

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

OPCIÓN I.- TESIS

TRABAJO PROFESIONAL

**“Aprovechamiento de un lodo residual de la industria
citrícola para la generación de bioenergéticos”.**

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

PRESENTA:

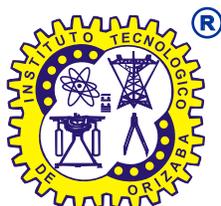
I.Q. Luis Alfredo Hernández Vásquez

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Alejandro Alvarado Lassman

CODIRECTOR DE TESIS:

M.I. Norma Alejandra Vallejo Cantú



FECHA: 29/11/2018
DEPENDENCIA: POSGRADO
ASUNTO: Autorización de Impresión
OPCIÓN: I

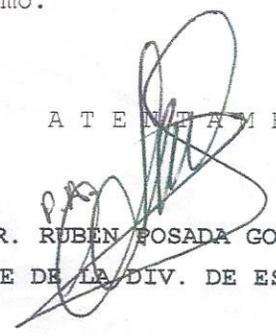
C. LUIS ALFREDO HERNANDEZ VASQUEZ
CANDIDATO A GRADO DE MAESTRO EN:
CIENCIAS EN INGENIERIA QUIMICA

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:

"APROVECHAMIENTO DE UN LODO RESIDUAL DE LA INDUSTRIA CITRICO LA
PARA LA GENERACION DE BIOENERGETICOS".

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

A T E N D I E M E N T E


DR. RUBEN POSADA GOMEZ
JEFE DE LA DIV. DE ESTUDIOS DE POSGRADO

C.A. TITULACIÓN



SECRETARIA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA
INSTITUTO
TECNOLÓGICO
DE ORIZABA

ggc





FECHA : 21/02/2018

ASUNTO: Revisión de Trabajo Escrito

C. RUBEN POSADA GOMEZ
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. :

LUIS ALFREDO HERNANDEZ VASQUEZ

la cual lleva el título de:

"APROVECHAMIENTO DE UN LODO RESIDUAL DE LA INDUSTRIA CITRICOLA PARA LA GENERACION DE BIOENERGETICOS".

Y concluyen que se acepta.

A T E N T A M E N T E

PRESIDENTE : DR. ALEJANDRO ALVARADO LASSMAN

SECRETARIO : M. I. NORMA ALEJANDRA VALLEJO CANTU

VOCAL : M. I. ADRIAN REYES BENITEZ

VOCAL SUP. : DRA. GUADALUPE LUNA SOLANO

FIRMA

FIRMA

FIRMA

FIRMA

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

OPCION: I Tesis



DEDICATORIAS

Gracias a Dios por permitirme concluir esta esta etapa de mi vida, gracias por guiarme y colmarme de tantas bendiciones.

Un agradecimiento especial a mis asesores de tesis: Alejandro Alvarado Lassman y Norma A. Vallejo Cantú, que como profesores y directores de este trabajo siempre me apoyaron y orientaron, gracias por sus consejos y en especial por creer en mí, son un gran ejemplo de dedicación, esfuerzo y trabajo en equipo.

Al consejo nacional de ciencia y tecnología (CONACYT) por la beca otorgada durante estos 2 años para realizar mis estudios de posgrado. A mi alma mater el Instituto Tecnológico de Orizaba, voy a poner siempre muy en alto su nombre y demostrar la gran institución que somos.

Muy especialmente a mis padres, hermanos y abuelita por todo el apoyo incansable que han tenido conmigo a lo largo de mi vida, por sus consejos, cariño, palabras y regaños, pero sobre todo gracias por su amor incondicional.

Mis grandes amigos Víctor, Sergio, Lily, Marín, Francisco, Gerardo, Laura, Erick les quiero dar las gracias por sus consejos, por su apoyo en el laboratorio, fuera de este, gracias por su amistad.

A mis amigos del laboratorio: Luis pablo, Karina, Kelvin, Lily Nativitas, Diana, Medina, Nadia, Imelda, Daniela, Verónica, gracias por su apoyo.

A mis amigos y hermanos Marlenne, Macías, Joce, pucho, maguis, Luis, Álvaro gracias por su apoyo, palabras y consejos, pero en especial gracias por su cariño y amistad a lo largo de estos años.

RECONOCIMIENTOS

- *Pretratamiento térmico de un lodo residual de la industria citrícola para la generación de bioenergéticos.* Academia mexicana de investigación y docencia en ingeniería química (AMIDIQ). Ixtapa Zihuatanejo, Gro., México, 12 de mayo de 2017
- *Tratamiento de un inóculo anaerobio para su pre-hidrólisis y eliminación de patógenos.* Coloquio de investigación multidisciplinario (CIM). Instituto Tecnológico de Orizaba, 19 de octubre 2018

RESUMEN

Aprovechamiento de un lodo residual de la industria citrícola para la generación de bioenergéticos

Elaborado por: I.Q. Luis Alfredo Hernández Vásquez

Dirigida por: Dr. Alejandro Alvarado Lassman

M.I.Q Norma Alejandra Vallejo Cantú

México es un país líder en producción de cítricos, ocupa el quinto lugar en producción de naranja, pero es a nivel nacional el estado de Veracruz el que ocupa el primer lugar en producción de cítricos. Sin embargo, la industria citrícola produce una cantidad considerable de residuos sólidos y líquidos, los cuales en su mayoría son desaprovechados, existen algunas alternativas como la digestión anaerobia de los residuos cítricos la cual puede producir combustibles en forma de gas metano y de la misma manera mitigar el impacto ambiental.

En el presente trabajo se realizó un pretratamiento térmico a un inóculo anaerobio ya que éste permite la solubilización de la materia orgánica y logra inactivar microorganismos patógenos esto con el fin de mejorar y aumentar la biodegradar un lodo de la industria citrícola y aunado a esto tener una producción de bioenergéticos en forma de biogás a través de digestión anaerobia.

El inóculo anaerobio se pretrato térmicamente a tres diferentes temperaturas de 70,80 y 90°C y tres tiempos de exposición de 1,1.5 y 2 horas, siendo el tratamiento de 90°C por una hora el que da mejores resultados puesto que logra inactivar por completo el contenido de patógenos y a su vez solubiliza la materia orgánica. Posteriormente se evaluó la biodegradabilidad del inóculo sin pretratamiento y pretratado, obteniendo una mayor producción de biogás con el inóculo sin pretratamiento, pero el inóculo pretratado logra alcanzar porcentajes de biodegradabilidad mayores.

ABSTRACT

Use of a residual sludge from the citrus industry for the generation of bioenergetics

By: I.Q. Luis Alfredo Hernández Vásquez

Advisor(s): Dr. Alejandro Alvarado Lassman

M.I.Q Norma Alejandra Vallejo Cantú

Mexico is a leading country in citrus production, ranks fifth in orange production, but it is nationally the state of Veracruz that occupies the first place in citrus production. However, the citrus industry produces a considerable amount of solid and liquid waste, which are mostly wasted, there are some alternatives such as the anaerobic digestion of citrus waste which can produce fuels in the form of methane gas and in the same way mitigate the environmental impact.

In the present work a thermal pre-treatment was performed on an anaerobic inoculum since it allows the solubilization of the organic matter and manages to inactivate pathogenic microorganisms this in order to improve and increase the biodegrade of a sludge from the citrus industry and coupled with this having a production of bioenergetics in the form of biogas through anaerobic digestion.

The anaerobic inoculum was thermally pretreated at three different temperatures of 70.80 and 90 ° C and three exposure times of 1,1.5 and 2 hours, with the 90 ° C treatment for one hour giving the best results since it inactivates completely the content of pathogens and in turn solubilizes the organic matter. Subsequently, the biodegradability of the inoculum without pretreatment and pretreatment was evaluated, obtaining a greater production of biogas with the inoculum without pretreatment, but the pre-treated inoculum achieves reaching higher biodegradability percentages.

INDICE

INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS.....	3
OBJETIVO GENERAL.....	3
OBJETIVOS PARTICULARES	3
CAPÍTULO 1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	4
1.1 Panorama de la industria cítrica.....	4
1.1.2 Naranja: panorama nacional y mundial	4
1.1.3 La naranja y su composición	6
1.1.4 Importancia de la producción de cítricos	7
1.1.5 Descripción del proceso de la industria cítrica.....	8
1.1.6. Impacto ambiental de la industria cítrica	10
1.1.7 Características del residuo cítrico.....	11
1.1.8 Usos actuales del residuo cítrico	12
1.1.9 Coagulación- floculación	12
1.1.10 Lodo residual.....	14
1.2 Digestión anaerobia de los residuos cítricos	14
1.2.1 Hidrólisis	16
1.2.2 Acidogénesis.....	16
1.2.3 Acetogénesis.....	17
1.2.4 Metanogénesis	17
1.2.5 Temperatura.....	18
1.2.6 Macronutriente y Micronutrientes	18
1.2.7 Alcalinidad y pH	19

1.2.8 Carga volumétrica aplicada	19
1.2.9 Biogás	20
1.2.10 Co-digestión:	21
1.2.11 Panorama actual de la digestión anaerobia de los residuos cítricos:	22
1.3.1 Inóculo	23
1.3.2 Características y propiedades de las excretas bovinas	24
1.3.3 Uso de excretas bovinas en digestión anaerobia	25
1.4. Tratamiento de lodos residuales	26
1.4.1 Tipos de tratamiento y estabilización de lodos residuales	27
1.4.2 Pretratamiento térmico	28
1.4.3 Uso y clasificación de biosólidos	30
1.4.4 Panorama actual del pretratamiento térmico	30
CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS	33
2.1. Obtención de las muestras	34
2.1.1 Acondicionamiento	35
2.2. Caracterización	35
2.2.1. Análisis y determinación	36
2.2.2 Determinación de pH	36
2.2.3 Determinación de DQO _T y DQO _s	37
2.2.4 Determinación de ST y SV	38
2.2.5 Composición de Biogás	39
2.3. Pretratamiento térmico	39
2.4 Evaluación de la biodegradabilidad anaerobia	40
2.4.1 Etapa 1: pruebas de biodegradabilidad de IAS	40

2.4.2 Etapa 2: desarrollo de un inóculo anaeróbico especializado	42
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	45
3.1 Obtencion de las muestras	45
3.2 Caracterización.....	45
3.3 Evaluacion del pretratamiento térmico	46
3.3.1 Sólidos totales y volátiles	46
3.3.2 Inactivación de microorganismos patógenos	48
3.3.3 Análisis estadístico del pretratamiento térmico.....	50
3.4. Evaluación de la biodegradabilidad anaerobia	51
3.4.1 Etapa 1: pruebas de biodegradabilidad de IAS.....	51
3.4.2 Etapa 2: desarrollo de un inóculo anaeróbico especializado	55
3.4.3 Pruebas de biodegradabilidad al IAP	55
3.4.4 Análisis estadístico de la biodegradabilidad del IAP	59
CONCLUSIONES	61
RECOMENDACIONES	63
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65

LISTA DE FIGURAS

	Pag.	
1.1	Producción de naranjas por continente	5
1.2	Principales países productores de naranja en el mundo	5
1.3	Partes de la naranja	7
1.4	Diagrama del proceso de jugo de naranja	9
1.5	Etapas de la digestión anaerobia	17
1.6	Aplicación de Biogás	21
2.1	Etapas de la metodología general para esta investigación.	33
2.2	Planta procesadora de cítricos	34
2.3	Biodigestor de geomembrana	34
2.4	Espesamiento del IAS por gravedad	35
2.5	Potenciómetro	37
2.6	Centrífuga, placa digestora y espectrofotómetro utilizados	37
2.7	Balanza analítica, estufa con muestras, mufla utilizados	38
2.8	Matraces con muestra, baño termostático, controlador de temperatura.	39
2.9	Etapas para la biodegradabilidad del IAS	40
2.10	Montaje de pruebas de biodegradabilidad	41
2.11	Desarrollo del IAE.	43
3.1	Sensor de temperatura, controlador de temperatura, baño termostático	46
3.2	ST del inóculo obtenido después de los diferentes pretratamientos térmicos.	47
3.3	SV del inóculo obtenido después de los diferentes tratamientos térmicos.	48
3.4	Inactivación de coliformes fecales del inóculo obtenido después de los diferentes tratamientos térmicos.	49
3.5	Inactivación de salmonella spp. del inóculo obtenido después de los diferentes tratamientos térmicos.	50

