está la concentración total de la materia orgánica seca y no todo esto puede ser tratado por la digestión anaerobia ya que puede contener materia no biodegradable como minerales que no son asimilables por las bacterias metanogénicas.

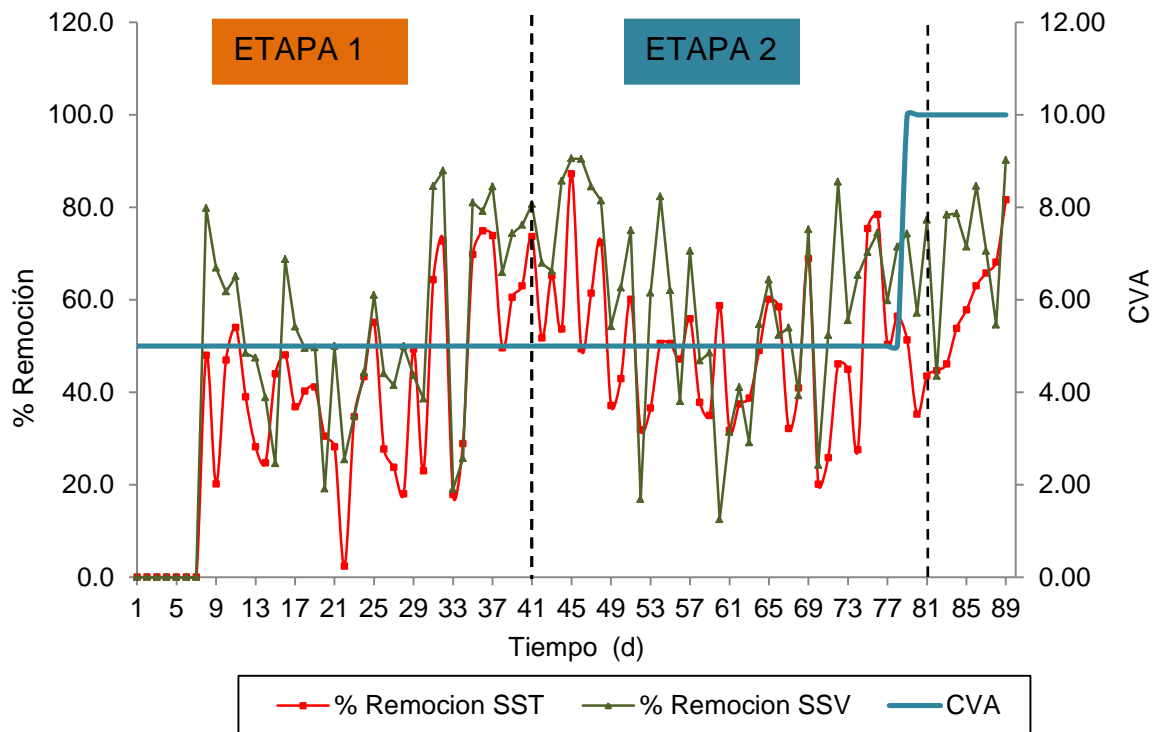


Figura 3.10 Gráfica comparativa del porcentaje de remoción de SST y SSV

Appels *et al.*, (2008) describen que para obtener la eliminación del 65.5% de SV son necesarios 30 días, como se observa en la Figura 3.10 se mejoró el porcentaje de remoción a partir del día 31 con un TRH menor a 1 día; esto con lleva a mejorar la producción de biogás, ya que los sólidos son convertidos en biogás pero una elevada concentración de estos puede disminuir la producción de metano (Ward *et al.*, 2008).

3.3.3 Monitoreo de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)

El RAH puede tratar efluentes de alta carga, durante el monitoreo del reactor se presentaron en promedio concentraciones de entrada de DQO Total que oscilaron entre 5000 mg/L y en la salida 800 mg/L como se muestra en la Figura 3.11.

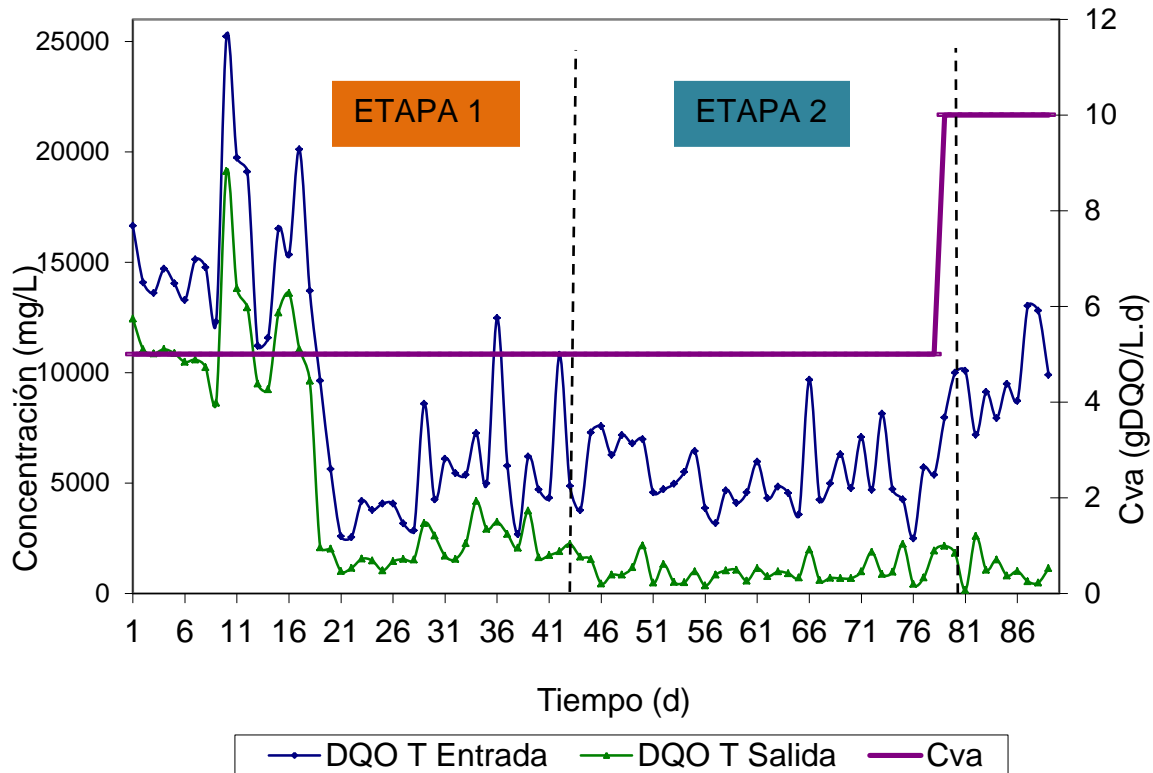


Figura 3.11 Comparación de la DQO TOTAL en la entrada y salida del efluente al RAH

Es evidente la tendencia del comportamiento de los porcentajes de remoción de la DQO total que se muestran en la Figura 3.12, durante los primeros 16 días estas remociones oscilaron entre valores del 10 y 30% incrementándose de manera significativa hasta alcanzar valores entre el 50 y 70% durante los primeros 30 días de operación manteniendo constante la Cva en 5 gDQO/L*d.

Ying *et al.* (2014) aclimataron el lodo anaerobio de un reactor tipo UASB que fue operado durante 120 días, alcanzando eficiencias de remoción de DQO del 85 % con una carga de 8.64 gDQO/L*d, esto hace pensar que para un RAH los valores esperados en la eficiencia de remoción de DQO pueden ser superiores al 90 % si se opera durante un periodo mayor a 30 días pero menor a 120, ya que Alvarado-Lassman *et al.* (2008), observaron que para dos tipos de soportes utilizados en reactores de lecho fluidizado inverso en el tratamiento de aguas residuales de cervecería, se pueden alcanzar remociones de DQO superiores al 90 %. Es evidente que la combinación de ambas secciones del RAH facilita la degradación de materia orgánica, en comparación con otros tipos de reactores que manejan TRH mayores a 1 día.

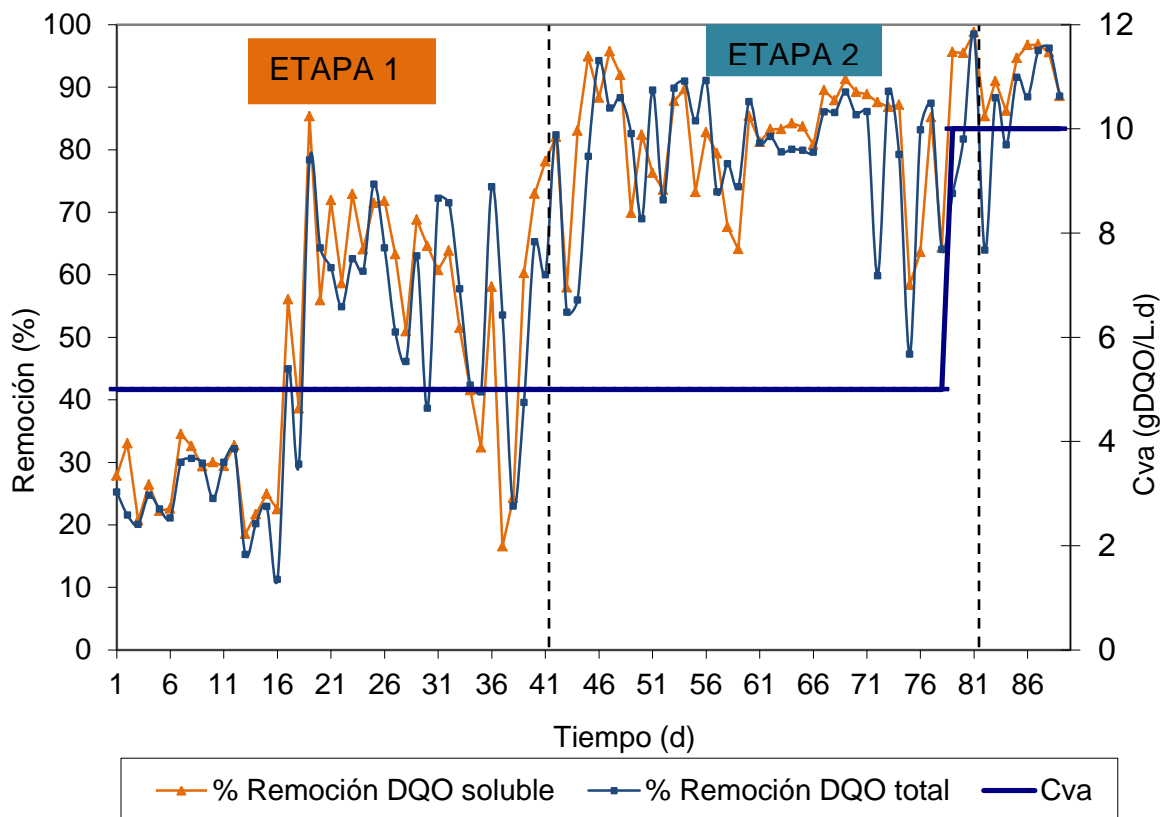


Figura 3.12 Remoción de DQO Total y DQO Soluble en las dos primeras etapas

La Figura 3.12 muestra la tendencia de remoción a pesar de la aclimatación del inóculo en los primeros días se pudo observar remoción de materia orgánica en un rango del 20 al 30% en comparación con Haroun y Idris (2009) que utilizaron un reactor de tipo FBR de 3.75 L utilizando como soporte carbón agregando gran cantidad de macro y micro nutrientes en concentraciones de alimentación de 800 mg/L no observaron porcentajes de remoción durante los primeros días, atribuyen este retardo la adecuación del soporte por la comunidad bacteriana, obtuvieron porcentajes de remoción a partir del día 10 en un rango de 20 - 30 %.

Büyükkamaci y Filibeli (2002), Se llevaron dos años estabilizando su reactor de tipo híbrido soporte/lodo alimentándolo con agua sintética debido al volumen y desarrollo del lodo se llevó mucho tiempo la estabilización sin embargo obtuvieron remociones superiores al 80 % después de la estabilización. Es evidente que el RAH obtenga mejores porcentajes de remoción por el tipo de configuración que maneja FA/RLFI.