3.6	ANOVA generado para el pretratamiento térmico.	50
3.7	Gráficas de medias generado para el pretratamiento térmico	51
3.8	Monitoreo del contenido de ST en cinéticas de IAS	52
3.9	Monitoreo del contenido de SV en cinética de IAS	53
3.10	Monitoreo de pH en cinética de IAS	54
3.11	Producción de biogás en cinética de IAS	55
3.12	Monitoreo del contenido de ST en cinética de IAP.	56
3.13	Monitoreo del contenido de SV en cinética de IAP.	57
3.14	Monitoreo de pH en cinética de IAP.	58
3.15	Producción de biogás en cinética de IAP.	58
3.16	ANOVA generado para la biodegradabilidad.	59
3.17	Gráficas de medias generado para la biodegradabilidad.	60

LISTA DE TABLAS

	Pag.	
1. 1	Composición de la naranja	7
1. 2	Propiedades de los residuos cítricos	11
1. 3	Caracterización de los residuos cítricos	12
1. 4	Rangos de temperatura para diversas bacterias	18
1. 5	Diferentes fuentes de inóculos para reactores anaerobios	24
1. 6	Caracterización de excretas bovinas	25
1. 7	Límites máximos permisibles de patógenos y parásitos en los lodos.	29
1. 8	Uso y clasificación de biosólidos	30
2. 1	Parámetros empleados en la caracterización.	36
2. 2	Formulación de los tratamientos para obtener un inóculo pretratado	39
2. 3	Formulación de los tratamientos para obtener un inóculo especializado	43
3. 1	Caracterización física y química.	45
3. 2	Caracterización microbiológica.	48

NOMENCLATURA

Abreviatura	Significado	Unidad
DQO	Demanda Química de Oxígeno	g/L
DQOT	Demanda Química de Oxígeno Total	g/L
DQOS	Demanda Química de Oxígeno Soluble	g/L
ST	Sólidos Totales	g/g
SV	Sólidos Volátiles	g/g
DA	Digestión Anaerobia	-
LRC	Lodo Residual Citrícola	-
IAS	Inóculo Anaerobio Sin pretratamiento	-
IAP	Inóculo Anaeróbico Pretratado	-
IAE	Inóculo Anaerobio Especializado	-
RLFI	Reactor de Lecho Fluidizado Inverso	-
HTP	Pretratamiento hidrotérmico (por sus siglas en ingles)	-
AGV's	Ácidos Grasos Volátiles	-
CVA	Carga Volumétrica Aplicada	-
m/m	masa-masa	%
NMP	Número Más Probable	-
CRETIB	Corrosividad, Reactividad, Explosividad, Toxicidad y Biológico Infecciosas	-

INTRODUCCIÓN

En los últimos años la industria citrícola nacional ha experimentado un gran auge, situando a México dentro de los grandes productores internacionales, a nivel mundial, México ocupa el quinto lugar en producción de naranja después de Brasil, Estados Unidos, la India y China (SAGARPA, 2015). A nivel nacional el estado de Veracruz ocupa el primer lugar en producción de cítricos, por ello la industria citrícola se ha establecido principalmente en regiones tropicales y subtropicales y el cultivo de cítricos es una actividad predominante en muchos municipios del estado (SIAP, 2015).

La industria citrícola produce una cantidad considerable de residuos sólidos y líquidos, los cuales en su mayoría son desaprovechados (Rezzadori et al., 2012). Aunado a esto se tiene un consumo elevado de agua durante el proceso de elaboración, los cuales tiene que ser tratados por procesos ya sea físicos o químicos generando lodos residuales, estos lodos se deben tratar para facilitar su manejo y evitar posibles problemas, la digestión anaerobia puede ser una verdadera opción atractiva (Coelho et al., 2011).

La digestión anaerobia está influenciada por diferentes factores, en donde la relación inóculo- sustrato es un factor clave para la optimización del proceso. (Parra-Orobio et al., 2015) Sin embargo, la presencia de compuestos orgánicos complejos, microorganismos patógenos, sustancias poliméricas extracelulares, y diversos compuestos inhibidores dificulta considerablemente la eficacia del proceso de digestión anaerobia de lodos residuales (Anjum et al., 2016). Mediante la aplicación de un pretratamiento térmico se puede generar un inóculo rico en nutrientes disponibles, libre de microorganismos patógenos.

Hasta ahora, la mayor parte de investigaciones sobre el pretratamiento térmico se realiza a un alto rango de temperatura lo que implica un enorme consumo de energía,

acompañada de alta presión esto impone exigencias estrictas en los dispositivos e incurre en costos altos (Appels et al., 2010).

Precisamente en este trabajo se busca analizar el pretratamiento térmico a bajos rangos de temperatura, esto con fin del evaluar la inactivación de microorganismos patógenos y solubilización de materia orgánica presente en un inóculo anaerobio, para ello se empleó un diseño de experimento 3^2 .

Posterior al pretratamiento se evaluó el potencial de biodegradabilidad del inóculo con pretratamiento y sin pretratamiento térmico para dichas pruebas el inóculo se alimentó con diferentes proporciones de lodo proveniente de la industria citrícola.

En el capítulo 1 se presentan el panorama actual de la industria citrícola en nuestro país y en el estado de Veracruz, posteriormente se analiza la problemática ambiental que genera la industria citrícola para finalmente analizar el papel de la digestión anaerobia y el pretratamiento térmico a los lodos residuales. En el capítulo 2 se presentan los materiales, métodos y técnicas que se utilizaron para pretratar y evaluar el inóculo anaerobio, y posteriormente evaluar el potencial de biodegradabilidad todo esto con el fin de lograr los objetivos planteados en este trabajo. Finalmente, en el capítulo 3 se presentan los resultados de esta tesis, así como el análisis, comparación y discusión de estos, a su vez se dan recomendaciones para futuros trabajos.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar el potencial de producción de biogás, a partir de la degradación de materia orgánica presente en un lodo residual de la industria citrícola aplicando digestión anaerobia.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Caracterizar el lodo residual de la industria citrícola.
- Desarrollar el inóculo anaeróbico.
- Evaluar la aplicación de un pretratamiento térmico.
- Realizar pruebas de biodegradabilidad anaerobia con lodos sin pretratar y pretratado.

CAPÍTULO 1

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

CAPÍTULO 1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 Panorama de la industria cítrica

En los últimos años la industria cítrica nacional ha experimentado un gran auge, situando a México dentro de los grandes productores internacionales y dejando una derrama económica en los estados y municipios que tradicionalmente se dedican a ello. Aunado a este desarrollo económico también han venido severos problemas ambientales debido al mal manejo que se le da a los grandes volúmenes de desechos que dicha industria produce, los cuales debido a sus características fisicoquímicas resultan ser una gran fuente contaminante para el suelo y principalmente el agua. En los últimos años los esfuerzos científicos en el área de ingeniería ambiental han tratado de revalorizar estos residuos y a su vez darles algún tipo de tratamiento que ayude a paliar su efecto sobre el ecosistema. La naranja es una fruta cítrica consumida en grandes cantidades alrededor del mundo, en su forma natural sin cáscara o como jugo. Es asociada generalmente con un bajo costo y contiene muchos nutrientes incluyendo vitamina C, A y B, minerales (calcio, fósforo y potasio), fibra dietética y muchos fitoquímicos incluyendo flavonoides, aminoácidos, ácidos fenólicos y carotenoides (Rezzadori et al., 2012).

1.1.2 Naranja: panorama nacional y mundial

El cultivo de cítricos es una industria preponderante y significativa económicamente en Estados Unidos, Brasil, México, China, India, Irán y la mayor parte del Mediterráneo incluida España y Grecia (Koppar y Pullammanappallil, 2013).

Como se observa en la Figura 1.1 el continente que tiene una mayor producción es el americano con un 45 %. México es líder en producción de cítricos, a nivel mundial, México ocupa el quinto lugar en producción de naranja, como se observa en la Figura

1.2 México esta después de Brasil, Estados Unidos, la India y China. Para el año 2015 México produjo 4,515,520.33 ton. La exportación anual desde México es de 48 mil 998 toneladas en fruto hacia Estados Unidos, Países Bajos y el Reino Unido (SAGARPA, 2015).

El estado de Veracruz ocupa el primer lugar en producción de cítricos a nivel nacional con aproximadamente 2,336,426.80 ton/año, por ello la industria cítrica se ha establecido principalmente en regiones tropicales y subtropicales y el cultivo de cítricos es una actividad predominante en muchos municipios del estado (SIAP, 2015).

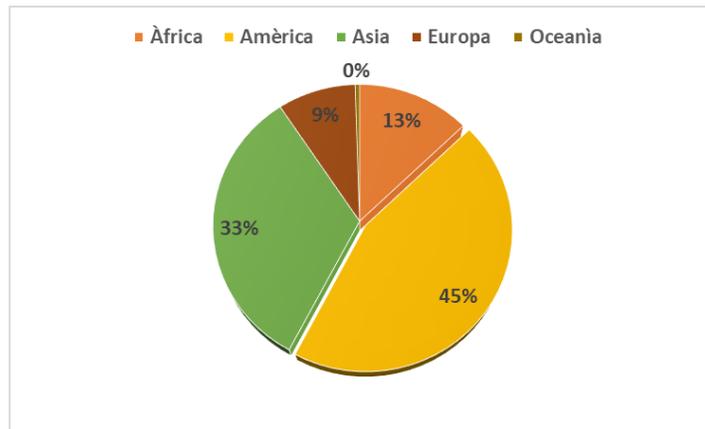


Figura 1.1 Producción de naranjas por continente. (FAOSTAT, 2015)

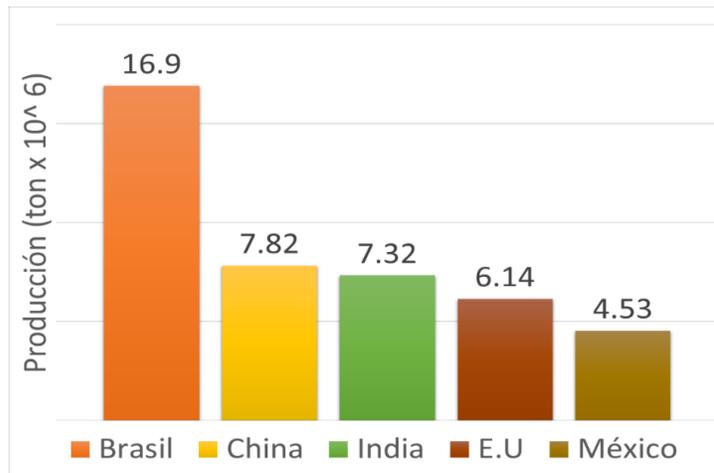


Figura 1.2 Principales países productores de naranja en el mundo (FAOSTAT, 2015)

1.1.3 La naranja y su composición

En general la naranja está conformada en una gran cantidad por agua, contiene niveles moderados de proteínas. Los principales carbohidratos incluyen monosacáridos como la *glucosa* y *fructuosa*, oligosacáridos como la sacarosa y polisacáridos como las pectinas. La naranja (*Citrus Cinensis*) es una fruta cítrica mayormente consumida en grandes cantidades alrededor del mundo, en su forma natural sin cáscara o como jugo. Es asociada generalmente con un bajo costo y contiene muchos nutrientes incluyendo vitamina C, A y B, minerales (calcio, fósforo y potasio), fibra dietética y muchos fitoquímicos incluyendo flavonoides, aminoácidos, ácidos fenólicos y carotenoides (Rezzadori et al., 2012).

De los frutos cítricos todas las partes pueden ser aprovechadas industrialmente, obteniendo como producto principal el zumo del cítrico en forma simple y concentrada. Le sigue en importancia los aceites esenciales, con el 31 % del valor de la producción de la industria citrícola, y la cáscara deshidratada, con el 14 %. Otros subproductos que se obtienen son las pectinas, celdillas, mieles cítricas, principios activos, suplementos dietéticos, entre otros. En la Figura 1.3 se muestra el corte radial de un fruto de la especie *Citrus Sinensis*, los tres componentes principales de la naranja: exocarpo, mesocarpo y endocarpo (Roussos, 2011).

Las características fisicoquímicas específicamente de la cáscara de naranja en su variedad *Citrus Sinensis*, lo vuelven un residuo de pH ácido, con elevado porcentaje de humedad y alta concentración de carbohidratos (Cerón-Salazar y Cardona-Alzate, 2011) como se puede ver en la Tabla 1.1.



Figura 1.3 Partes de la naranja

Tabla 1. 1 Composición de la 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
% de Humedad	85.9 ± 1.6
% de Grasas materia seca	1.55 ± 0.17
% de Cenizas materia seca	3.29 ± 0.19
% de Proteínas materia seca	6.16 ± 0.23
% de Carbohidratos materia seca	89 ± 1.1
Lignina	3.2 ± 0.4
% de Pectina materia seca	17 ± 5

1.1.4 Importancia de la producción de cítricos

En la actualidad, los cítricos representan el cultivo de mayor valor e importancia en términos de comercio internacional, esto debido a la gran derrama económica que tiene incluso en su transformación industrial. Existen dos mercados claramente distinguibles dentro de este sector; el mercado de frutos frescos y el mercado de jugos. En el mercado de frutos frescos predomina el comercio de la naranja, sin embargo, en

las dos últimas décadas ha aumentado considerablemente el comercio internacional de otros cítricos pequeños, fundamentalmente de tangerinas, clementinas y mandarinas (SAGARPA, 2015).

1.1.5 Descripción del proceso de la industria cítrica

Durante la producción del jugo de naranja, cerca del 50 % en peso de la naranja fresca se transforma en jugo, generando grandes cantidades de residuo (cáscara, pulpa, semilla, hojas y las naranjas que no cumplen los estándares de calidad) como se ve en la Figura 1.4, a su vez la mitad de naranja que se desecha lleva consigo aproximadamente un 82 % de humedad. Esta gran cantidad de residuo en su mayoría de veces es esparcida como abono de tierras en áreas aledañas a la planta de producción o usado como alimento de animales de establo. Después de la extracción del jugo de naranja, la cáscara, las semillas y la pulpa son usualmente transformados en alimento de ganado. El residuo líquido es esparcido generalmente al ambiente, conocido como “aguas amarillas” resultando un grave problema ambiental debido a su elevada carga orgánica.

Migliavacca (2011) describe las partes del proceso en una planta cítrica que genera mayor cantidad de efluentes cítricos:

- Proceso de lavado, zarandado y prensado de cáscara.
- Centrífugas del proceso de extracción de aceite esencial y jugos concentrados.
- Pre-secador y secador del proceso de extracción del jugo de limón.
- Procesos de lavado de columnas filtros y planta en general cuando se termina la producción diaria.
- Recambio de aguas de lavado.

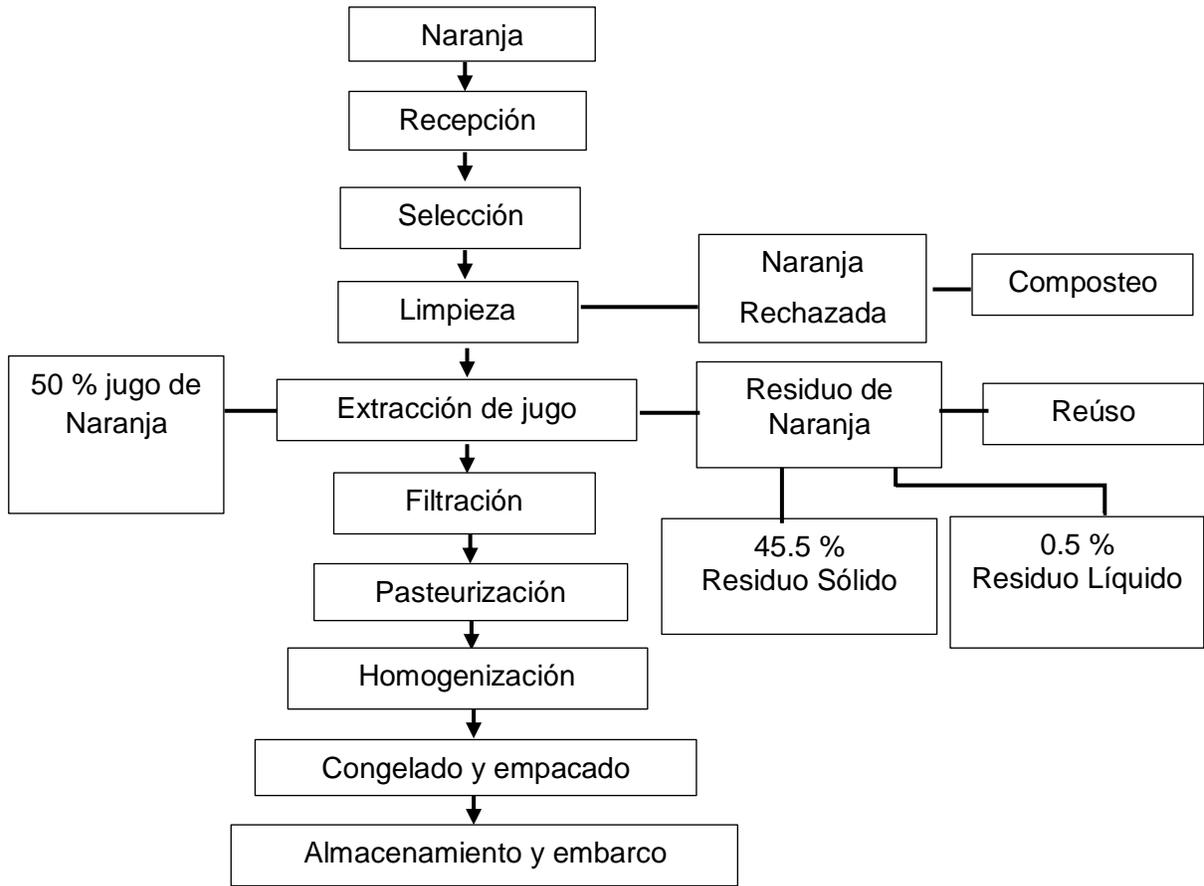


Figura 1.4 Diagrama del proceso de jugo de naranja (Rezaadori et al., 2012).

Debido a la naturaleza misma del proceso en una planta procesadora de jugo de naranja se generan enormes cantidades de aguas residuales tal como lo muestra la Figura 1.4. En general los residuos que se generan constan en su mayoría de residuos sólidos, aunque con una gran cantidad de humedad, por lo que tratarlos por procesos tradicionales (lagunas aerobias) resulta además de poco práctico muy costoso. Los residuos cítricos tienen alto contenido orgánico consiste en varios carbohidratos solubles e insolubles, haciéndolos muy susceptibles a ser tratados por digestión anaerobia (Koppar y Pullammanappallil, 2013).

1.1.6. Impacto ambiental de la industria citrícola

La producción de jugo de naranja a escala industrial produce una cantidad considerable de residuos sólidos y líquidos, alrededor de 20 millones de toneladas anuales, los cuales son considerados mayormente como desechos. En general los residuos de la naranja no tienen valor económico aun cuando su composición química es rica en azúcares solubles, celulosa, hemicelulosa, pectina y aceites esenciales que pueden ser la base de muchos procesos químicos. Durante la producción de jugo de naranja únicamente la mitad de la naranja en peso se transforma en jugo generando grandes cantidades de residuo (cáscara, pulpa, semillas, restos de naranja que no alcanzó los requerimientos de calidad, etc.). Esta gran cantidad de residuos en muchos de los casos son esparcidos en terrenos, usados para alimentar el ganado o incinerados. La disposición incorrecta de estos residuos produce una grave contaminación en términos de demanda bioquímica de oxígeno (Rezzadori et al., 2012).

Las aguas residuales provenientes de las industrias cítricas típicamente contienen condensados, agua de lavado y licor proveniente del prensado. La forma más común de tratar este tipo de aguas residuales es usando lagunas o procesos de lodos activados, pero los elevados costos de combustible y electricidad, así como la disposición de los lodos ha aumentado enormemente el interés por usar procesos anaeróbicos (Koppar y Pullammanappallil, 2013).

El producto semisólido contenido del jugo centrifugado está mayormente compuesto por membranas residuales de endocarpio, vesículas y partículas de exocarpio. Este residuo también es rico en azúcares, fibras y otras sustancias residuales. Este desecho (varias toneladas por día en una planta procesadora de mediano tamaño) causa severos impactos ambientales y económicos debido a su fermentabilidad. Además, debido a su alto contenido de agua (alrededor de 86 %) presenta dificultades para su

secado en algún artefacto industrial, mientras que su gran contenido de materia orgánica impide su fácil disposición (Tripodo et al., 2004).

1.1.7 Características del residuo cítrico

La valorización de los residuos cítricos requiere del conocimiento de su composición química. Rezzadori et al. (2012) mencionan que como resultado de sus análisis químicos practicado a dicho residuo encuentran que está compuesto por 16.9 % de azúcares solubles, 9.21 % de celulosa, 10.5 % de hemicelulosa y 42.5 % de pectina, la cual es su principal componente.

Existen trabajos de investigación en los que se han evaluado las características y los componentes de los residuos cítricos, sin embargo, estos estudios reportan cantidades de propiedades diferentes ya que los residuos obtenidos son de diversas industrias. En la Tabla 1.2 se muestran los múltiples compuestos de los residuos cítricos, y en la Tabla 1.3 se muestra la caracterización de los residuos cítricos.

Tabla 1.2 Propiedades de los residuos cítricos (Cantidad contenida en 100g)

Componente	Unidad	Rivas et al., 2008	Pourbafrani et al., 2010
Azúcares solubles	g	16.9	22.9
Celulosa	g	9.21	22
Hemicelulosa	g	10.5	11.09
Lignina	g	--	2.19
Pectina	g	42.5	25
Proteína	g	--	6.07
Ceniza	g	--	3.73
D-Limoneno	g	--	3.78

Tabla 1. 3 Caracterización de los residuos cítricos

Parámetros	Koppar et al., 2013	Martín et al., 2010
pH	4.6 – 4.8	3.42 - 4.31
DQO	8620 mg/L	1085 mg/g
DBO ₅	5050 mg/L	--
Sólidos Totales	--	20.17 %
Sólidos Volátiles	--	19.31 %

1.1.8 Usos actuales del residuo cítrico

Los residuos cítricos tienen muchas aplicaciones como fuente de fibra, flavonoides, en aditivos alimentarios, como sustrato para fermentaciones y repelente de mosquitos. Aunque para revalorizar el residuo se requiere la instalación de procesos químicos, muchos de los cuales no son económicos. Se han descrito en la literatura un gran número de propuestas para el uso de los residuos cítricos, estas incluyen su uso como fertilizante, en la obtención de aceites esenciales, obtención de productos químicos tales como la pectina, enzimas industriales y proteínas a su vez se ha probado su uso como adsorbente químico y como suplemento para la pulpa del papel (Rezzadori et al., 2012).

1.1.9 Coagulación- floculación

En la depuración de aguas residuales industriales, es habitual someter éstas a un tratamiento fisicoquímico previo a su descarga a la red de alcantarillado o a los receptores (ríos, pantanos, mares, etc.) siendo el más utilizado la coagulación-floculación; la eficacia de las operaciones posteriores de tratamiento depende del éxito de este proceso. Este tipo de tratamiento presenta grandes ventajas como: una menor sensibilidad a las variaciones tanto de caudal como de composición, gran flexibilidad

en el diseño de la planta y posibilidad de adaptación según las características del vertido ya que puede ser aplicado a diversos efluentes, estudiando en cada caso el producto que proporcione los mejores resultados (Aguilar et al., 2002).

Las aguas residuales son consideradas dispersiones debido a la gran cantidad de impurezas que contiene en su seno. Estas impurezas varían de tamaño en un amplio intervalo, que oscila entre unos 10^{-8} cm para sustancias solubles y 10^{-2} cm para la materia en suspensión.

La separación de gran parte de las impurezas tiene lugar por sedimentación. Sin embargo, debido a que muchas de éstas son demasiado pequeñas para obtener un proceso de eliminación eficiente mediante esta operación, es preciso llevar a cabo la unión de estas partículas en agregados de mayor tamaño y más fácil decantables con el fin de obtener una separación satisfactoria por sedimentación.

- **Coagulación:** es el proceso por el que los componentes de una suspensión o disolución estable son desestabilizados por superación de las fuerzas que mantienen su estabilidad.
- **Floculación:** es el proceso por el que las partículas estabilizadas se unen para formar grandes partículas estables o aglomerados (Aguilar et al., 2002).

El tratamiento de las aguas residuales, tanto municipales como industriales, tiene como objetivo remover los contaminantes presentes con el fin de hacerlas aptas para otros usos o bien para evitar daños al ambiente. Sin embargo, el tratamiento del agua trae siempre como consecuencia la formación de lodos residuales, subproductos indeseables difíciles de tratar y que implican un costo extra en su manejo y disposición (NOM052- SEMARNAT-2005,).