3.4 Aumento de la Cva (Etapa III)

Después de la estabilización del reactor basándonos en el rendimiento de metano y la remoción de la DQO se aumentó la Cva de 5 gDQO/L*d a 10 gDQO/L*d a partir del día 79, tomando el rendimiento de metano como indicador de la estabilización no se observó disminución en la remoción de DQO, ya que diversos autores recomienda aumentar la Cva paulatinamente como Parra-Huertas y Campos-Montiel, (2013) estudiaron el comportamiento de la Cva en un reactor de tipo UASB en concentraciones constantes y a concentraciones puntuales, observaron que la degradación se lleva de forma adecuada cuando existe un cambio en la carga de forma gradual, ellos cambiaron la carga cada 6 días y observaron una mejor remoción si solo se mantiene constante la concentración.

Durante la alimentación con Cva de 5 gDQO/L*d durante los primeros días de operación no se observó rendimiento de metano, Michaud *et al.*, (2005) atribuye el retardo a que la DQO alimentada durante los primeros días se utiliza para el desarrollo de la biopelícula; a partir del día 11 inicio la producción de metano como se observa en la Figura 3.13. El rendimiento de metano durante la alimentación con el efluente del RH en las primeras etapas fue de forma ascendente. Se concluyó que el reactor se estabilizó por los valores de rendimiento de metano obtenidos, ya que Gerardi, (2003) menciona que un reactor estabilizado debe alcanzar un rendimiento de 0.35 LCH₄/gDQO rem y en esta etapa de arranque se superó este valor a partir del día 30, de igual forma la remoción de DQO alcanzo valores superiores al 80%.

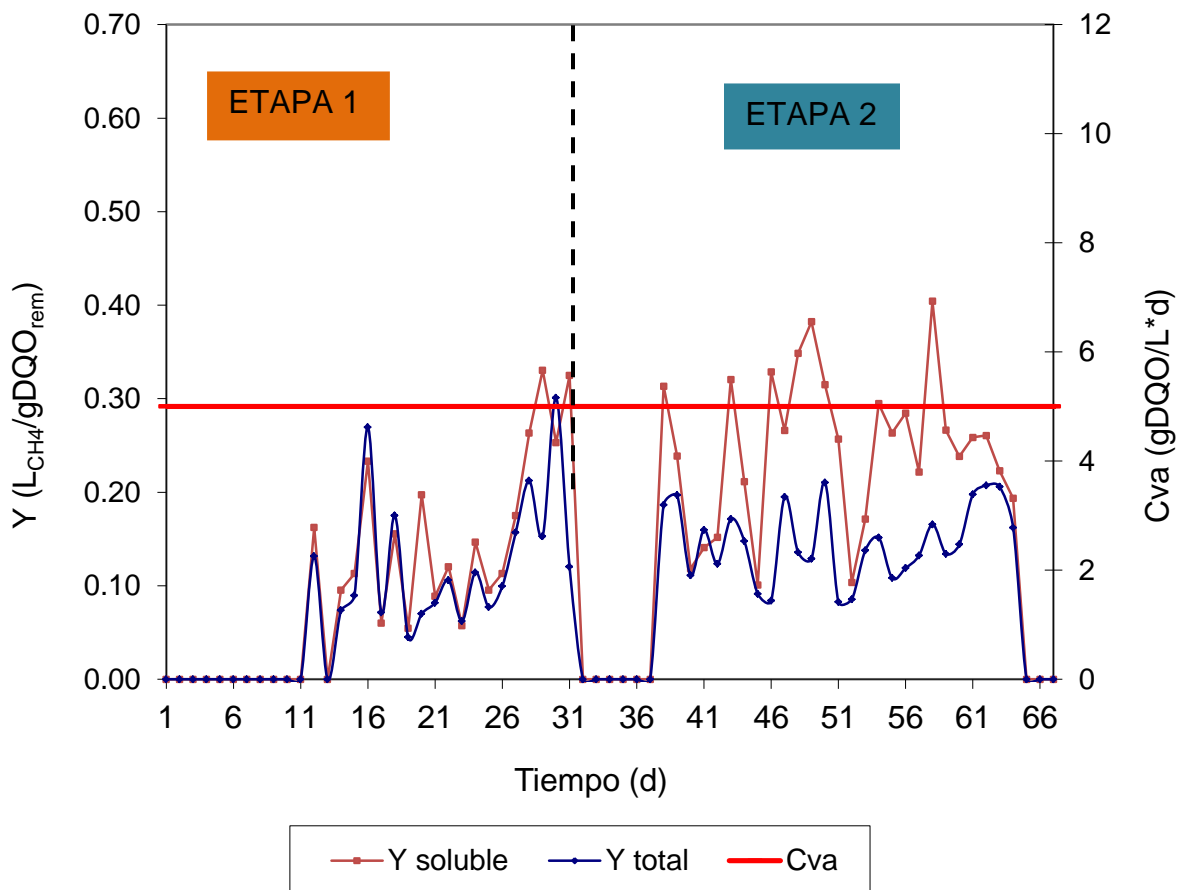


Figura 3.13 Rendimiento de metano en la primera etapa de operación

Al iniciar la alimentación con el ECC (Etapa 3 y 4 Figura 3.14) el rendimiento disminuyó debido al pH tan ácido que presentaba el influente, en la etapa 5 el rendimiento retoma su forma ascendente a diferencia del inicio de alimentación con el ECC, una de las causas de este rendimiento pudo ser provocado por la aclimatando de bacterias al nuevo sustrato que contiene compuestos muy complejos de acuerdo con Koppa y Pullammanappallil, (2013) la disminución del rendimiento de metano la atribuye a la concentración de ácidos y no a la concentración de D-limoneno ya que el pH disminuyó durante su investigación. Durante los días 65 - 86 no se monitoreo la composición de biogás debido a problemas técnicos y se logró establecer el monitoreo el día 87 como se observa en la Figura 3.14.

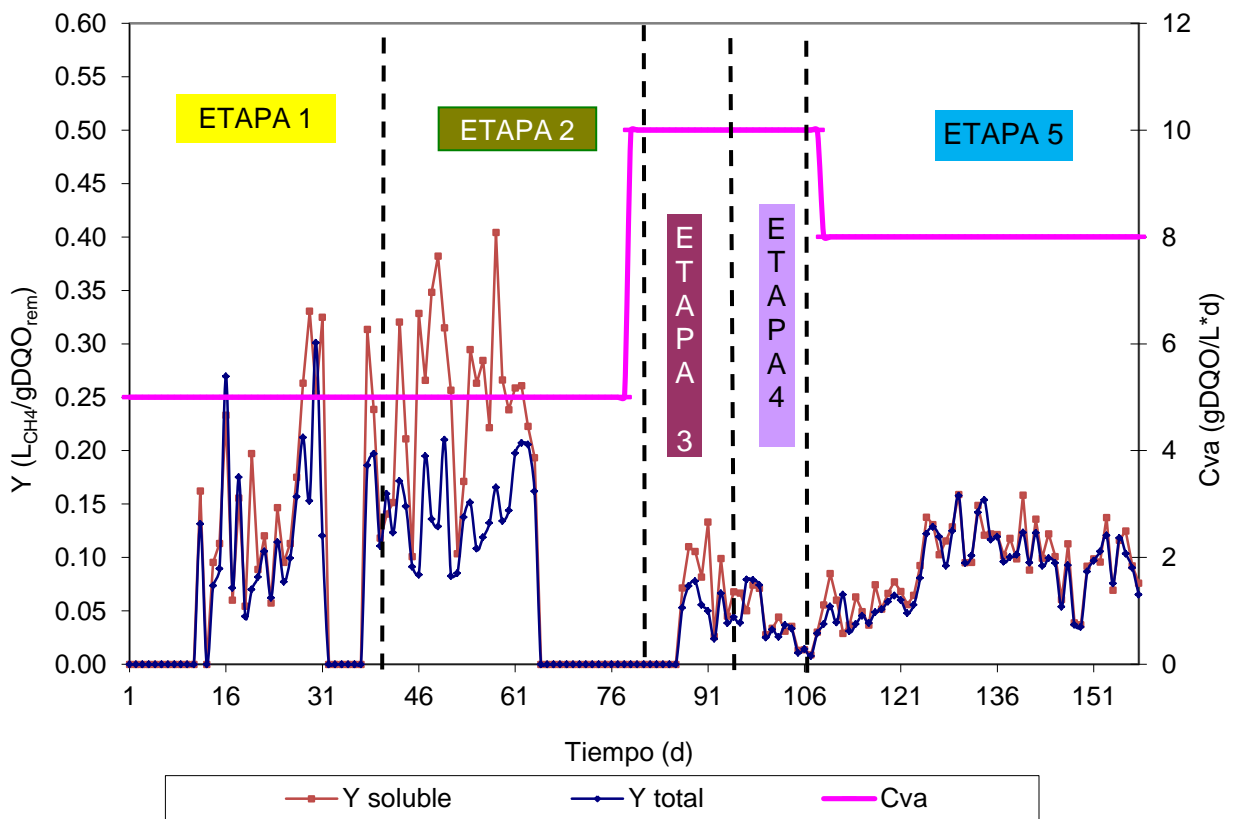


Figura 3.14 Rendimiento de metano de las diferentes etapas

De acuerdo al estudio realizado por Shin *et al.*, (2011) ellos sometieron un reactor a pruebas alimentando con concentraciones 200 mg/LDQO₅ y Cva superiores a 4.4 KgDQO/m³*d y concentraciones de acetato, propionato; observaron que las elevadas cargas dificultan la asimilación de acetato y propionato y por tanto la remoción de DQO al igual que la producción de metano, observaron que 25 días son necesarios para que se remuevan los AGV's para recuperar la producción de metano.

Quizá la elevada concentración de DQO no favorezca la producción de metano y las bacterias sean más productoras de biomasa que de metano como lo explica Ferrer y Pérez (2010), ellos mencionan que esto se debe fundamentalmente a que los sustratos con alta DQO favorecen el crecimiento del resto de los grupos tróficos no metanógenos capaces de degradar sustratos complejos y producir abundante acetato, como la *Methanosarcina*, que favorece su crecimiento en altas concentraciones de acetato, frecuente en reactores de gran escala y alta DQO, así como una mayor velocidad de crecimiento y mejor rendimiento biomasa-sustrato medido en peso seco/ mol de acetato a diferencia de *Methanosarcina barkeri* que es una mejor candidata a la hora de elegir un inóculo ya que aislándola puede producir grandes cantidades de metano.

Al igual que el rendimiento de metano la remoción de DQO alcanzó valores superiores al 70% en la etapa 1 la cual fue el arranque del reactor y en la etapa 2 se logró estabilizar la remoción a partir del día 61 como se puede observar en la Figura 3.15.

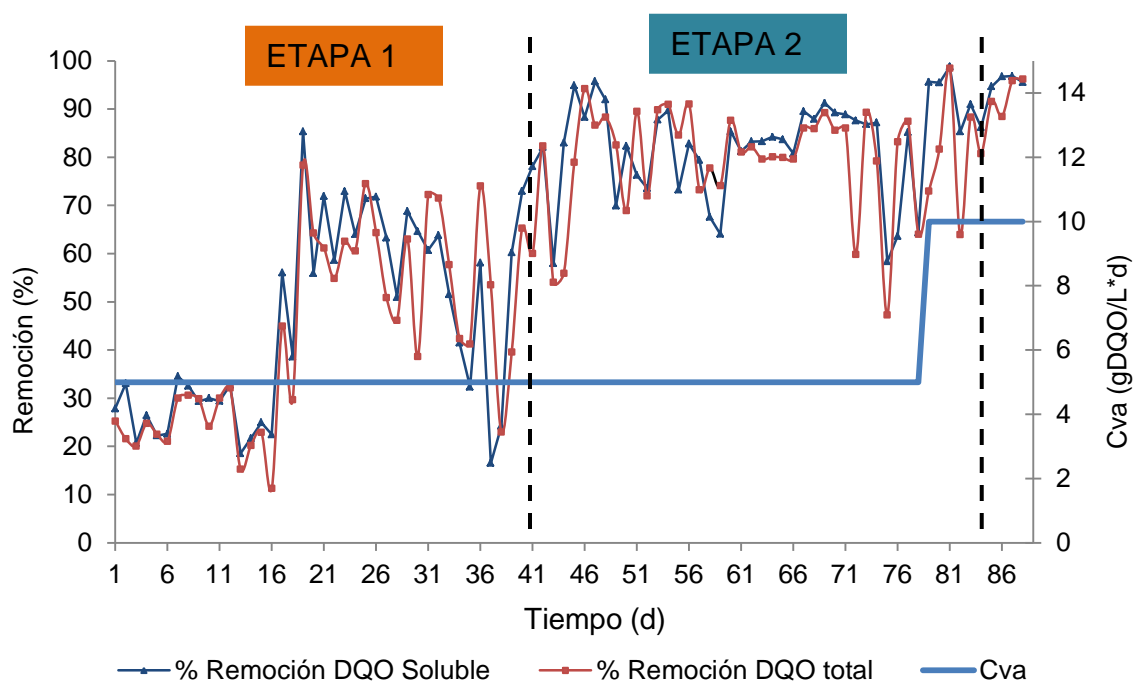


Figura 3.15 Remoción de DQO en los primeros 88 días

El aumento de Cva fue a partir del día 78 como se observó en el Figura 3.15, el cambio de concentración de 5 gDQO/L*d a 10 gDQO/L*d durante la transición no hubo variación en cuanto a la disminución de la concentración de DQO (Remoción); sin embargo, al iniciar la alimentación con el ECC hubo un cambio drástico por el pH y se decidió disminuir la Cva a 8 gDQO/L*d para que se estabilizara el pH y no existiera inhibición por la concentración del ECC.

La Figura 3.16 muestra la concentración de DQO_T y DQO_S durante los 156 días operados; se puede observar que durante el arranque del reactor la alimentación fue con concentraciones de DQO entre 8000 mg/L - 10000 mg/L como DQO_S debido a que se iniciaba la alimentación del RH y de la misma forma se iniciaba la estrategia para alimentar el RAH, posteriormente se logró establecer la concentración de DQO_S 3000 mg/L - 5000 mg/L con la Cva de 5 gDQO/L*d a partir del día 76.

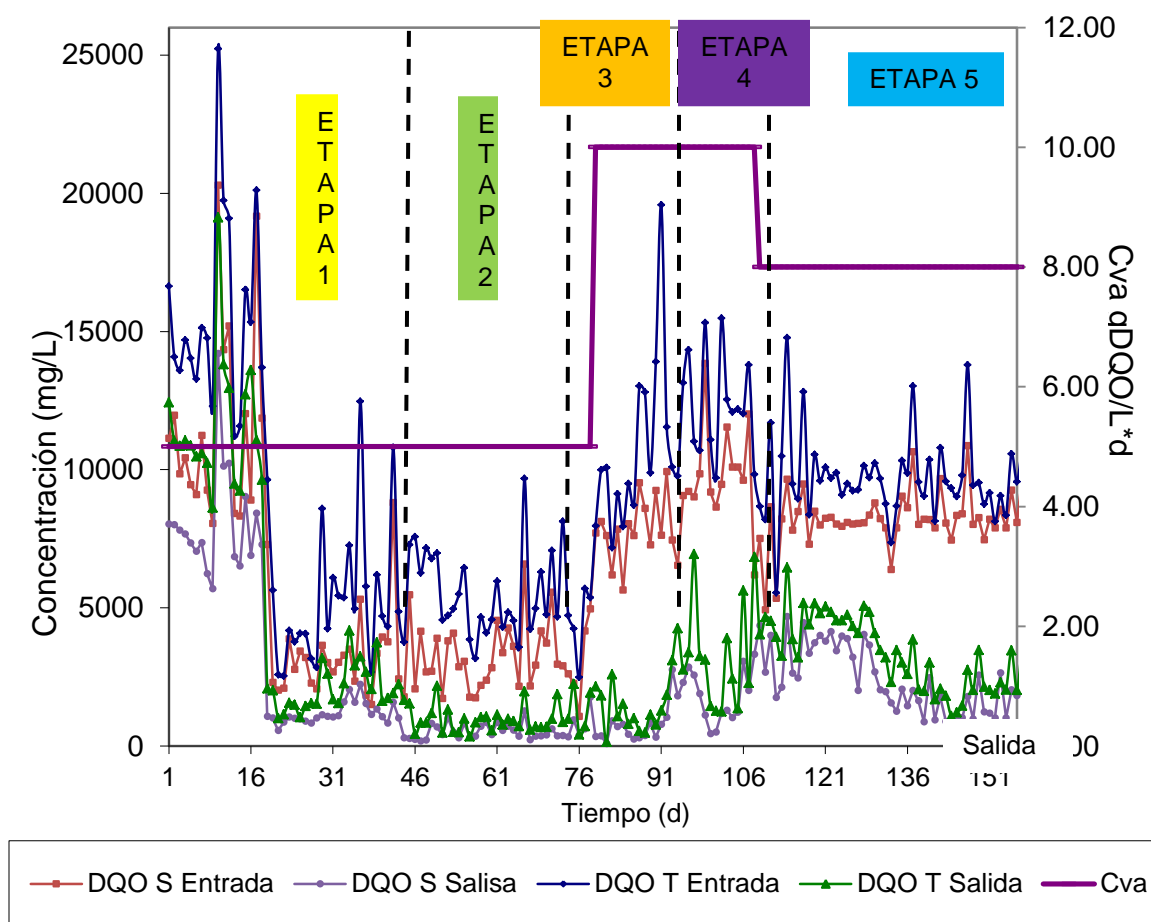


Figura 3.16 Concentración de DQOT y DQOS en la entrada y salida del RAH

En la Figura 3.16 ilustra las etapas 2 y 3 de la remoción, la cual fue estable a pesar del aumento de la Cva, sin embargo en la alimentación con el ECC (Etapa 4) la remoción disminuye debido a que la alimentación fue con un sustrato de frutas y verduras y en este caso fue el sustrato cítrico por sus características de pH, DQO y aceites esenciales diversos autores mencionan que esto dificulta la digestión anaerobia y disminuye la producción de metano, sin embargo, la Cva alimentada fue mayor y el TRH menor en comparación con Lane, (1984); Valdés *et al.*, (1993); Kaparaju y Rintala, (2006); Martín *et al.*, (2010) y Koppa y Pullammanappallil, (2013) ellos utilizaron cargas menores a 10 gDQO/L*d y tiempo de residencia superiores a esta investigación es por ellos que su remociones son elevadas y por tanto el rendimiento de metano es mayor.

Ávila-Alarcon, (2008) diseñó, arrancó y operó el RAH logrando la estabilización de la remoción a partir del día 100 obteniendo porcentajes de remoción entre 80% - 90% donde se inició el periodo de estabilización el cual fue muy largo; sin embargo, estabilizado el reactor los porcentajes de remoción fueron consistentes como reporta Luna-Montalvo, (2010). Y como se observa en la Figura 3.17 en la etapa 2 y etapa 3 la remoción de DQO fue estable, al realizar el cambio de sustrato se observó una disminución de la remoción durante los días 89 - 94 no fue tan drástica la disminución de la eliminación de materia orgánica en el cambio de sustrato debido a que fue de forma gradual, sin embargo, a partir del día 109 se disminuyó la carga por una disminución del pH en el interior del RAH Figura 3.17; ya que el ajuste de pH no fue el adecuado ocasionando que se presentara un periodo de inestabilización al inicio de la etapa 5 en cuanto a la remoción de DQO.

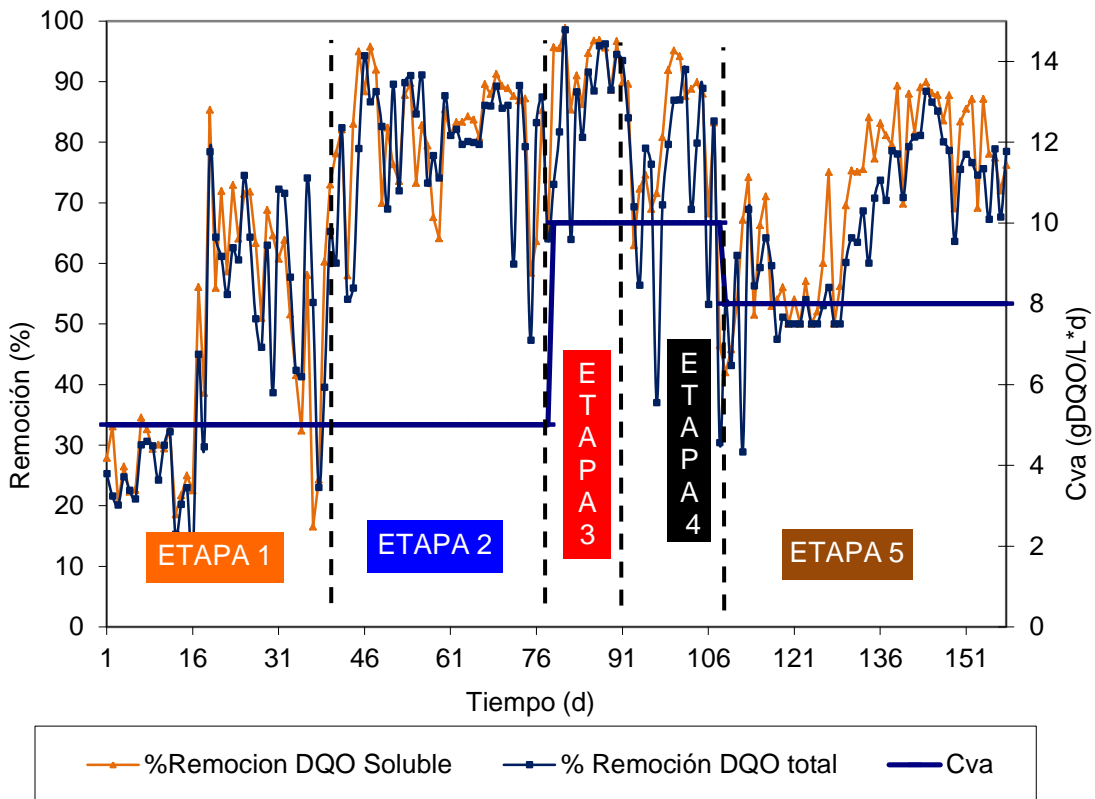


Figura 3.17 Remoción de DQO en las 5 etapas

La Figura 3.18 compara los resultados obtenidos en la medición del pH durante las 5 etapas del monitoreo del reactor, en las primeras dos etapas de alimentación con el EH no fue necesaria la adición de una solución básica para ajustarlo ya que oscilaba entre 6.9 - 7.9, entre los días 33 - 36 se observó un cambio atípico debido a que el EH se encontraba en unidades de pH fuera de lo normal, después de esos días se logró controlar en el rango de pH necesario ya que los microorganismos estuvieron adaptados al sustrato y trabajaron en las condiciones de pH en un rango de 6.8 - 7.9.

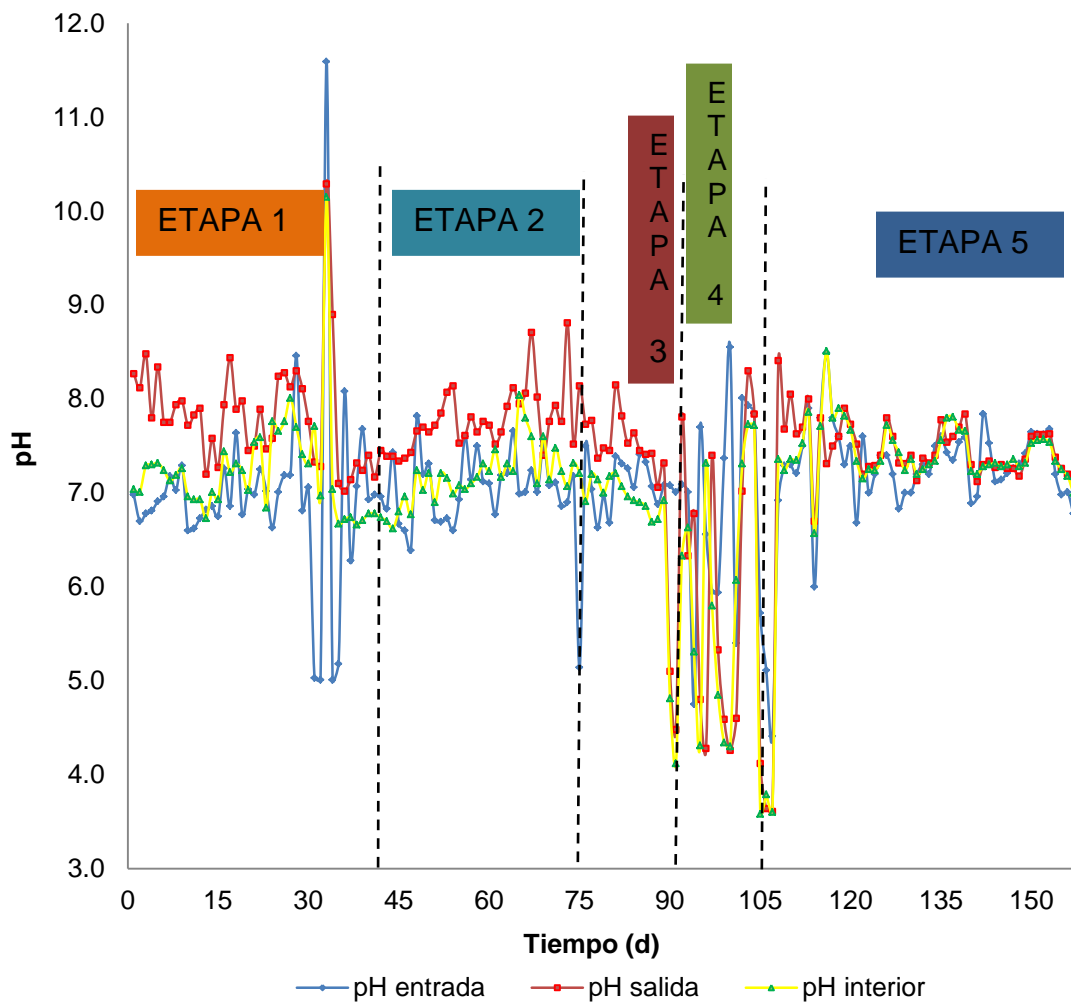


Figura 3.18 Monitoreo del pH durante los 156 días.