1.1.10 Lodo residual

En la mayoría de los procesos de tratamiento primarios, así como secundarios, se producen lodos, de los hay que deshacerse en forma adecuada. Los lodos que resultan únicamente de los procesos de separación sólido-líquido (decantación, flotación) se conocen como lodos primarios y los provenientes de procesos biológicos se designan lodos secundarios. Los primarios consisten en partículas sólidas, básicamente de naturaleza orgánica. Los secundarios son fundamentalmente biomasa en exceso producida en los procesos biológicos. Por otra parte, los lodos terciarios son producidos por tratamientos avanzados del agua residual, como es el proceso de coagulación floculación (Metcalf y Eddy, 1996).

Los contaminantes contenidos en las aguas residuales pasan a las plantas de tratamiento donde se eliminan en gran medida por la absorción en el lodo producto de un tratamiento fisicoquímico o biológico. El lodo resultante de estos procesos debe someterse a un análisis para determinar sus características de Corrosividad, Reactividad, Explosividad, Toxicidad y Biológico-Infeciosas (análisis CRETIB), lo que permitirá precisar si el lodo es considerado como un residuo peligroso o como un residuo no peligroso (NOM052- SEMARNAT-2005).

1.2 Digestión anaerobia de los residuos cítricos

Los residuos de la industria procesadora de cítricos, denominados comúnmente residuos cítricos no son aceptados para compostaje debido a su pH ácido y debido a su alto contenido de materia orgánica, otras alternativas de tratamiento térmico (incineración, gasificación o pirólisis) no se pueden aplicar a los residuos de cítricos debido a su alto contenido de agua (Boluda-Aguilar y López-Gómez, 2013).

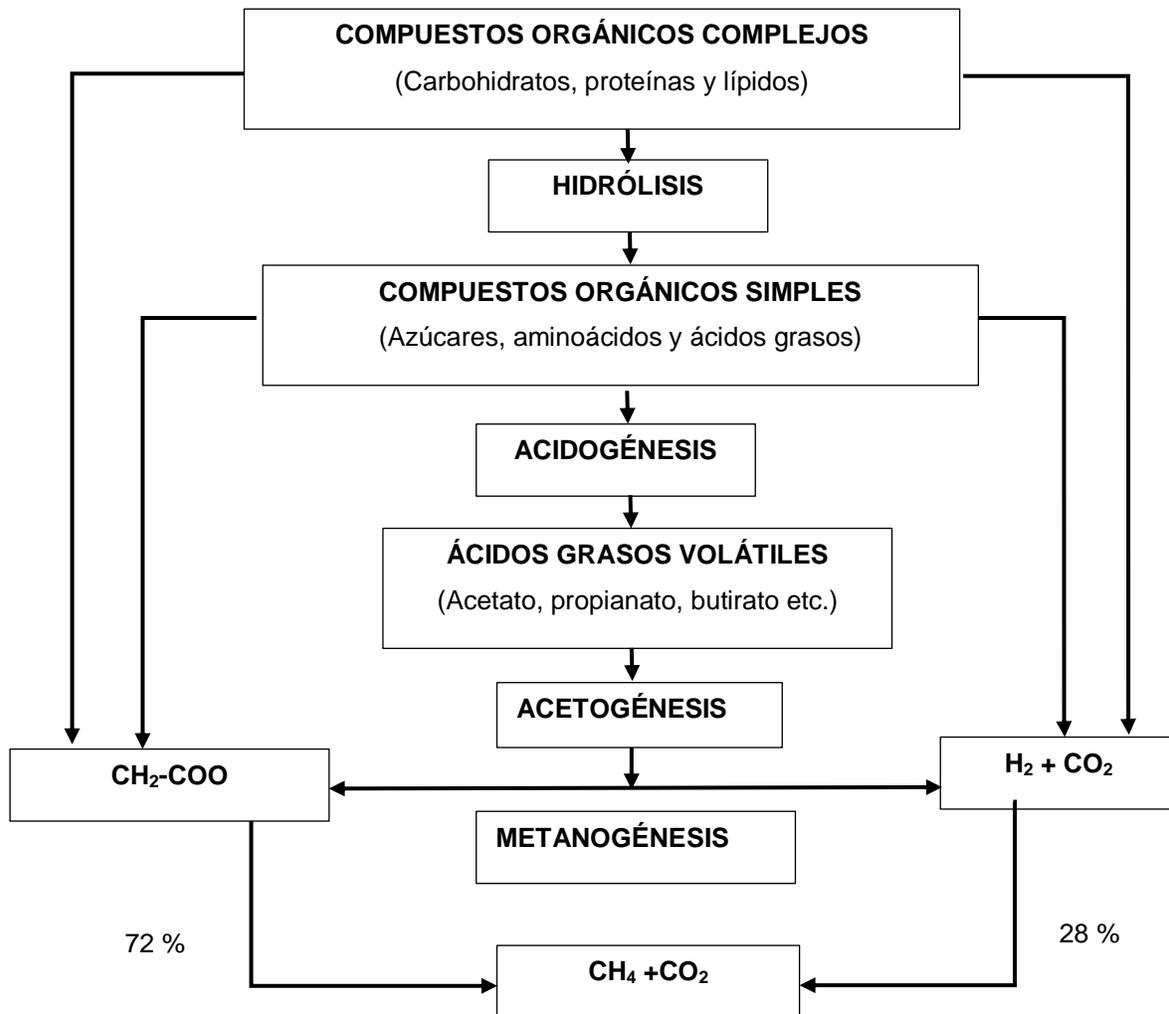


Figura 1.5 Etapas de la digestión anaerobia (Pavlostathis y Giraldo-Gómez, 1991).

La digestión anaerobia es una fermentación microbiana en ausencia de oxígeno que da lugar a una mezcla de gases (principalmente metano y dióxido de carbono), conocida como biogás y a una suspensión acuosa o lodo que contiene biomasa, llamado biol, son componentes difíciles de degradar y los minerales inicialmente presentes en la digestión anaerobia de los residuos cítricos (cáscara de naranja y aguas residuales) puede producir combustibles en forma de gas metano y de la misma manera mitigar el impacto ambiental. La digestión anaerobia puede llevarse a cabo tanto en rangos de temperatura mesofílicos, termofílicos. Desde la perspectiva de la energía, esta opción es eficiente por su producción del metano (Koppar y

Pullammanappallil, 2013); La digestión anaerobia es un modo sostenible y técnicamente viable para valorizar de los desechos de la industria citrícola (Ruiz y Flotats, 2014). La digestión anaerobia es un tratamiento biológico llevado a cabo en ausencia de oxígeno para estabilizar la materia orgánica mientras se produce biogás, el cual es una mezcla formada principalmente por metano y dióxido de carbono (Mata-Álvarez et al., 2014). Se realiza en 4 etapas fundamentales; en la Figura 1.5 se muestran las etapas de la digestión anaerobia.

1.2.1 Hidrólisis

Durante la hidrólisis los componentes orgánicos macromoleculares como la celulosa, lípidos y proteínas son transformados hidrolíticamente a sustancias más simples tales como aminoácidos, azúcares y ácidos grasos. Las partículas poliméricas y sustancias coloidales consisten principalmente en carbohidratos, lípidos y proteínas. Estas sustancias poliméricas que son moléculas insolubles consisten en pequeñas moléculas constituyentes unidas entre sí a través de enlaces químicos. Las bacterias hidrolíticas son capaces de romper los enlaces químicos, hidrólisis es la separación (lisis) de compuestos complejos a componentes más fácilmente degradables (Vaccari et al., 2006).

1.2.2 Acidogénesis

La acidogénesis involucra la producción de ácidos grasos con bajo número de carbonos como el ácido acético, fórmico, propiónico y butírico a su vez también se genera hidrógeno gas, alcoholes, compuestos orgánicos nitrogenados y algunos compuestos sulfurados, el ácido más importante generado en esta etapa es el acético. La presencia de compuestos orgánicos nitrogenados y sulfurados se debe a la degradación de aminoácidos y proteínas presentes en el sustrato (Mata-Álvarez et al., 2014).

1.2.3 Acetogénesis

El acetato puede ser producido no solamente por fermentación de compuestos orgánicos también se genera a través de la acetogénesis la cual ocurre simultáneamente junto con la acidogénesis. Aquí en esta etapa muchos ácidos y alcoholes, por ejemplo, el butirato, propionato y etanol producidos durante la acidogénesis pueden ser degradados a acetato el cual es usado directamente por las bacterias metanogénicas, si las bacterias metanogénicas por algún motivo no transforman estos ácidos, se genera una acidez en el proceso la cual merma significativamente la producción de biogás (Gerardi, 2003).

1.2.4 Metanogénesis

Las bacterias metanogénicas convierten el acetato a metano y CO_2 , o reducen el CO_2 a metano. Estas transformaciones involucran dos tipos de bacterias que son las encargadas de llevar a cabo las transformaciones mencionadas anteriormente: acetotróficas e hidrógeno-tróficas. En menor proporción, compuestos como el metanol, las metilaminas y el ácido fórmico pueden también ser usados como sustratos del grupo metanogénico (Vaccari et al., 2006). La descomposición de compuestos orgánicos complejos a metano procede tan rápido como las bacterias metanogénicas sean capaces de convertir los sustratos, generalmente el paso limitante es la producción y asimilación del acetato (Gerardi, 2003).

El proceso controlado de digestión anaerobia es uno de los más idóneos para la reducción de emisiones de efecto invernadero como se menciona anteriormente, el aprovechamiento energético de los residuos orgánicos, el mantenimiento y la mejora del valor fertilizante de los productos tratados. A pesar de presentar diversas ventajas, la digestión anaerobia puede ser inhibida por factores como: Temperatura, macronutriente, micronutrientes, alcalinidad, pH y carga volumétrica aplicada entre otros.

1.2.5 Temperatura

La mayoría de las bacterias formadoras de metano son activas en dos rangos de temperatura en la Tabla 1.4 se muestran los rangos de temperatura por tipo de bacterias. Estos rangos son la gama mesófila 30-35 °C y la gama termofílica de 50 a 60 °C. Cabe destacar que cuanto mayor sea la temperatura, mayor es la tasa de destrucción de los sólidos volátiles y la producción de metano (Ruiz y Flotats, 2014).

Tabla 1. 4 Rangos de temperatura para diversas bacterias (Metcalf y Eddy, 1996)

Tipo	Intervalo óptimo (°C)
Psicrófilos	12-18
Mesófilas	25-40
Termófilas	55-65

1.2.6 Macronutriente y Micronutrientes

Las necesidades de nutrientes para las bacterias en el tratamiento biológico pueden ser agrupadas como macronutrientes y micronutrientes, ya que existen diferencias significativas en las necesidades de nutrientes.

Los macronutrientes nitrógeno y fósforo, son nutrientes que son requeridos en cantidades relativamente grandes de todas las bacterias. Los micronutrientes como cobalto y níquel, son nutrientes que se requieren en cantidades relativamente pequeñas por la mayoría de las bacterias. Alvarado-Lassman et al. (2008) 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.

1.2.7 Alcalinidad y pH

La alcalinidad es esencial para el control adecuado de pH. La alcalinidad sirve como un tampón que impide un cambio rápido en el pH. La actividad enzimática es influenciada por el pH. Es aceptable considerar que la actividad enzimática de las bacterias productoras de ácido se produce por encima de pH 5, pero la actividad enzimática aceptable de las bacterias formadoras de metano no se produce por debajo de pH 6.2. La mayoría de las bacterias anaerobias, incluyendo las bacterias formadoras de metano, se desempeñan bien dentro de una gama pH de 6.8 a 7.2. (Gerardi, 2003).

El pH de un sistema anaerobio es afectado significativamente por el contenido de dióxido de carbono del biogás. La estabilidad de un digestor se ve reforzada por una concentración elevada de alcalinidad. Una disminución de la alcalinidad por debajo del nivel de funcionamiento normal se ha utilizado como un indicador de fracaso. Una disminución de la alcalinidad puede ser causada por ciertas razones, por lo tanto, un descenso en la alcalinidad por lo general precede a un rápido cambio en el pH. (González-Paz, 2015).

1.2.8 Carga volumétrica aplicada

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 Tiempo de residencia hidráulica , de lo contrario se excede la carga orgánica ocasionando que el proceso se desestabilice debido a que las bacterias acidogénicas producen 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 (González-Paz, 2015).

Otro factor importante que afecta la digestión anaerobia es la presencia de aceites esenciales, los cuales actúan como inhibidores del crecimiento bacteriano, es por ello por lo que la codigestión con otro tipo de residuos y la extracción de los aceites es considerada para mejorar las condiciones en que se encuentran los microorganismos anaerobios (Cendales, 2011).