La alimentación del ECC fue a partir de la etapa 4, donde se observa que el pH tiene variaciones muy bruscas en los días 90 - 105 de acuerdo con Kothari *et al.*, (2014) un valor de pH menor a 5 puede llevar a la acumulación de ácidos orgánicos ya que en ese rango se desarrolla la acetogénesis, las causas de esta disminución pueden ser muy variadas como: la composición de los cítricos, el cambio de sustrato y el pH, Lin *et al.*, (2013) mencionan que subsecuentemente las proporciones de elevadas carga orgánicas normalmente causan una fluctuación más fuerte en el pH; para evaluar la disminución del pH se realizaron pruebas donde se ajustó el pH con soluciones de NaOH y bicarbonato de sodio; este estudio arrojó que el NaOH no ajustaba el pH de forma adecuada y precipitaba la pectina, lo cual provocaba que el pH no se mantuviera en comparación con la solución de bicarbonato de sodio se mantenía ajustado y no precipitaba la pectina. En base a esta prueba se decidió ajustar el pH con bicarbonato de sodio ya que tiene la cualidad de ser un amortiguador, esto se ve reflejado a partir del día 106 el pH se mantuvo en rangos óptimos que requiere la metanogénesis.

La Figura 3.19 muestra en resumen de los SST durante las 5 etapas de alimentación del RAH, como se destaca en las 3 primeras etapas la concentración de SST osciló entre 2000 mg/L - 6000 mg/L en la entrada y a la salida de 500 mg/L - 2000 mg/L esto demuestra que la sección FA tiene la capacidad de retener sólidos; sin embargo, al iniciar la alimentación con el ECC las concentraciones son mayores, en la entrada se tenían valores entre 6000 mg/L a 12000 mg/L y en la salida 3000 mg/L a 5000 mg/L. En la etapa 5 al disminuir la Cva a 8 gDQO/L*d la concentración de SST disminuyó en comparación con la etapa 4; sin embargo, continuaba siendo mayor que la concentración del EH.

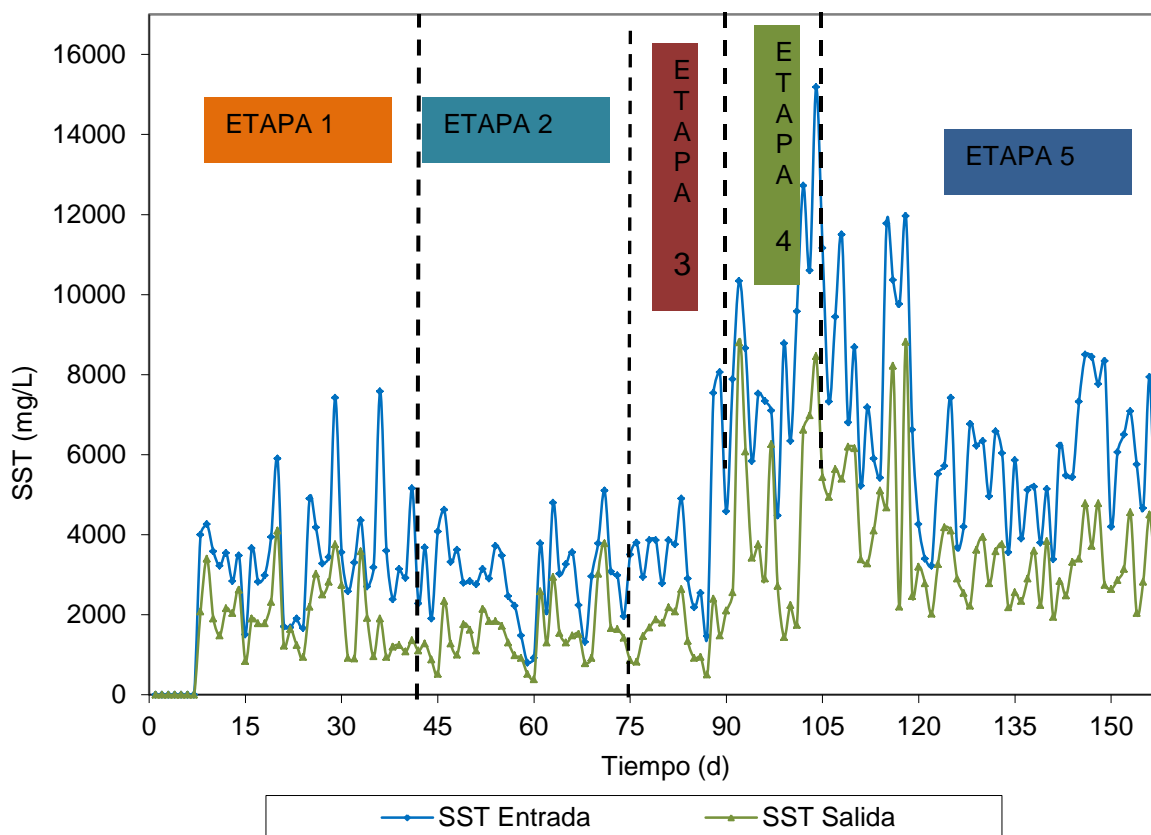


Figura 3.19 Monitoreo de SST durante los 156 días de operación

Los resultados del análisis de SSV se muestran en la Figura 3.20, las primeras etapas mantenían un rango 1200 mg/L a 4000 mg/L en la entrada y en la salida de 700 mg/L a 2000 mg/L, al iniciar la alimentación con el ECC (Etapa 4) la concentración de SSV fue mayor en un rango de 5000 mg/L a 9000 mg/L con la carga de 10 gDQO/L*d al disminuir la carga a 8 gDQO/L*d la concentración de SST disminuyó en un rango de 3000 mg/L a 6000 mg/L, Buyukkamaci y Filibeli (2004) mencionan que elevadas concentraciones pueden causar la producción de AGV's y disminuir la producción de metano, Li *et al.*, (2011) estudiaron la digestión con elevada concentración de sólidos, donde observaron que es necesario eliminar o disminuir la cantidad de sólidos para minimizar la acumulación de AGV's ya que un exceso puede inhibir la producción de metano.

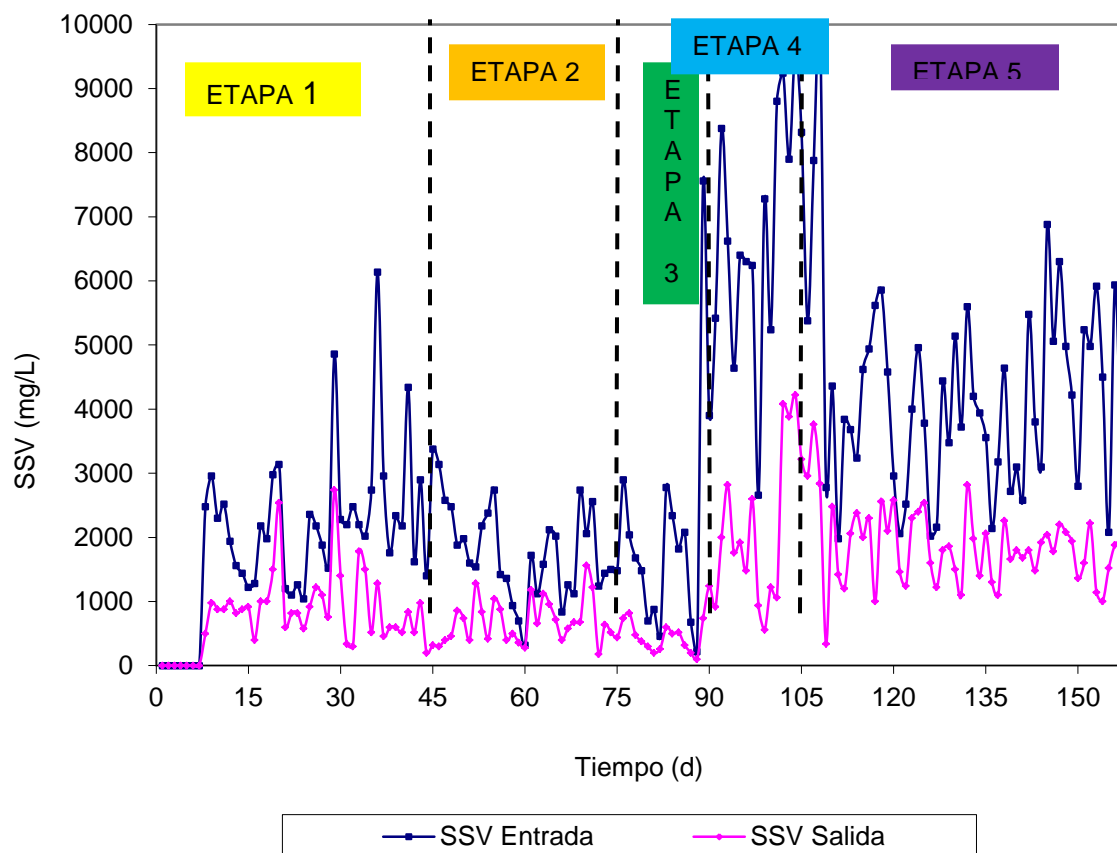


Figura 3.20 Monitoreo de SSV durante los 156 días de operación

Quizá la elevada concentración de SST y SSV provocaban la acidez en la sección del filtro anaerobio provocando la acumulación de AGV's como lo cita Pérez y Torres (2008), ya que la alcalinidad del medio no puede ser suficiente para neutralizar los ácidos presentes en la sección del FA.

3.5 Biodegradabilidad e inhibición (Etapa IV)

En este apartado se describen los resultados obtenidos durante el análisis de inhibición y biodegradabilidad en la digestión anaerobia por el ECC y el aceite esencial.

3.5.1 Preparación del ECC

Logrando la estabilización del reactor se procedió a realizar el ECC utilizando la metodología descrita en el capítulo dos, en la Figura 3.21 se observan algunos pasos de la metodología, el ECC se caracterizó para proceder con las pruebas de biodegradabilidad e inhibición a la digestión anaerobia por el D-limoneno y se procedió con la alimentación.

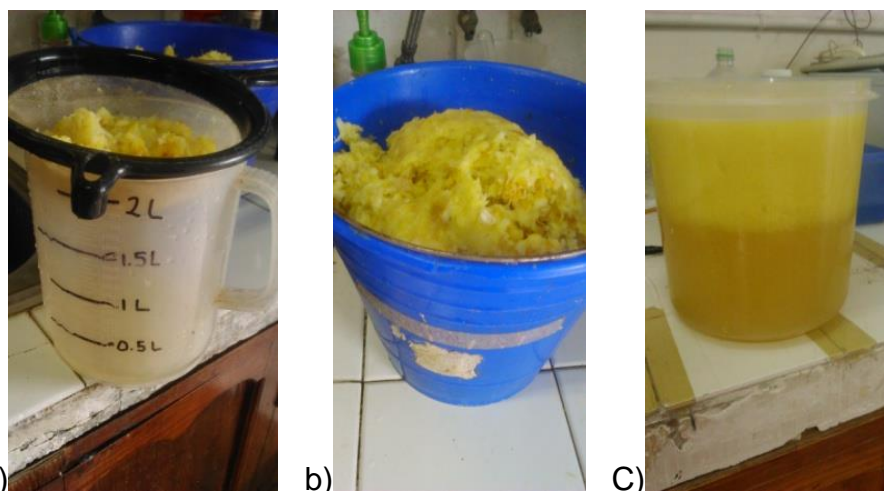


Figura 3.21 a) Separación del ECC del RSC b) RSC c) ECC después de la molienda y filtrado

La caracterización del efluente de la industria cítrica y el efluente cítrico combinado se muestra en la Tabla 3.6, el ECC tiene valores muy similares al de la industria, sin embargo, la cantidad de DQOs en el ECC un poco más debido a que las cascaras de naranja no fueron tratadas para extraer la pectina y el de la industria fue tratado en su planta de tipo aerobia de acuerdo a estas características el ECC puede ser un buen sustrato para las bacterias metanogénicas por sus composición química; sin embargo, la acides puede inhibir su proceso ya que la pectina al combinarse con el Ácido cítrico tiende acidificar el agua. Martín *et al.*, (2010) analizaron el residuo de naranja donde obtuvieron el análisis de algunos minerales, carbono y oligoelementos, los cuales ayudan al mantenimiento y metabolismo de las células metanogénicas, sin embargo la acides que presenta pudo inhibir la fermentación.

Muchos autores compensa esta acides agregando CaO, NaOH, sulfato de aluminio o carbonato de sodio o calcio; estos dos últimos son más utilizados ya que tiene la capacidad amortiguadora (Borja *et al.*, 2008; Martín *et al.*, 2010; Kaparaju y Rintala, 2010; Aguilar-Montor, 2014).

Lin *et al.*, (2013) estudiaron la influencia del bicarbonato sobre la producción de metano debido a que este compuesto es considerado buffer ya que la contribución directa del compuesto es el HCO_3^- facilitando la generación de acetato, utilizaron como sustrato una solución de glucosa en un rango de 2.5 a 5 g/L glucosa, observaron que es necesario aumentar la concentración de bicarbonato cuando el pH el bajo, sin embargo, un exceso de bicarbonato puede dar pauta a la acumulación de AGV's y por ende una disminución del pH, de acuerdo con Redzwan y Banks, (2010) los bicarbonatos son excelentes amortiguadores, pero un exceso de estos puede aumentar la producción de AGV's, ellos recomienda mantener un balance entre el bicarbonato presente en el agua residual y los AGV's.

Tabla 3.6 Resultados de los parámetros determinados al EC y ECC

Parámetro	EC	ECC	Kaparaju y Rintala, (2010)
pH	4.10	4.18	3.5
DQO _T	34.64 g/L	34.63 g/L	164 g/L
DQO _s	28.38 g/L	32.22 g/L	92 g/L
SST	19.36 g/L	19.69 g/L	11.6 %
SSV	17.78 g/L	18.39 g/L	95.4 %
Nitrógeno Total (NTK)	21.79 mg/L	29.715 mg/L	1.45 g/L
Fósforo (P)	1.147 mg/L	1.553 mg/L	0.97 g/L
Carbohidratos (Fenol-Sulfúrico)	4831.67 mg/L	9387.92 mg/L	-
GyA	0.009mg/L	0.005mg/L	-

Los efluentes cítricos pueden variar de acuerdo al proceso que se aplique para obtener el producto final, como se observa en la tabla anterior Kaparaju y Rintala (2010) caracterizaron su efluente obteniendo valores superiores a los que se reportan en este trabajo, en ambos casos la cantidad de materia orgánica es elevada y puede ser considerable para alimentar a la comunidad bacteriana, sin embargo es necesaria la adición de nutrientes para facilitar la producción de metano.

En la Tabla 3.7 se muestran los principales nutrientes que se le adicionaron al ECC, estos nutrientes le darán la cantidad de nitrógeno, fósforo y elementos traza como el cobalto y fierro, que son micronutrientes indispensables, ya que las bacterias metanogénicas los utilizan para convertir el acetato a metano (Noyola, y Tinajero 2005).

Tabla 3.7. Nutriente y elementos traza

Solución de nutrientes	Cloruro de amonio Fosfato de potasio monobásico Fosfato de potasio dibásico
Elementos traza	Cloruro férrico Cloruro de calcio Cloruro de cobalto Cloruro de potasio

Borja *et al.*, (2007) analizaron el agua residual proveniente del prensado de la cáscara de naranja, observaron una deficiencia en cuanto a los compuestos elementales como N y F, primero le realizaron un pretratamiento al efluente con sulfato de aluminio y para compensar la deficiencia agregaron nutrientes y gran cantidad de elementos traza para que el metabolismo de las bacterias se llevara de forma adecuada al igual que Demirel y Scherer (2011) describen que los elementos

traza como Fe, Co, Ni, Zn y Mo juegan un papel importante en la digestión anaerobia ya que pueden mantener estable la remoción de materia orgánica, esto lo comprueba el estudio realizado por Facchin *et al.*, (2013) ellos realizaron pruebas tipo Bach inoculando con y sin elementos traza, ellos observaron que la adición de elementos traza mejora el rendimiento de metano pero un exceso de estos puede inhibir el proceso de digestión, Ortner *et al.*, (2014) menciona que la adición de nutrientes puede mejorar el arranque del reactor y en su defecto la remoción y rendimiento de metano, Aguilar-Montor *et al.*, (2013) utilizaron los mismos nutrientes y elementos traza al igual que esta investigación, ellos observaron que la adición de esta solución mejora notablemente la formación de biopelícula; ellos realizaron cambio de sustrato y se manifestaron fluctuaciones en cuanto a la remoción y rendimiento de metano al agregar los nutrientes estas fluctuaciones ya no se manifestaron.

3.5.2 Pruebas de biodegradabilidad

La Figura 3.22 muestra el porcentaje de remoción en cada prueba de biodegradabilidad, en la relación de 0.5 se logró alcanzar una remoción del 74.4% en un total de 24 h, en la relación 1 se obtuvo una remoción del 48.14 % a las 24 h, mientras que en la relación sustrato-biomasa de 1.5 fue menor, puede atribuirse esta remoción a la cantidad de sustrato alimentado a las bacterias.

En las tres pruebas de biodegradabilidad se manejó el sustrato bruto (ECCB) sin dilución, en la relación 0.5 se utilizó una concentración de 29585.38 mg/L, en la relación: 1 29116.25 mg/L y en la relación de 1.5 una concentración de 29882.5 mg/L todas las concentraciones son elevadas, esto puede presentar una desventaja de acuerdo con Li *et al.*, (2011) la concentración adecuada de sustrato es de vital importancia para evitar la acumulación de AGV's durante la fermentación y poder incrementar el proceso de estabilización y por tanto el rendimiento de biogás.

Borja *et al.*, (2007) analizaron el aumento de DQO, alcalinidad y rendimiento de metano en el tratamiento de agua residual proveniente de prensado de cítricos, observaron que al aumentar la concentración de DQO la alcalinidad VA aumenta, disminuyendo el rendimiento de metano y prologando el tiempo de degradación de materia orgánica (40 h); sin embargo, mencionan que el proceso de degradación es lento pero una vez adaptadas las bacterias la degradación es rápida.

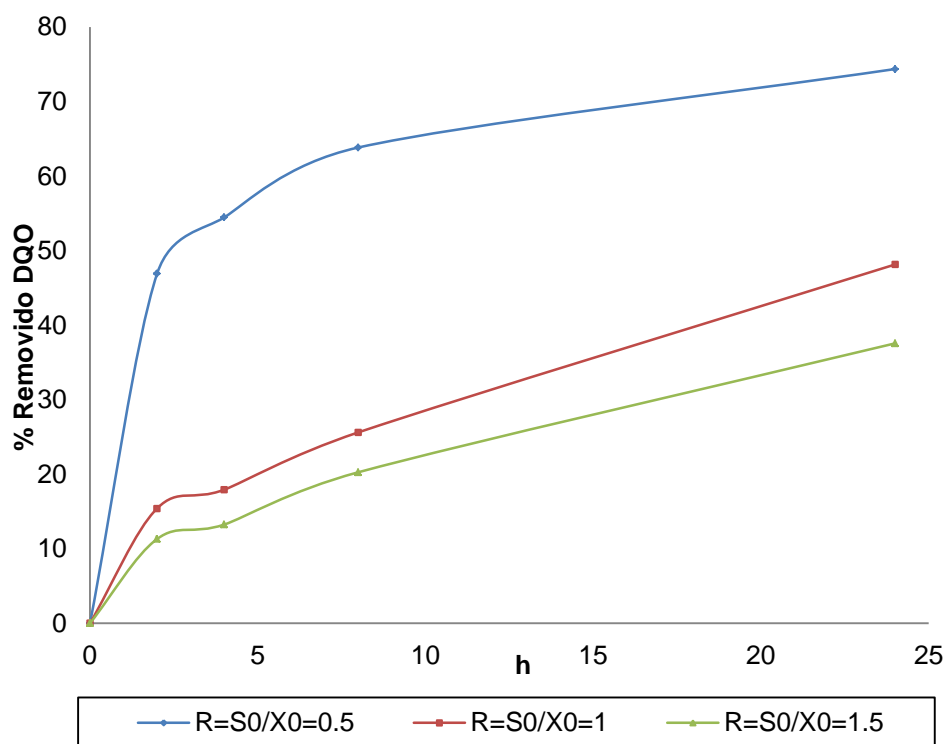


Figura 3.22 Remoción de DQO en relación S_0/X_0 0.5, 1, 1.5.

Sin embargo, el porcentaje de remoción fue considerable, esto resultados demuestra que el RAH podría eliminar gran cantidad de DQO de estos efluentes, ya que para estas pruebas solo se utilizó el soporte de la sección de lecho fluidizado, sin embargo saturar al reactor podría provocar una inhibición por sustrato y disminuir la inhibición Daniel *et al.*, (2012) estudiaron la digestión de residuos semisólidos provenientes del prensado de cítricos y recomienda trabajar con C_{va} menores a $2 \text{ gDQO/L} \cdot \text{d}$ ya que ellos obtuvieron mejores resultados con estas cargas.

Muchos autores relación la degradación de materia orgánica con el pH, debido a que este limita el proceso de la metanogénesis en un rango 6 a 8.5, en la Figura 3.23 se observa el cambio pH en cada prueba de biodegradabilidad, las 3 pruebas mostraron una disminución de pH ya que el origen del sustrato es ácido por los compuestos presentes.

Una de las causas de la disminución del pH puede ser los ácidos orgánicos volátiles ya que pueden acumularse o aumentar y por tanto el pH disminuye, en estos valores bajos de pH la fase Hidrólisis/acetogénesis puede inhibirse, es de vital importancia el monitoreo del pH ya que en valores menores al rango puede elevarse la concentración de AGV's (Siegert y Banks, 2005; Boe, 2006; Appels *et al* 2008; Koppa y Pullammanappallil, 2013).

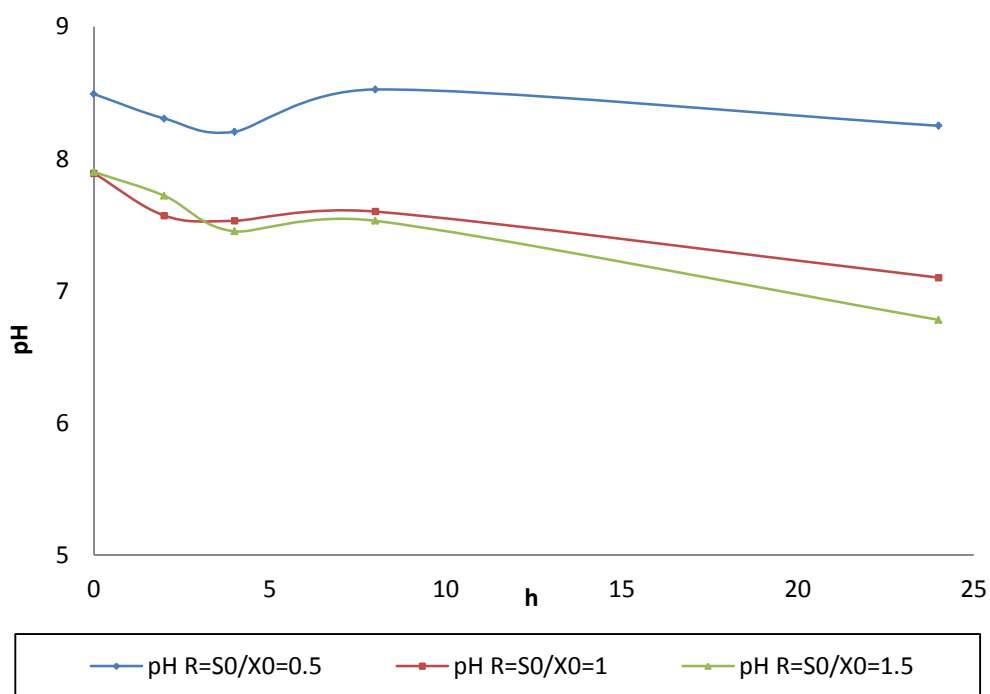


Figura 3.23 pH en cada prueba de biodegradabilidad

El porcentaje de remoción fue considerable a pesar de la concentración tan alta que se manejó en cada relación, sin embargo la producción de biogás fue buena en la como se puede observar en la Figura 3.24 los diferentes volúmenes de biogás producidos en cada prueba de biodegradabilidad y en la Figura 3.25 se puede observar el rendimiento de metano, el cual disminuyó en cada prueba.