1.2.9 Biogás

El biogás es un gas combustible que se genera en medios naturales o en dispositivos específicos a partir de las diferentes reacciones de biodegradación que sufre la materia orgánica, mediante la acción de microorganismos, así como de otros factores en ausencia de oxígeno. Su composición, que depende del sustrato digerido y del tipo de tecnología utilizada, puede ser la siguiente:

- 50-70 % de metano (CH_4).
- 30-40 % de anhídrido carbónico (CO_2).
- ≤ 5 % de hidrógeno (H_2), ácido sulfhídrico (H_2S), y otros gases.

Un biogás con un contenido en metano del 60 % tiene un poder calorífico aproximadamente de 5.5 Kcal/m^3 (6.4 KWh/m^3). El biogás es un combustible ecológico que puede usarse a nivel doméstico o industrial, específicamente para quemadores, lámparas de biogás, estufas radiantes, incubadoras, refrigeradores o motores. Algunas de las aplicaciones del biogás se resumen en la Figura 1.6 (CIEMAT, 2007).

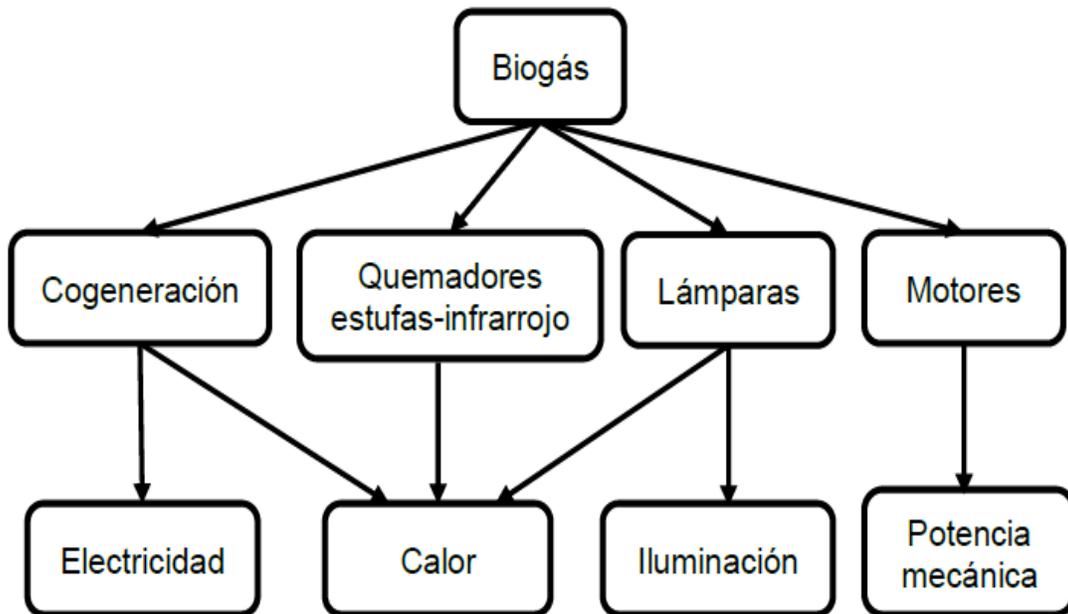


Figura 1.6 Aplicación de Biogás

1.2.10 Co-digestión:

La descompensación de los factores que afectan al proceso de digestión puede provocar su colapso. Frecuentemente la problemática reside en un inadecuado balance de nutrientes en el medio de biodegradación. Para solucionar este problema, muchos autores han propuesto la co-digestión de distintos substratos para obtener mejores balances de nutrientes en la mezcla resultante. Los beneficios de la co-digestión incluyen (Sosnowski et al., 2003):

- Dilución del potencial tóxico de algunos compuestos.
- Mejora del balance de nutrientes.
- Efectos sinérgicos entre los microorganismos.

- Posibilidad de modulación de la carga orgánica biodegradable.
- Mejora del rendimiento de producción de biogás.

La co-digestión presenta un gran interés desde el punto de vista técnico, ya que, permitiendo el uso de las instalaciones existentes, incrementa enormemente la producción de biogás, lo que se traduce en una mayor cantidad de energía producida en las unidades de cogeneración (Sosnowski et al., 2003).

1.2.11 Panorama actual de la digestión anaerobia de los residuos cítricos:

Koppar y Pullammanappallil (2013) operaron un digestor anaerobio en un régimen termofílico (55 °C) usando como sustrato el residuo proveniente de la cáscara de naranja y de las aguas residuales de la industria cítrica. El tiempo de retención dentro del digestor fue de 25 días y el reactor se operó por 76 días. En promedio la carga orgánica fue de 0.5 kg DQO/ m³ d. No se reportó toxicidad debido a la presencia de limoneno. La biogásificación alcanzó los 0.116 m³ de metano por kilogramo de cáscara de naranja y para el caso de las aguas residuales fue de 2.1 m³ de metano/ m³ agua residual. Concluyeron que tanto la cáscara de naranja como las aguas residuales cítricas son una fuente de energía y ofrece un balance positivo tanto económico como energético.

González-Paz (2015) utilizó un reactor el cual contaba con dos partes, alimentándolo con efluente cítrico observando un descenso de la remoción 50 – 70 %, pH 4 - 6 y rendimiento de metano 0.25 - 0.05 L CH₄ /g DQO_{rem}, trabajando con carga de 8 g DQO/L.d, se logró mantener la remoción; sin embargo, el rendimiento de metano fue bajo, consideró que una de las causas de esto puede ser por la elevada concentración de T, 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 Ácidos Grasos Volátiles (AGV's), concluyó que debido a la composición del sustrato en las aguas

residuales cítricas el potencial inhibitor 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.

Domínguez-Hernández (2016) operó un reactor (RLSFI) en continuo por 190 días, alimentándolo con sustrato cítrico, logró llegar a operar con Cva de hasta 40 g DQO/L*d sin mostrar problemas de acidificación u operacionales, con remociones de DQO de hasta el 60 %, alcanzando producciones de biogás diarias de hasta 30 L, de esta manera demostró que operar los RLFi en régimen semifluidizado trae consigo el aumento de remoción, estabilidad biológica y capacidad de tratamiento con altas cargas orgánicas.

1.3.1 Inóculo

La digestión anaerobia está influenciada por diferentes factores, en donde la relación inóculo-sustrato es un factor clave para la optimización del proceso. A pesar de que en la literatura se mencionan diferentes valores recomendables, estos oscilan dependiendo de las características del sustrato y del inóculo, además del tipo de unidades usadas para su determinación (Parra-Orobio et al., 2015).

En cuanto al inóculo, es necesario emplear un cultivo bacteriano viable que contenga un amplio espectro de microorganismos, ya que el inóculo se reproduce hasta alcanzar una población microbiana lo suficientemente importante como para poner en óptimo funcionamiento el proceso de arranque del reactor (Pérez et al., 1997).

El tiempo para el arranque del reactor será corto si el lodo utilizado como inóculo tiene una alta actividad metanogénica y está adaptado a los sustratos presentes. En países donde la tecnología anaerobia es ampliamente utilizada (Europa, USA, China), la consecución de lodos como inóculos para las plantas de tratamiento normalmente se

realiza a partir de otros reactores. En la Tabla 1.5 se muestran diferentes fuentes de inóculos (Díaz -Báez et al., 2002).

Tabla 1. 5 Diferentes fuentes de inóculos para reactores anaerobios

Tipo de inóculo	Actividad metanógena específica g CH₄-DQO/g SSV*d	Concentración de SSV en el lodo g/L
Lodo granular	0.5-1.5	70-120
Biopelícula	0.4-1.2	ND
Lodos domésticos digeridos	0.02-0.2	15-40
Estiércol digerido	0.02-0.08	20-80
Lodo de fosa séptica	0.01-0.07	10-50
Laguna anaerobia	0.03	30
Estiércol fresco	0.001-0.002	30-140
Sedimento laguna	0.002-0.005	20-50

El éxito o fracaso de un sistema anaerobio depende fundamentalmente de la calidad de la biomasa contenida en el reactor; por lo tanto, la caracterización de la biomasa permite entender el funcionamiento del sistema, proyectar su desempeño futuro y definir la potencialidad de la biomasa como fuente de inóculo para otros reactores (Díaz-Báez et al., 2002).

1.3.2 Características y propiedades de las excretas bovinas

Debido a circunstancias múltiples y diferentes en cada sistema de producción en el sector ganadero, las características de sus residuos varían de acuerdo con el número de cabezas de ganado, la forma de alimentación (en paneles especiales o en el suelo), la frecuencia de lavado dentro de sus instalaciones, entre otras. Varios autores han caracterizado fisicoquímicamente estos desechos, en la Tabla 1.6 se muestran los valores reportados en sus investigaciones.

Tabla 1. 6 Caracterización de excretas bovinas

Parámetros	Excretas
DQO _{Total} (g/L)	11.53
DQO _{Soluble} (g/L)	4.48
Sólidos totales (g/L)	14.17
Sólidos volátiles	10.33
pH.	8.00

De acuerdo con los parámetros que se observan en la Tabla anterior, las excretas presentan un alto contenido de materia orgánica y por lo tanto su disposición final incorrecta produce elevados índices de contaminación, sin embargo, las propiedades de estos desechos pueden aprovecharse de múltiples maneras y así minimizar su impacto ambiental (Luis-Garcez, 2015).

1.3.3 Uso de excretas bovinas en digestión anaerobia

Luis-Garcez (2015) realizó co-digestión anaerobia de residuos sólidos de la industria cítrica en combinación con excretas de ganado bovino. Operando un digester anaerobio, observando que una mezcla de 80 % excretas bovinas y 20 % de residuos sólidos cítricos fue benéfico para la codigestión, pues las características inhibitorias de estos no fueron obstáculo para que la comunidad bacteriana de las de excretas bovinas se adaptara y lograra degradar la carga orgánica presente.

Sánchez Pedrero et al.(2015) estudio la generación de biogás a través de la co-digestión de excretas de ganado vacuno con agua residual y rumen, obteniendo valores de sólidos volátiles totales entre el rango de 10 y 60 % en base seca. Se analizó la DQO en las excretas de vaca, lodo y contenido ruminal obteniendo 4,666.67 mg/L, 44,133.33 mg/L, 17,400 mg/L respectivamente. Este estudio determinó que el proceso de la co-digestión anaerobia a escala piloto presenta valores favorables para la producción de biogás con una producción de metano de 78.63 %. lo que demuestra

que esta tecnología aprovecha al máximo el empleo del sustrato, así como de los cosustratos y la adición del inóculo y que por ende la excreta de ganado vacuno demuestra una alta producción de biogás.

1.4. Tratamiento de lodos residuales

La tecnología de tratamiento para lodos residuales generados en las PTAR en Estados Unidos y Europa se realiza utilizando alguno de los siguientes cuatro procesos:

- Digestión aerobia.
- Digestión anaerobia.
- Tratamiento químico.
- Incineración.

En general, las líneas de tratamiento de lodos residuales se encuentran enfocadas a dos aspectos fundamentales, que son

- a) Reducción de volumen: pueden obtenerse por un simple espesamiento (con el que la sequedad del producto podrá alcanzar en algunos casos el 10 o muy excepcionalmente, el 20 %, sin que, por ello, pueda manejarse con pala), deshidratación por drenaje natural, escurrido mecánico, secado térmico, o también y como continuación de una deshidratación, por una incineración.
- b) Reducción del poder de fermentación o estabilización: Consiste en reducir su actividad biológica (tendencia a la putrefacción) y su contenido de microorganismos causantes de enfermedades. La estabilización puede obtenerse mediante procesos tales como: digestión anaerobia o aerobia, estabilización química, pasteurización, cocción, etc.

La producción de lodos actualmente da lugar a graves problemas ambientales en muchas desarrollado y en desarrollo, las naciones. La rápida industrialización, junto con el amplio crecimiento de las zonas urbanas, también ha expresado su preocupación en relación con la disposición de lodos (Chang et al., 2011).

1.4.1 Tipos de tratamiento y estabilización de lodos residuales

Anteriormente, la eliminación de los lodos excesivo se ha llevado a cabo a través de métodos tradicionales, como la incineración, relleno de tierra o en el mar-dumping. Sin embargo, un aumento de las preocupaciones medioambientales relacionadas, y las leyes ambientales estrictas, ha dado lugar a estas opciones de eliminación siendo reemplazados por métodos biológicos, es decir, el compostaje aeróbico, y la digestión anaerobia. Estos procesos biológicos son ahora ampliamente aceptados y se emplean para el siguiente: la eliminación de compuestos tóxicos y organismos patógenos; para reducir el volumen total de los lodos; y para transformar los lodos en los biosólidos estables (Semblante et al., 2015; Chang et al., 2011).