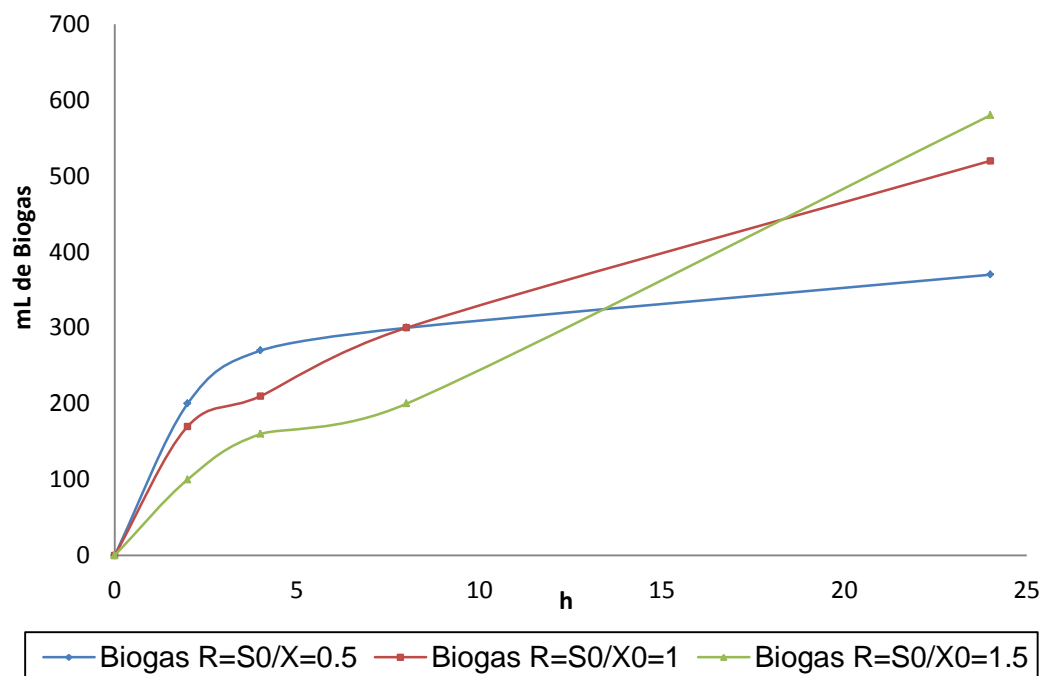


Figura 3.24 Producción de Biogás en cada relación sustrato/biomasa

Guiot *et al.*, (2011) observaron que al aumentar la concentración de sustrato disminuye el rendimiento de metano debido al aumento de la producción de AGV's. En la Figura 3.17 se observa la disminución del rendimiento de metano comparándolo con el porcentaje de remoción en la relación 1.5 se obtuvo 37.55 % de remoción de DQOs y un rendimiento de metano de 0.06 gDQO/L*d, a pesar de la concentración de DQO (29882.5 mg/L) no se inhibió la producción de metano en su totalidad por el exceso de sustrato, podría existir un retardo en la fermentación Hidrólisis/acetogénesis.

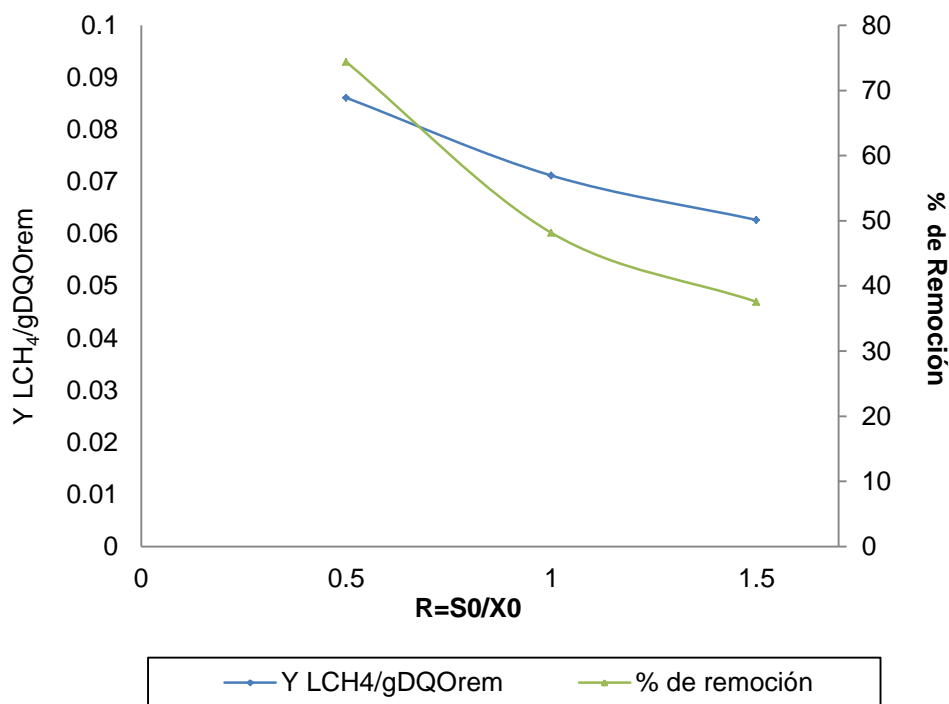


Figura 3.25 % de Remoción DQO vs Rendimiento de metano

El rendimiento es bajo en comparación con el que reportan Kaparaju y Rintala (2006); Borja *et al.*, (2008); Groppelli (2008); Martin *et al.*, (2010); Daniel *et al.*, (2012) Koppa y Pullammanappalli (2013), sin embargo, es equiparable la producción de biogás ya que ellos obtienen mejores rendimientos de metano debido a las Cva bajas que manejan y el TRH que utilizan es muy largo (días).

3.5.3 Pruebas de inhibición a la digestión anaerobia

De acuerdo a las pruebas de biodegradabilidad tomando como base el rendimiento de biogás y la remoción de DQO se utilizó la relación $R=S_0/X_0$ de 0.5, el porcentaje de remoción que se obtuvo fue de 74.4% y rendimiento de metano de 0.0861 LCH₄/gDQOrem, ambos valores son considerable en comparación con las otras relaciones.

La Tabla 3.8 resume el monitoreo del pH del aceite esencial ajustándolo con NaCO_3 , se puede observar que su valor es muy ácido; este valor puede inhibir la digestión anaerobia, durante el monitoreo se observa que no es estable este valor ya que disminuyó y no permaneció fijo; esto podría presentar gran desventaja al realizar las pruebas de inhibición, ya que no se mezclaría con el sustrato.

Tabla 3.8 Monitoreo del pH del aceite esencial

Tiempo (h)	Condición	pH
0	Sin ajustar	3.98
	Ajustado	8.6
24	Ajustado sin agitar	5.5
	Agitado	8.54
	Estabilizado	6.89
48	Ajustado sin agitar	5.49
	Agitado	7.89
	Estabilizado	6.54

Tomando estos resultados en consideración se evaluó la actividad metanogénica específica (AEM) con la función de Michaelis con las condiciones de la Tabla 3.9:

Tabla 3.9 Condiciones para evaluar la función de Michaelis

AEM a pH optimo	0.0861
pki	4
pkh	9.5
pH	6.89

Se obtuvo el siguiente valor de la AEM de 0.156 LCH₄/gDQOremovida, la inhibición está presente por la disminución de pH ya que el valor de rendimiento es muy bajo en comparación con el teórico 1.97 LCH₄/gDQOremovida comparando con el resultado obtenido de la ecuación de Monod Extendida tomando en consideración la concentración del inhibidor en concentración 10 % y sustrato, teóricamente se obtiene 0.0221 LCH₄/gDQOremovida, es decir, el inhibidor afecta drásticamente en el rendimiento de metano ya que disminuye el valor. Posteriormente se realizó la cinética de inhibición con las condiciones que se presentan en la Tabla 3.10

Tabla 3.10 Condiciones de las pruebas de inhibición

R=Sustrato/Biomasa	0.5
Volumen	100 mL
Concentraciones de aceite esencial	5, 10 y 15 mg/L

Con el objetivo de obtener los parámetros para comparar con los modelos de Levenspiel, Luong y no-competitivo, se concluye que el modelo de Luong tiene una mejor correlación como se muestra en la Figura 3.26.

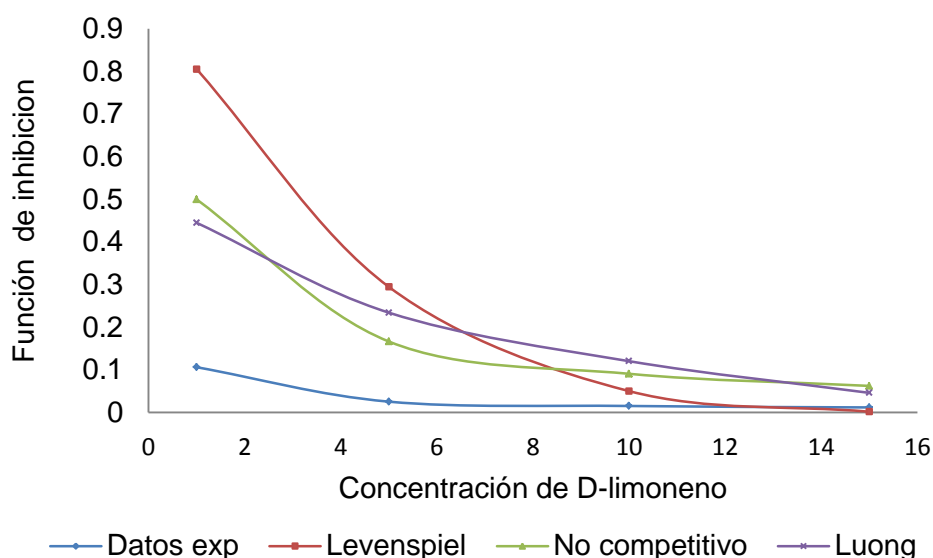


Figura 3.26 Función de inhibición de los diferentes modelos y los datos experimentales

En la Tabla 3.11 se observan el rendimiento de metano observado durante las pruebas de inhibición con concentraciones de 5, 10 y 15 mg/L, se puede observar que la concentración máxima tolerable fue de 10% ya que a partir de 15% se inhibió el proceso de fermentación de acuerdo con el análisis de Wikandari *et al.*, (2013), ellos analizaron la inhibición de aldehídos (hexanol, nonanol y E-2-hexanol), terpenos (car-3enol, α -pineno y mirceno), y alcohol (octanol) en concentraciones de 0.005%, 0.05% y 0.5% en la digestión anaerobia en un periodo de 30 días, concluyeron que la concentración inhibitoria de la producción de metano en los terpenos fue con la concentración 0.05 %, mencionan que los terpenos car-3enol, α -pineno tienen una fase de retardo en los primeros 9 días, es decir la producción que observaron en estos días fue lenta en general se inhibe la producción de metano con una concentración mayor a 0.05 como observaron ellos, ya que se reduce 0 - 63 %, 29 - 83% y 75 - 100 % en las concentraciones de 0.005, 0.05 y 0.5 % respectivamente; la máxima producción de metano que obtuvieron a los 30 días fue en un rango de 70 - 80 ml, quizá las bacterias necesiten adaptarse como lo recomiendan ellos y Fernandez y Villagomez *et al.*, (2002), ellos mencionan que las bacterias son extremadamente sensibles a la presencia de compuestos inhibidores,

sin embargo se les da un tiempo suficiente largo tienen la capacidad de adaptarse a ciertas concentraciones de sustancias tóxicas.