Los lodos residuales se deben tratar para facilitar su manejo y evitar posibles problemas, desde aquellos ocasionados por los olores hasta los producidos por la presencia de microorganismos patógenos. Los tratamientos utilizados modifican las propiedades de los lodos, haciéndolos más adecuados para su reutilización como biosólidos o depósito final (Bontoux et al., 1998). La estabilización es definida como los procesos físicos, químicos y biológicos a los que se someten los lodos, para acondicionarlos y contar con su aprovechamiento benéfico o disposición final evitando o reduciendo sus efectos dañinos al medio ambiente (NOM-004-SEMARNAT-2002). De manera general existen cuatro principios de tratamiento de lodos residuales:

- Reducción biológica de la materia orgánica volátil.
- Oxidación química de la materia orgánica volátil.

- Adición de productos químicos para la separación de los contaminantes.
- Tratamiento térmico.

1.4.2 Pretratamiento térmico

El uso de tratamientos previos en la gestión de los lodos de depuradora ha sido ampliamente reportado en la literatura, incluyendo física, bioquímica, ácido o alcalino, choque térmico, congelación y el proceso de descongelación (Carrère et al., 2010; Cesaro y Belgiorno, 2014). Entre las opciones disponibles, los pretratamientos térmicos han sido propuestas por varios autores para mejorar la biometanización de lodos de depuradora (Wang et al., 2010; Liu et al., 2012). El pretratamiento térmico permite la solubilización de la materia orgánica y facilita la fase de hidrólisis, que es la tasa de limitación de paso cuando la degradación de residuos sólidos orgánicos con un alto contenido de compuestos complejos (Coelho et al., 2011).

La investigación previa sobre el tratamiento térmico ha sido comúnmente llevada a cabo a altas temperaturas (160-180 °C) y altas presiones (kPa) 600-2500 (Carrère et al., 2010). En comparación con ningún tratamiento previo, un tratamiento térmico de 60 min de los lodos a la temperatura óptima de 170 °C aumenta la producción de metano en un hasta un 70 % durante la digestión anaerobia posterior (Kim et al., 2003). Hasta ahora, la mayor parte de las investigaciones sobre el pretratamiento térmico de lodos se lleva a cabo en un alto rango de temperatura y es acompañado de altas presiones. Sin embargo, el tratamiento de alta temperatura implica enorme consumo de energía, impone exigencias estrictas en los dispositivos e incurre en costos altos, que compensan en gran medida el beneficio general de este método (Appels et al., 2010). Con el fin de superar estos inconvenientes, el pretratamiento térmico a baja temperatura (50-90 °C) ha ganado la atención en los últimos años. Al igual que el tratamiento a temperaturas más altas, el pretratamiento térmico a 50-90 °C se puede

disolver sustancias orgánicas en sólidos del lodo y se descomponen los lípidos en ácidos grasos volátiles (Ferrer et al., 2008; Appels et al., 2010).

El pretratamiento térmico también puede ser llamado termo hidrólisis, este junto con otras técnicas, tales como la hidrólisis biológica (también llamada la hidrólisis a baja temperatura), oxidación avanzada por debajo de 100 °C, ultrasonidos, centrifugación, trituración y adición de álcali o ácido a altas temperaturas / baja, se usan comúnmente como tratamientos previos para aumentar la producción de biogás en el proceso de digestión anaeróbica (Anjum et al., 2016 ; Appels et al., 2008 ; Carrère et al., 2010).

En teoría, el pretratamiento térmico no sólo puede mejorar la hidrólisis de partículas de lodo y sustancias orgánicas macromoleculares, sino también disminuir la viscosidad de alto contenido de sólidos de lodos. De hecho, el lodo se vuelve más fluido cuando su temperatura aumenta (Baudez et al., 2013; Farno et al., 2014).

Tabla 1. 7 Límites máximos permisibles de patógenos y parásitos en los lodos.

INDICADOR BACTERIOLÓGICO DE CONTAMINACIÓN			
CLASE	Coliformes fecales NMP/g en base seca	Patógenos <i>Salmonella spp.</i> NMP/g en base seca	Huevos de helmintos/g en base seca
A	Menor de 1,000	Menor de 3	Menor de 1(a)
B	Menor de 1,000	Menor de 3	Menor de 10
C	Menor de 2,000,000	Menor de 300	Menor de 35

1.4.3 Uso y clasificación de biosólidos

Según la NOM-004-SEMARNAT-2002 el aprovechamiento de los biosólidos se establece en función del tipo, clase y su contenido de humedad de hasta el 85 %. En la Tabla 1.7 se muestra los límites máximos permisibles y en la Tabla 1.8 se muestran la clasificación y usos para cada tipo de biosólidos.

Tabla 1. 8 Uso y clasificación de biosólidos

Tipo	Clase	Aprovechamiento
Excelente	A	Usos urbanos con contacto público directo durante su aplicación. Los establecidos para la clase B y C.
Excelente o bueno	B	Usos urbanos sin contacto público directo durante su aplicación Los establecidos para la clase C.
Excelente o bueno	C	Usos forestales Mejoramiento de suelos Usos agrícolas

1.4.4 Panorama actual del pretratamiento térmico

Liao et al. (2016) investigaron el efecto del pretratamiento térmico a bajas temperaturas, si podría acelerar la digestión anaerobia de lodos de alto contenido de sólidos, los resultados mostraron que el pretratamiento térmico a 70 °C durante 30 minutos es óptimo. Debido a que acelera la etapa de hidrólisis, también se reduce la viscosidad de lodo tratado térmicamente, la producción de biogás se puede aumentar más de un 10 %, y el tiempo de digestión se puede acortar de manera significativa.

Park et al. (2017) estudio la evaluación del pretratamiento hidrotérmico (HTP, por sus siglas en ingles) de los lodos de desechos de matadero de aves de corral para el mejoramiento de la solubilización, propiedades físicas y producción de biogás

mediante digestión anaerobia. En este estudio, el HTP se aplicó antes de la digestión anaeróbica, para mejorar la producción de biogás y la relación de digestión. Se determinó el efecto de la temperatura del pretratamiento (170-220 °C) sobre las características de la materia orgánica y se evaluó la eficiencia de la producción de biogás, a través de la prueba de digestión anaerobia. Demostrando así que existe un aumento en la DQO soluble (28-38 %), el sólido volátil. Estos resultados indican claramente que la estructura física del lodo fue alterada por el HTP. Por lo tanto, la temperatura óptima de funcionamiento para el HTP era de 190°C. el HTP podría ser aplicado para la mejora de la solubilización y la digestión anaeróbica.

Nazari et al. (2017) estudio la relación entre el grado de solubilización y biodegradabilidad de los lodos de aguas residuales en la digestión anaerobia como resultado del pretratamiento térmico a baja temperatura. Se estudiaron utilizando diversos tipos de lodos incluyendo condiciones experimentales como la temperatura, tiempo de reacción y el pH concluyendo así a una temperatura más alta, el tiempo de reacción más largo y pH alcalino fueron favorables para el aumento de la solubilización de la materia orgánica en los tipos de lodos. Las condiciones de funcionamiento óptimas para la máxima solubilización de DQO se determinó que eran 80 °C, 5 h y pH ≈ 10 , la solubilización de DQO en estas condiciones aumentó en un 20 % con una reducción de SV del 44 % en comparación con la muestra no tratada.

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS

Para alcanzar los objetivos planteados, en este capítulo se describen las diversas actividades realizadas. En la Figura 2.1 se presenta un diagrama de bloques con la metodología general que se realizó.

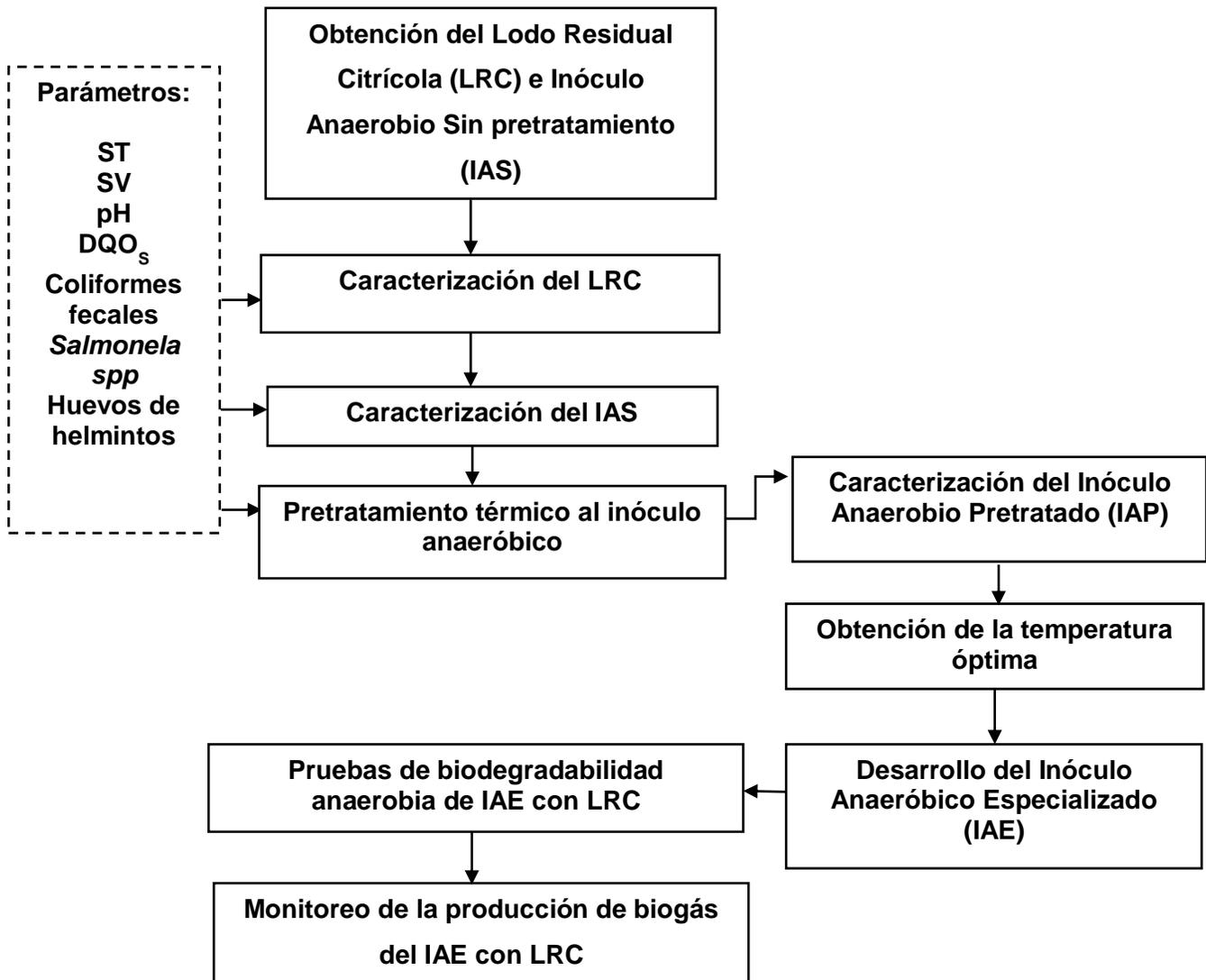


Figura 2.1 Etapas de la metodología general para esta investigación.

2.1. Obtencion de las muestras

El LRC será proporcionado por la planta procesadora de cítricos ubicada en el municipio de Martínez de la Torre, Veracruz, en la Figura 2.2 se muestra la planta.



Figura 2.2 Planta procesadora de cítricos

El IAS fue tomado de un biodigestor de geomembrana, el cual trabaja con un sustrato de excretas de ganado bovino en la Figura 2.3 se muestra como está conformado dicho biodigestor.