Tabla 3.11 Resultados de las pruebas de inhibición

Concentración mg/L	gDQOremovidos	LCH ₄	LCH ₄ /gDQO removido
5	0.1905	0.02895036	0.15237
10	0.0905	0.00892212	0.0986
15	0.013	0	0

Chen *et al.*, (2008) mencionan que para favorecer la digestión y disminuir la inhibición puede realizarse un pretratamiento al agua residual extrayendo cantidades del tóxico o realizar una adaptación de las bacterias al tóxico en concentraciones pequeñas.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos del reactor anaerobio híbrido; la inoculación facilita el rápido desarrollo de la comunidad bacteriana. Sin embargo, es necesario que el inóculo se adecúe al menos un mes antes de su arranque en condiciones de temperatura y pH recomendados por bibliografía y alimentado con concentraciones de sustrato de forma gradualmente; ya que al combinarse con soporte limpio disminuye la eficiencia del soporte colonizado, remoción de materia orgánica y la producción de metano, ya que existe un tiempo de retardo para la adecuación del soporte colonizado en el soporte limpio y las bacterias están consumiendo sustrato para desarrollar las nuevas biopelículas en el soporte limpio.

Observando los resultados de biomasa del inóculo de 13.98 gSV/L, es decir, se inoculó con 4.02 gSV, en los primeros días de operación no se obtuvo producción de metano esto puede ser por el desarrollo de la biopelícula ya que el valor que se obtuvo a los 30 días fue de 23.9 gSV como biomasa. A pesar de la baja concentración del inóculo en el RLFI y cero en el FA, el tiempo de adecuación no fue mayor como se reporta en bibliografía ya que se requiere de largos periodos de desarrollo de biomasa en comparación con reactores de tipo UASB, EGSB y RLE que debido a su configuración necesitan largos periodos de inoculación.

El RAH puede degradar cantidades significativas de 3000 mg/L a 14000 mg/L del efluente del RH este sustrato desarrolla de forma adecuada la biopelícula y mejora la producción de metano, esto se refleja en los valores obtenidos en los días de estabilización, en los cuales el porcentaje de remoción a los 15 días fue de 30% y un rendimiento de metano de 0.09l CH₄/gDQOremov y una producción de biomasa en los soportes de 13.1 gSV, es evidente que el sustrato alimentado se utilizó para

desarrollar más biomasa en el soporte y en el soporte del FA ya que no estaba inoculado.

La estabilización del RAH se basó en los parámetros monitoreados e inició a partir del día 46 donde se observó la degradación de DQO en un rango de 80% - 90% y un rendimiento de metano entre 0.2 - 0.3 LCH₄/gDQOremov, el reactor se encontraba estable ya que la biomasa adherida al soporte del RLFI había crecido 8.22 veces más con un valor de 37.8 gSV como biomasa.

El aumento de carga orgánica con el efluente del RH favoreció el desarrollo de biomasa, la remoción y el rendimiento de metano, sin embargo al cambiar de sustrato bruscamente desestabilizó el reactor disminuyendo el pH y afectando directamente en la producción de metano. De acuerdo con las pruebas realizadas con respecto al ajuste de pH, el NaOH no ajusta de forma adecuada el pH probablemente durante este periodo las bacterias metanogénicas se inhibieron y se desarrollaron bacterias acidogénicas. Elevadas concentraciones de DQO y SST pueden desestabilizar el proceso de digestión, al igual que el cambio drástico del sustrato de frutas y verduras al ECC, ya que el inóculo provenía de la alimentación de un sustrato estandarizado, se recomienda estudiar diferentes cargas en concentraciones diferentes de inóculo.

Las pruebas de biodegradabilidad demuestran que el ECC no inhibe la digestión anaerobia si no los sólidos y el pH ya que una acumulación de estos provoca el aumento de la acidez repercutiendo en la disminución del rendimiento de metano. Las pruebas arrojaron que la digestión se llevaría de forma adecuada con pH entre 6.9 - 7 ajustando el ECC con bicarbonato de sodio o carbonato de sodio con concentraciones menores a 10% de aceite esencial. El ajuste del pH con bicarbonato de sodio favoreció la remoción de materia orgánica obteniendo valores en un rango de 80% - 90% esto demuestra la eficiencia del reactor para eliminar DQO.

RECOMENDACIONES

Tomando como base la investigación desarrollada y la visualización de la misma se recomienda probar placas de distribución para la sección del FA que permita una distribución uniforme en la sección LFI y se desarrolle de forma uniforme la colonización en el soporte y no exista desprendimiento de la biopelícula por el flujo de alimentación.

El aumento de carga debe ser de forma gradual, ya que exceso de carga orgánica puede contribuir a una disminución del rendimiento de metano y por tanto una desestabilización de la remoción de DQO; muchos autores recomiendan y han trabajado en el tratamiento de efluentes cítricos con cargas por debajo de 4 gDQO/L*d, para realizar el aumento de carga se recomienda que el soporte este colonizado y adaptado al ECC, para esto alimentar con cargas menores y con una solución de nutrientes más variada.

Desarrollar pruebas de biodegradabilidad con el RAH; ya que en las pruebas realizadas sólo se utilizó soporte del RLF; y utilizar como sustrato el efluente del RH, EC, ECC y combinación del efluente del RH y EC para identificar la mayor degradación de materia orgánica y a su vez la producción de metano.

Debido a la disminución de pH que se presentó durante la alimentación con el ECC se recomienda realizar el análisis de AGV's por HPLC para poder identificar la dosis recomendable de carbonato de sodio para ajustar el pH y las bacterias no se inhiban por el exceso de producción de AGV's o realizar la metodología descrita por Purser *et al.*, (2014).

Realizar un análisis de las bacterias metanogénicas que participan en el RAH por medio del análisis de PCR descrito por Yu *et al.*, (2005); Ferrer y Pérez (2010) y Shin *et al.*, (2010) ya que en años recientes se ha tomado gran importancia a la composición del inóculo para tener una mayor eficiencia de metano (Khalid *et al.*, 2011).

El RAH puede eliminar gran cantidad de materia orgánica, debido a los resultados obtenidos se recomienda realizar un reactor tipo piloto con los parámetros adecuados de pH, Temperatura, concentración de sustrato-inoculo e inhibidor, para poder remover gran cantidad de materia orgánica y aumentar la producción de biogás.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Agua.org.mx (2013). Tratamiento de aguas disponible en: http://www.agua.org.mx/h2o/index.php?option=com_content&view=category&id=51&Itemid=300044 consultado: 16 /09 /2014
2. Aguilar Montor, Y. de J. (2014) Estudio integral de la digestión anaerobia en dos etapas para el tratamiento de la fracción soluble de residuos sólidos orgánicos municipales a nivel laboratorio. Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Orizaba, México.
3. Alauddin, Z. A. B. Z., Lahijani, P., Mohammadi, M. y Mohamed, A. R. (2010). Gasification of lignocellulosic biomass in fluidized beds for renewable energy development: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **14**: 2852–2862.
4. Alvarado-Lassman, A.; Rustria, E.; García-Alvarado, M.; Rodríguez-Jiménez, G. y Houbron, E. (2008). Brewery wastewater treatment using anaerobic inverse fluidized bed reactors. *Bioresource Technology*. **(9)**, 3009–3015.
5. Antonio-Quaia, E. (2011). Reducción de la carga orgánica de las aguas de lavado de cáscara del limón por fermentación con levaduras y obtención de alcohol etílico. Tesis de Maestría. Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Tucumán.
6. APHA. (1995) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 19th ed. (American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation). Washington D.C.
7. Appels, L., Baeyens, J., Degre`ve, J. y Dewil, R. (2008). Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in Energy and Combustion Science*: **34**, 755–781.
8. Ávila-Alarcón, F.M. (2008) .Diseño e implementación de un reactor anaerobio híbrido para el tratamiento de agua residual industrial. Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Orizaba, México.

9. Bello-Gutierrez, J. (2005) Calidad de vida, alimentos y salud humana: Fundamentos científicos. Dias de Santos, pp 323.
10. Berger, R. G. (2007). Flavours and Fragrances. Chemistry, Bioprocessing and Sustainability. Springer. Germany, pp 21-41.
11. Boe K. (2006). Online monitoring and control of the biogas process. Ph.D. Thesis, Institute of Environment & Resources, Technical University of Denmark.
12. Boe, K., Batstone, D.J., Steyer, J.P. y Angelidaki, I. (2010). State indicators for monitoring the anaerobic digestion Process. *Water research*, **44**: 5973-5980.
13. Borja, R. Martín, M. de los A., Martín, A. Raposo, F. y Siles, J. A. (2007). Anaerobic digestion of wastewater derived from the pressing of orange peel generated in orange juice production. *J. Agric. Food Chem.* **55** (5):1905-1914.
14. Boyle WC. (1977). Energy recovery from sanitary landfills e a review. In: Schlegel HG, Barnea J, editors. *Microbial energy conversion*. Oxford: Pergamon; 119-38.
15. Buendía-Ucendo I. M., (2008). Biotratabilidad anaerobia de aguas y residuos industriales. Tesis de doctorado. Universidad de Castilla, España.
16. Buffière, P., Bergeon, J. P. and Moletta., R. (2000). The inverse turbulent bed: a novel bioreactor for anaerobic treatment. *Wat. Res*, **34**:(2), 673-677.
17. Büyükkamaci, N. y Filibeli, A. (2002). Concentrated wastewater treatment studies using an anaerobic hybrid reactor. *Process Biochemistry*, **38**:771-775.
18. Büyükkamaci, N. y Filibeli, A. (2004). Volatile fatty acid formation in an anaerobic hybrid reactor. *Process Biochemistry*. **39**: 1491–1494.
19. Cerón-Salazar, I. y Cardona-Alzate, C. (2011). Evaluación del proceso integral para la obtención de aceite esencial y pectina a partir de cáscara de naranja. *Ingeniería y ciencia*, ISSN, **7**(13), 65-86.
20. CONAGUA (2013). Estadísticas del Agua en México, Edición 2013. Disponible en: <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Noticias/SGP-2-14Web.pdf> consultado 16/09/2014.
21. Consejo Citrícola Mexicano, a. c. (2007). Directorio de industrias disponible en: <http://www.inforural.com.mx/IMG/pdf/dirempresas.pdf>. Consultado: 8 Abril 2014.

22. Chen, Y., Cheng, J. J y Creame, K. S. (2008). Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology*. **99**: 4044–4064.
23. Chynoweth, D.P. y Pullammanappallil, P. (1996). *Microbiology of solid waste*. A. C. Palmisano and M. A. Barlaz editors, Florida, U.S.A.
24. Daniel-Machado, W., Vera van Gelderen, E. M., Alberto Alonso, M. y Urueña, M. R. (2012). Biodigestión anaeróbica a escala piloto industrial de residuos semisólidos generados en la industrialización del limón. Congreso de Medio Ambiente /AUGM. **7**: 1-16.
25. Demirel, B. y Scherer, P. (2011). Trace element requirements of agricultural biogas digesters during biological conversion of renewable biomass to Methane. *Biomass and bioenergy*. **35**: 992-998.
26. Dolgen, D., Alpaslan, M., Necdet, Izmiriligil y Caner (2007). Combining fluidized and fixed-film processes in a single biofilm reactor for organic matter removal. *Environmental Engineering Science*. **24**(3):267-276.
27. Escudié, R., Cresson, R., Delgenés, J. P. y Bernet, N. (2011). Control of start-up and operation of anaerobic biofilm reactors: An overview of 15 years of research reactors.. *water research*. **45**: 1-10.
28. Espinal C.F., Martínez H.J., y Peña Y. (2005). La cadena de cítricos en Colombia: Una mirada global de su estructura y dinámica 1991-2005. Bogotá: Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural, Observatorio Agrocadenas Colombia. [Sitio en Internet]. Disponible en: http://www.corpoica.org.co/sitioweb/Archivos/Foros/caracterizacion_citricos1.pdf. Consultado: 22 Febrero 2014.
29. Facchin, V., Cavinato, C., Fatonea, F., Pavanb, P., Cecchia, F. y Bolzonellaa, D. (2013). Effect of trace element supplementation on the mesophilic anaerobic digestion of foodwaste in batch trials: The influence of inoculum origin. *Biochemical Engineering Journal* **70**: 71– 77.
30. Fernández Villagómez, G., Vázquez Borges, E. y Martínez Pereda, P. (2002). Inhibidores del proceso anaerobio: compuestos utilizados en porcicultura. *Ingeniería*. **6**(3): 67-71.
31. Ferrer, Y. y Pérez, H. (2010). Los microorganismos en la digestión anaerobia y la producción de biogás. Consideraciones en la elección del inóculo para el mejoramiento de la calidad y el rendimiento. *ICIDCA*, **43** (1): 9-20.
32. Fogler H Scott 2008. Elementos de ingeniería de las reacciones químicas, cuanta edición perason educación: 409-413.