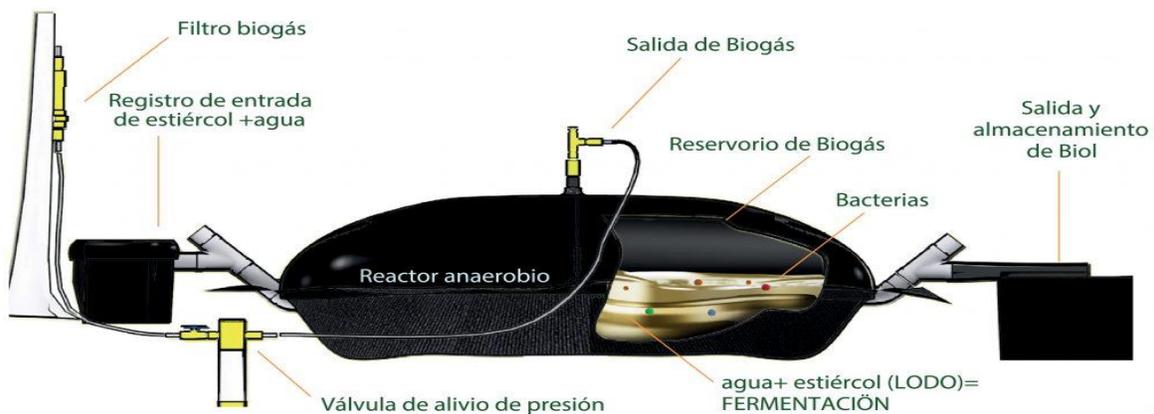


Figura 2.3 Biodigestor de geomembrana

2.1.1 Acondicionamiento

Una vez obtenido el IAS se acondicionó para mejorar sus características, entre los procedimientos más empleados está el espesamiento: este se utiliza para aumentar el contenido de los sólidos de los lodos mediante la eliminación de parte de la fracción líquida de los mismos, facilitando así posteriores etapas del tratamiento. El espesamiento puede realizarse por gravedad, por flotación, por filtración y por centrifugación (Winkler, 1994).



Figura 2.4 Espesamiento del IAS por gravedad

En el presente trabajo se procedió a realizar el espesamiento por medio de gravedad con fin de tener un IAS con una concentración de sólidos de 1.5 % a 5 % por gramo. En la Figura 2.4 se muestra el espesamiento por gravedad del inóculo.

2.2. Caracterización

En la Tabla 2.1 se muestran las determinaciones que se realizaron para la caracterización, la cual se divide en dos partes, la caracterización Fisicoquímica la cual se hizo al IAS, LRC y IAP, pero la caracterización Microbiológica solo se le hizo al IAS y posteriormente al IAP con el fin de evaluar pretratamiento térmico.

Tabla 2. 1 Parámetros empleados en la caracterización.

Fisicoquímica		
	Unidades.	Método.
pH	-	Potenciómetro.
Sólidos Totales (ST)	% m/m.	2540 G S.M.
Sólidos Volátiles (SV)	% m/m.	2540 G S.M.
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	% de DQO _s	Micrométodo Colorimétrico 5220 D S.M.
Microbiológica		
<i>Salmonella spp</i>	NMP/g ST	NOM-004SEMARNAT 2002.
Huevos de Helminfos	HH/g ST	NOM-004SEMARNAT 2002.
Coliformes fecales	NMP/g ST	NOM-004SEMARNAT 2002.

2.2.1. Análisis y determinación

A continuación, se describen las determinaciones analíticas realizadas en el Laboratorio Ambiental 1, el cual se ubica dentro del Instituto Tecnológico de Orizaba.

2.2.2 Determinación de pH

El principio básico de la medida electrométrica del pH es la determinación de la actividad de los iones hidrógeno por medición potenciométrica usando un electrodo de hidrógeno estándar y un electrodo de referencia. Dicha determinación se realizó con un potenciómetro CONDUCTRONIC pc 18 como se muestra en el Figura 2.5.



Figura 2.5 Potenciómetro

2.2.3 Determinación de DQO_T y DQO_S

Una gran cantidad de compuestos orgánicos e inorgánicos son oxidados con una mezcla de ácido crómico y sulfúrico a ebullición. La muestra se coloca a reflujo en una disolución de ácido fuerte con un exceso conocido de dicromato de potasio. Después de la digestión, el dicromato no reducido se mide por titulación o espectrofotométricamente para determinar la cantidad de dicromato consumido y calcular la materia oxidable en términos de oxígeno equivalente, en la Figura 2.6 se muestra los equipos empleados.



Figura 2. 6 Centrifuga, placa digestora y espectrofotómetro utilizados

Se determinó DQO Total (DQO_T) y DQO Soluble (DQO_S) mediante el Micro método colorimétrico 5220 Standard Methods.

2.2.4 Determinación de ST y SV

El principio de este método se basa en la medición cuantitativa de los sólidos y sales disueltas, así como la cantidad de materia orgánica contenida en aguas residuales, mediante la evaporación y calcinación de la muestra filtrada o sin filtrar, en su caso, a temperaturas específicas, en donde los residuos son pesados y sirven de base para el cálculo del contenido de estos, en la Figura 2.7 se muestran los equipos empleados.



Figura 2. 7 Balanza analítica, estufa con muestras, mufla utilizados

Se determinó sólidos totales y sólidos volátiles por el método gravimétrico. El porcentaje de remoción de ST se calculó con la Ecuación 2.1 y los SV con la Ecuación 2.2.

$$\% \text{ Remoción ST} = \frac{\text{ST entrada} - \text{ST salida}}{\text{ST entrada}} \times 100 \text{ (Ecuación 2.1)}$$

$$\% \text{ Remoción SV} = \frac{\text{SV entrada} - \text{SV salida}}{\text{SV entrada}} \times 100 \text{ (Ecuación 2.2)}$$

2.2.5 Composición de Biogás

Para la caracterización de la composición del biogás se utilizó un cromatógrafo de gases BUCK 310 con detector de conductividad térmica y columna empacada All Tech CTR-I, utiliza Helio a una presión de 70 psi como gas de arrastre, la temperatura de la columna es de 36 °C y la del detector es de 121 °C, la dosis analizada es de 2 mL por inyección.

2.3. Pretratamiento térmico

Para tratar el IAS se tomaron muestras y se colocaron en matraces Erlenmeyer de 250 mL para posteriormente llevarlos a un sistema de calentamiento denominado “Baño termostático con controlador de temperatura” en la Figura 2.8 se muestra.

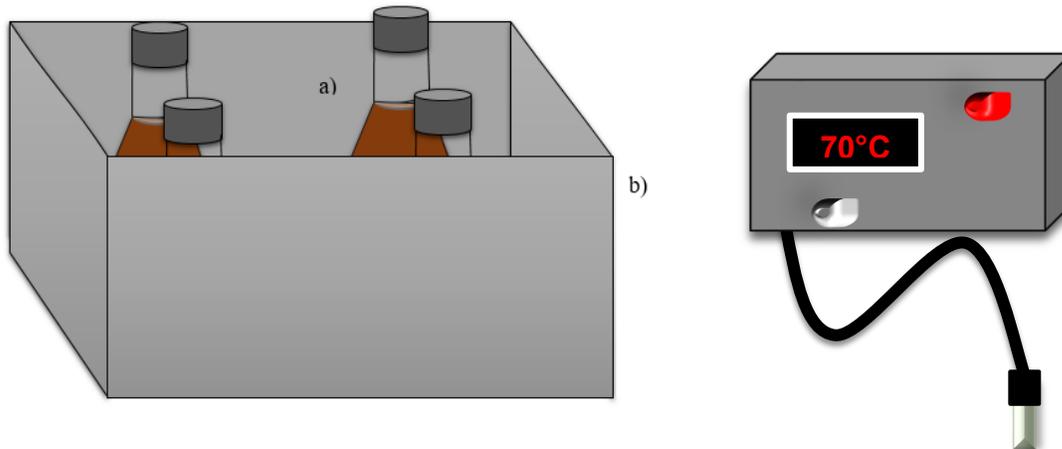


Figura 2. 8 Matraces con muestra, baño termostático, controlador de temperatura.

Se planteó un diseño experimental para encontrar las mejores condiciones para el IAP y posteriormente las condiciones para un inóculo especializado. Se aplicó un diseño experimental factorial 3^2 el cual se muestra en la Tabla 2.2, para encontrar a que temperatura y tiempo de exposición se inactivan de manera eficiente los microorganismos patógenos.

Tabla 2. 2 Formulación de los tratamientos para obtener un inóculo pretratado

Temperatura (°C)	70	80	90
Tiempo de exposición (h)	1	1	1
	1.5	1.5	1.5
	2	2	2

2.4 Evaluación de la biodegradabilidad anaerobia

Se realizaron pruebas de biodegradabilidad anaerobia a nivel laboratorio en matraces Erlenmeyer de 500 mL bajo condiciones mesofílicas, éstos fueron adaptados a un agitador orbital marca Labline.

2.4.1 Etapa 1: pruebas de biodegradabilidad de IAS

La etapa 1 consistió en evaluar la biodegradabilidad de IAS y generación de biogás, esto sin ningún pretratamiento, en la Figura 2.9 se muestra la metodología empleado, esto con el fin de evaluar como las bacterias metanogénicas contenidas en el IAS logran consumir el sustrato el cual será el LRC.

Para obtener el potencial de biodegradabilidad del IAS se plantearon tres experimentos denominados cinéticas variando el contenido de inóculo y sustrato para la cinética 1 se tenía un contenido de 90 % IAS y 10 % LRC, para la cinética 2 se tenía un contenido de 70 % IAS y 30 % LRC, por último, la cinética 3 se tenía un contenido de 50 % IAS y 50 % LRC, dichas cinéticas se evaluaron durante un periodo de 20 días.

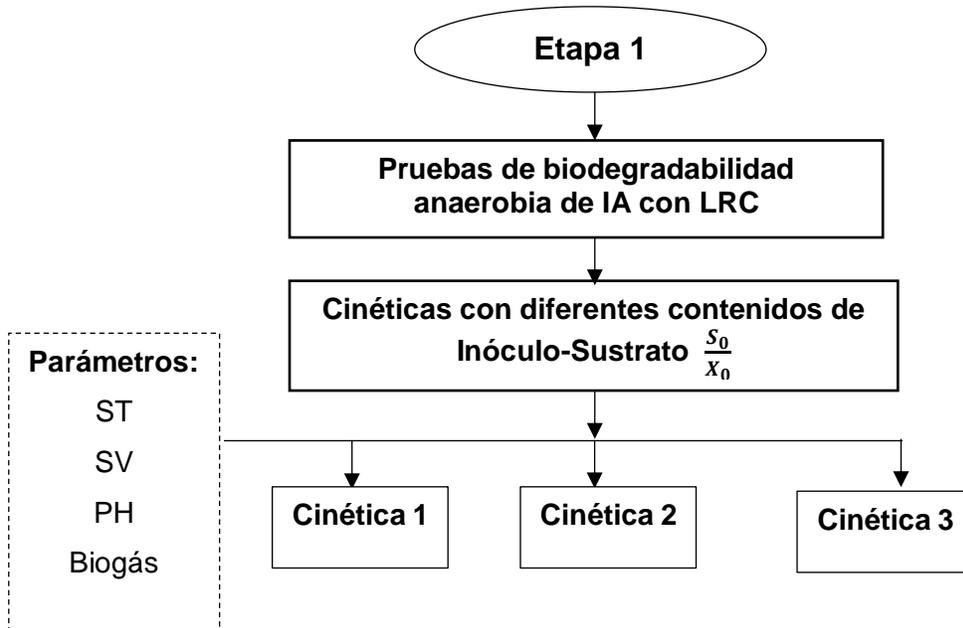


Figura 2.9 Etapas para la biodegradabilidad del IAS

La Figura 2.10 muestra cómo se montaron las pruebas de biodegradabilidad anaerobia, para ello dichas pruebas fueron en matraces Erlenmeyer de 500 mL totalmente sellados para evitar que entre oxígeno al IAS y posteriormente se colocaron en un agitador orbital y todo esto dentro de un cuarto a temperatura controlada de 35 °C, de esta misma manera se evaluó el potencial de producción de biogás por medio de desplazamiento de agua.



Figura 2.10 Montaje de pruebas de biodegradabilidad

2.4.2 Etapa 2: desarrollo de un inóculo anaeróbico especializado

En la Figura 2.11 se muestra los pasos empleados en la etapa 2 consistió en evaluar la biodegradabilidad del IAP, una vez que se obtiene el pretratamiento óptimo para el inóculo se procedió a realizar una reactivación de la actividad metanógena esto con el fin de que la comunidad bacteriana no se viera afectada después del pretratamiento térmico, para ello el IAP fue alimentado con un sustrato simple el cual fue glucosa, este al ser un sustrato fácil de digerir podrá hacer que la comunidad bacteriana se pueda reproducir rápidamente y para ello el inóculo se dispuso en matraces Erlenmeyer de 500 mL, se aisló del oxígeno para que el medio estuviera en condiciones anaerobias, se colocó en constante agitación y a una temperatura de 35 °C.

Una vez que se realizó la regeneración de la actividad metanógena se obtiene un IAE pues está libre de microorganismos patógenos y se procederá a evaluar el potencial de biodegradabilidad del IAE para ello se plantearon 3 pruebas de biodegradabilidad variando la cantidad de sustrato e inóculo, en la cinética 4 se tenía un contenido de 90 % IAE y 10 % LRC, para la cinética 5 se tenía un contenido de 70 % IAE y 30 % LRC, y para la cinética 6 se tenía un contenido de 50 % IAE y 50 % LRC. Por último, se evaluó el potencial de la biodegradabilidad dividido en 3 la etapa 1 contempla los primeros cinco días de operación, la segunda de los diez a los quince días y la última de los quince a los veinte días.