33. Geifos, Frans. "El árbol al servicio del agricultor. Manual de agroforestería para el desarrollo rural". Vol 2. Enda-Caribe. Costa Rica, 1994.
34. Gerardi, M. H. (2003). The microbiology of anaerobic digesters. Wiley-interscience. USA.
35. Gergensen P. M. y León Y. S. (1999). Catalogue of the Vascular Plants of Ecuador: Missouri Botanical Garden Press, 1181p.
36. Grayson, C. (2012). Latinoamérica renovable: La Industria de Cítricos podría combinar su Tratamiento de Aguas con la Producción de Biogás. Disponible en: <http://latinoamericarenovable.com/?p=519>. Consultado: 1 Marzo 2014.
37. Guiot, S. R., Cimpoaia, R. y Carayon. G. (2011). Potential of Wastewater-Treating Anaerobic Granules for Biomethanation of Synthesis Gas Environ. Sci. Technol., **45**: 2006–2012.
38. Haroun, M. y Idris, A. (2009). Treatment of textile wastewater with an anaerobic fluidized bed reactor. Desalination, **237**: 357–366.
39. Hidalgo, M. D., y García Encina, P. A. (2002). Reactores biológicos de lecho fluidizado. Grupo de Tecnología Ambiental. Dpto. de Ingeniería Química, Universidad de Valladolid. Disponible en: <http://www.inese.es/html/files/pdf/amb/iq/391/07articulo.pdf>. Consultado: 1 Marzo 2014.
40. Jobling Purser, B.J., Thai, S.-M., Fritz, T., Esteves, S.R. Dinsdale, R.M. y Guwy, A.J. (2014). An improved titration model reducing over estimation of total volatile fatty acids in anaerobic digestion of energy crop, animal slurry and food waste. Water research, **61**: 162-170.
41. Jördening, H. J. y Buchholz, K. (2005) High-rate Anaerobic Wastewater Treatment. Environmental Biotechnology. Concepts and Applications 135-162.
42. Kaparaju, P.L.N. y Rintala, J.A. (2010). Thermophilic Anaerobic Digestion of Industrial Orange Waste. Environmental Technology, **27** (6): 623-633.
43. Khalid, A., Arshad, M., Anjum, M., Mahmood, T. y Dawson L. (2011). The anaerobic digestion of solid organic waste. Waste Management. **31**: 1737–1744.
44. Kim, J., Kim, K., Ye, H., Lee, E., Shin, C., Mccarty, P. L. y Bae, J. (2011). Anaerobic fluidized bed membrane bioreactor for wastewater treatment. Environmental Science and Technology, **45**(2), 576–581.

45. Kleerebezem, R. y Macarie, H., (2003). Anaerobic treatment systems offer important advantages over conventionally applied aerobic processes for removing organic pollutants from water-based streams. *56-64*.
46. Kondusamy, D. y Kalamdhad, A. S. (2014). Pre-treatment and anaerobic digestion of food waste for high rate methane production – A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **2**: 1821–1830.
47. Koppa, A. y Pullammanappallil, P. (2013). Anaerobic digestion of peel waste and wastewater for on site energy generation in a citrus processing facility. *Energy*. **60**: 62-68.
48. Kothari, R., Pandey, A. K., Kumar, S., Tyagi, V. V., y Tyagi, S. K. (2014). Different aspects of dry anaerobic digestion for bio-energy: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **39**: 174–195.
49. Kumar, A., Kumar Yadav, A., Sreekrishnan, T.R., Satya, S. y Kaushik, C.P. (2008). Treatment of low strength industrial cluster wastewater by anaerobic hybrid reactor. *Bioresource Technology* **99**: 3123–3129.
50. Lane, A.G. (1984). Anaerobic digestion of orange peel. *Food Technol Aust*; **36**: 125-7.
51. Li, Y., Park, S. Y. y Zhu, J. (2011). Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*: **15**: 821–826.
52. Lin, Y., Lü, F., Shao L. and He., P. (2013). Influence of bicarbonate buffer on the methanogenetic pathway during thermophilic anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, **137**: 245–253.
53. López, A. (2009). Gestión de mecanismos de desarrollo limpio en industrias cítricas: tratamiento de efluentes con captación y valorización de biogás. 309-326
54. Lorenzo-Acosta, Y. y Obaya-Abreu, M. C. (2005). La digestión anaerobia. Aspectos teóricos. Parte I. Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA) **1**, 35-48.
55. Luna-Montalvo, D. B. (2010). Evaluación de la desnitrificación en un reactor anaerobio híbrido. Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Orizaba, México.

56. Lübken, M., Wichern, M., Schlattmann, M., Gronauer, A. y Horn, H. 2007. Modelling the energy balance of an anaerobic digester fed with cattle manure and renewable energy crops. *Water research*, **41**(18):4085-96.
57. Martí, O. N. 2006. Phosphorus precipitation in anaerobic digestion process. *DISERTATION.COM.*, Florida, USA
58. Mata-Alvarez, J. (2003). Biomethanization of the Organic Fraction of Municipal Solid Wastes. IWA Publishing, Barcelona, España.
59. Metcalf & Eddy, Inc. (1985). Ingeniería sanitaria. Tratamiento, evacuación y reutilización de aguas residuales. Ed. Labor S.A. Barcelona.
60. Método 5520 E "Soxhlet Extraction Method". Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, USA, American Public Health Association (APHA), Washington, DC 20005, 19th Edition 1995, pp 5-34.
61. Migliavacca, J., (2011). Tratamiento anaerobio de efluentes cítricos con captación de biogás para la reducción de gases de efecto invernadero. Tesis de maestría, Tucumán.
62. Moreno-Rincón, C. (2003). Tratamiento de aguas residuales en la Embotelladora coca-cola mediante un reactor de lecho fluidizado inverso. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma Metropolitana. México D.F.
63. Noyola, A., y Tinajero, A. (2005). Effect of biological additives and micronutrients on the anaerobic digestion of physicochemical sludge. *Water Science and Technology*. **52**(1-2):275–281.
64. Ortner, M., Rachbauer, L., Somitsch, W. y Fuchs, W. (2014). Can bioavailability of trace nutrients be measured in anaerobic digestion?. *Biochemical Engineering Journal*. **70**: 71– 77.
65. Oyanedel, V., Garrido, J.M. y Méndez, R. (2003). Nuevos biorreactores híbridos para el tratamiento de aguas residuales. *Tratamiento de aguas residuales. Ingeniería Química*, 171-178.
66. Parra Huertas; R. A. y Campos Montiel, R. G. (2013). Tratamiento de lactosuero ácido en un reactor UASB a diferentes cargas constantes y puntuales. *Producción + Limpia*: **.8**, (2):60-71.
67. Pavlostathis, S. G. y Giraldo-Gómez, E. (1991). Kinetics of Anaerobic Digestion. *Water. Science and Technology*. **24** (8): 35-59.

68. Pérez, A. y Torres, P. (2008). Índices de alcalinidad para el control del tratamiento anaerobio de aguas residuales fácilmente acidificables. *Ingeniería y Competitividad*, **10**(2): 41 – 52.
69. Prévex L. y Sánchez-Osuma M. (2007). Manual de producción más limpia para el sector industrial trícola. Organización de las Naciones Unidas para el Desarrollo Industrial (ONUDI), Red Nacional de Producción Más Limpia de Cuba (RNPML), Instituto para Inves.
70. Ramakrishnan, A. y Surampalli, R.Y. (2012). Comparative performance of UASB and anaerobic hybrid reactors for the treatment of complex phenolic wastewater. *Bioresource Technology*. **123**: 352–359.
71. SAGARPA (2012). México, entre los líderes en producción de cítricos a nivel mundial. Disponible en: <http://www.sagarpa.gob.mx/Delegaciones/sanluispotosi/boletines/Paginas/BOL1301112.aspx>. Consultado: 8 Abril 2014.
72. Saucedo-Terán, R. A., Nevárez-Moorillón, G. V., Bautista-Margulis, R. G. y Manzanares-Papayanopoulos, L. I. (2008). Materiales de soporte para el crecimiento de biopelícula en un reactor de lecho fluidizado. *Medio ambiente y desarrollo sustentable*. **2**, (2): 118-130.
73. SEMARNAT (2013) SNIARN: **Indicadores de calidad del agua**. Disponible en: http://dgeiawf.semarnat.gob.mx:8080/ibi_apps/WFServlet?IBIF_ex=D3_R_AG_UA05_01&IBIC_user=dgeia_mce&IBIC_pass=dgeia_mce Consultado: 16/09/2014.
74. Shin, S.G., Lee, S., Lee, C., Hwang, K. y Hwang, S. (2010). Qualitative and quantitative assessment of microbial community in batch anaerobic digestion of secondary sludge. *Bioresource Technology*. **101**: 9461–9470.
75. Shin. C., Bae, J. y McCarty, P. L. (2011). Lower operational limits to volatile fatty acid degradation with dilute wastewaters in an anaerobic fluidized bed reactor. *Bioresource Technology*. **109**: 13–20.
76. SIAP (2013). Servicio de Información y Estadística Agroalimentaria y Pesquera). Consulta de indicadores de producción, precios y márgenes de comercialización nacional de naranja. Disponible: www.siap.sagarpa.gob.mx. Consultado 8 Abril 2014.
77. Siegert I y Banks C. (2005). The effect of volatile fatty acid additions on the anaerobic digestion of cellulose and glucose in batch reactors. *Process Biochem*. **40**: 3412–8.

78. Soto-Sánchez, O. (2002). Desnitrificación de vertidos salinos con alta carga. Tesis de Doctorado. Universidad de Concepción.
79. Sowmeyan, R. y Swaminathan, G. (2008). Performance of inverse anaerobic fluidized bed reactor for treating high strength organic wastewater during start-up phase. *Bioresource Technology*. **99**: 6280–6284.
80. Redzwan, G. and Banks, C. J. (2010). Supplementation of ammonium bicarbonates for the treatment of fruit cordial wastewater by anaerobic digestion process. *Anaerobe*, 16: 34–37.
81. Sung, S. y Liu, T. (2003). Ammonia inhibition on thermophilic anaerobic digestion. *Chemosphere*. **53**(1):43-52.
82. Valdés, P., Guerrero, B., Nieves, G, y De la Torre, V. (1994). Tratamiento de aguas residuales cítricas por vía anaerobia. *Rev. Int Contam. Ambient.* **10**(2): 69-75.
83. VanRollegham (2003). Improved Monitoring to improve OLR and Reduce Retention time, *Water Science and Technology*.
84. Viuda-Martos, M., Fernandez-Lopez, J., Sayas-Barbera, E., Esther Sendra, E., and y Perez-Alvarez, J. A. (2011). Physicochemical characterization of the orange Juice waste water of a citrus by-product. *Journal of food processing and preservation* **35** (2011); 264–271.
85. Ward, A. J., Hobbs, P. J., Holliman, P. J. y Jones, D. L. (2008). Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. *Bioresource Technology*, **99**: 7928–7940.
86. Wikandari, R., Gudipudi, S., Pandiyan, I., Millati, R. y Taherzadeh. M. J. (2013). Inhibitory effects of fruit flavors on methane production during anaerobic digestion. *Bioresource Technology* **145**: 188–192.
87. Ying, Z.; Yang L.; Miao H. y Zhao J. (2014). Acclimation of the trichloroethylene-degrading anaerobic granular sludge and the degradation characteristics in an upflow anaerobic sludge blanket reactor. *Water Science & Technology*. **69**: 120-127.
88. Yu, Y., Lee, C., Kim, J. y Hwang, S. (2005). Group-specific primer and probe sets to detect methanogenic communities using quantitative real-time polymerase chain reaction. *Biotechnology and Bioengineering*. **89** (6): 670–679.