Se aplicó un diseño experimental factorial 3^2 como se muestra en la Tabla 2.3, para evaluar las mejores condiciones para la biodegradabilidad del IAE.

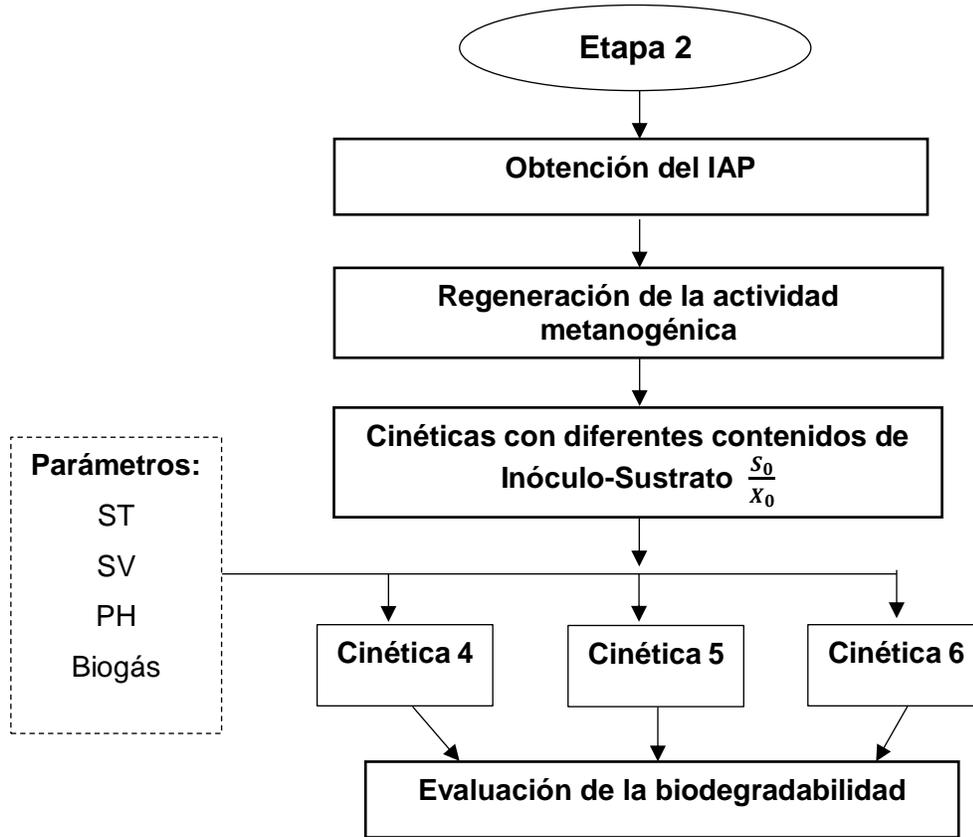


Figura 2.11 Desarrollo del IAE.

Tabla 2. 3 Formulación de los tratamientos para obtener un inóculo especializado

Residuo %	50 (IAE) 50 (LRC)	70 (IAE) 30 (LRC)	90 (IAE) 10 (LRC)
Tiempo de residencia (d)	10	10	10
	15	15	15
	20	20	20

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Obtención de las muestras

La recolección de muestras de LRC se realizó en frascos de plástico de aproximadamente cuatro litros de capacidad, dichas muestras fueron provenientes de la planta procesadora de cítricos ubicada en el municipio de Martínez de la Torre, Veracruz una vez recolectadas inmediatamente se trasladarán al Instituto Tecnológico de Orizaba, en recipientes que conservaban una temperatura de 4 °C.

Las muestras de IAS se tomaron a la salida del biodigestor de geomembrana y se recolectaron en frascos de plástico inocuos de una capacidad de cuatro litros, posteriormente se trasladaron al Instituto Tecnológico de Orizaba para sus análisis.

3.2 Caracterización

La caracterización se dividió en fisicoquímica y microbiológica, en cada una se realizó por triplicado. En la Tabla 3.1 se presenta la caracterización fisicoquímica, tanto del IAS como la del LRC, en el caso del IAS presentó un pH casi neutro y un contenido de DQO_T y DQO_s que concuerda con los estudios de Luis-Garcez, (2015). En cambio, los LRC presentaron un pH ácido y un contenido de sólidos totales y volátiles altos junto con una alta DQO total y soluble.

Tabla 3. 1 Caracterización física y química.

Parámetro	LRC	IAS
DQO _T	264.43 g/L	111.80 g/L
DQO _s	41.16 g/L	10.98 g/L
ST	11.95 %	1.049 %
SV	82.47 %	57.682 %
pH	5.51	6.92

3.3 Evaluacion del pretratamiento térmico

Para poder efectuar el pretratamiento térmico se diseñó un sistema de calentamiento denominado “Baño termostático con controlador de temperatura” en la Figura 3.1 se muestra, el cual está constituido por una tina de acero inoxidable que posee en su interior una resistencia de 1000 W, que se conecta al controlador de temperatura el cual en su interior se encuentra un circuito electrónico y un sistema arduino dicho sistema fue programado, permitiendo establecer las temperaturas para este trabajo.



Figura 3.1 Sensor de temperatura, controlador de temperatura, baño termostático

3.3.1 Sólidos totales y volátiles

En la Figura 3.2 se observa el comportamiento de los ST para el IAP, antes del pretratamiento el inóculo tenía un contenido 1.049 % (m/m), después del pretratamiento térmicos a 70 °C por una hora aumenta hasta 1.26 % (m/m), 1.53 % (m/m) después de hora y treinta minutos, 1.67 % (m/m) después de dos horas. En el caso del pretratamiento térmico de 80 °C aumenta hasta 1.70 % (m/m) después de una hora, 1.82 % m/m después de una hora y treinta minutos, 1.95 % (m/m) después de dos horas. Sin duda es más evidente el aumento con el pretratamiento de 90 °C pues aumenta hasta 1.92 % (m/m) después de una hora, 1.98 % (m/m) después de una

hora y treinta minutos, 2.21 % (m/m) después de dos horas, siendo este último el más significativo, semejante a lo mostrado por Moreno-González et al. (2011).

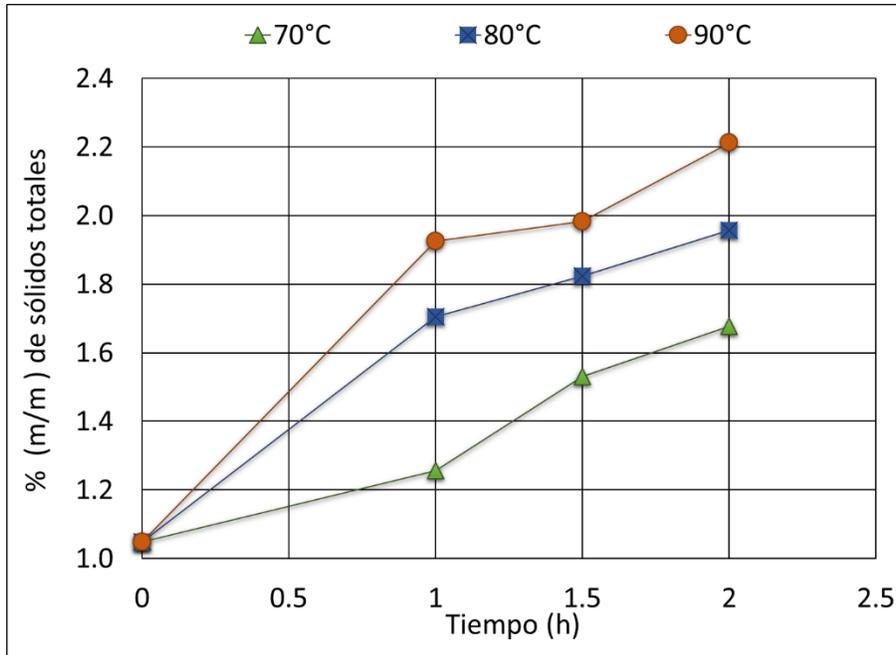


Figura 3. 2 ST del inóculo obtenido después de los diferentes pretratamientos térmicos.

En la Figura 3.3 se muestra el contenido de SV, iniciando con 57.68 % (m/m), posteriormente del pretratamiento térmico a 70 °C aumenta hasta 61.24 % (m/m) después de una hora, 62.55 % (m/m) después de una hora y treinta minutos y 62.59 % (m/m) después de dos horas. En el caso de los tratamientos a 80 °C aumenta a 64.36 % (m/m) después de 1 hora, 65.10 % (m/m) después de hora y treinta minutos, 65.32 % (m/m) después de dos horas. Por último en el caso del pretratamiento a 90 °C aumenta a 65.49 % (m/m) después de una hora, 67.67 % (m/m) después de una hora y treinta minutos, 70.72 % (m/m) después de dos horas, siendo este último el más significativo, semejante a lo mostrado por Nava-Valente et al.(2016) que reporta que para una mezcla de lodo residual sometida a 90 °C por 90 minutos existe un aumento considerable en los ST.

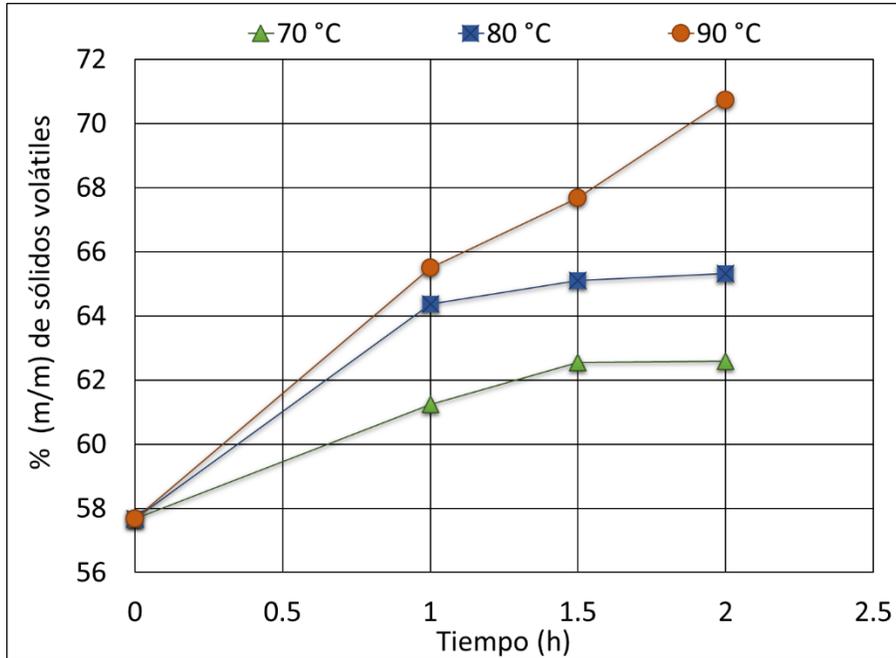


Figura 3. 3 SV del inóculo obtenido después de los diferentes tratamientos térmicos.

3.3.2 Inactivación de microorganismos patógenos

En la Tabla 3.2 se muestra la caracterización microbiológica correspondiente al IAS, mostrando que no existe un contenido de huevos de helmintos, pero si un alto contenido de coliformes fecales y *Salmonella spp.*

Tabla 3. 2 Caracterización microbiológica.

Parámetro	Inóculo
Coliformes fecales	2.4×10^{11} (NMP/g ST)
<i>Salmonella spp.</i>	2.4×10^9 (NMP/g ST)
Huevos de helminto	0

El contenido de coliformes fecales del IAS fue de 2.4×10^{11} NMP/g ST, en la Figura 3.4 se muestra el contenido de coliformes fecales del IAP, mostrando una disminución evidente por el aumento de temperatura y tiempo de exposición, para los tratamientos de 70 °C fue de 2.4×10^{10} NMP/g ST después de una hora, 1.10×10^{10} NMP/g ST después de una hora y

treinta minutos , 1.5×10^9 NMP/g ST después de dos horas. En el caso de los tratamientos a 80 °C fue de 1.10×10^7 NMP/g ST después de una hora y 1.5×10^6 NMP/g ST después de una hora y treinta minutos y 1.5×10^5 NMP/g ST después de dos horas. Para los casos de 90 °C se inactiva por completo el contenido de coliformes fecales, este comportamiento es semejante a lo presentado por Nava-Valente et al. (2012).

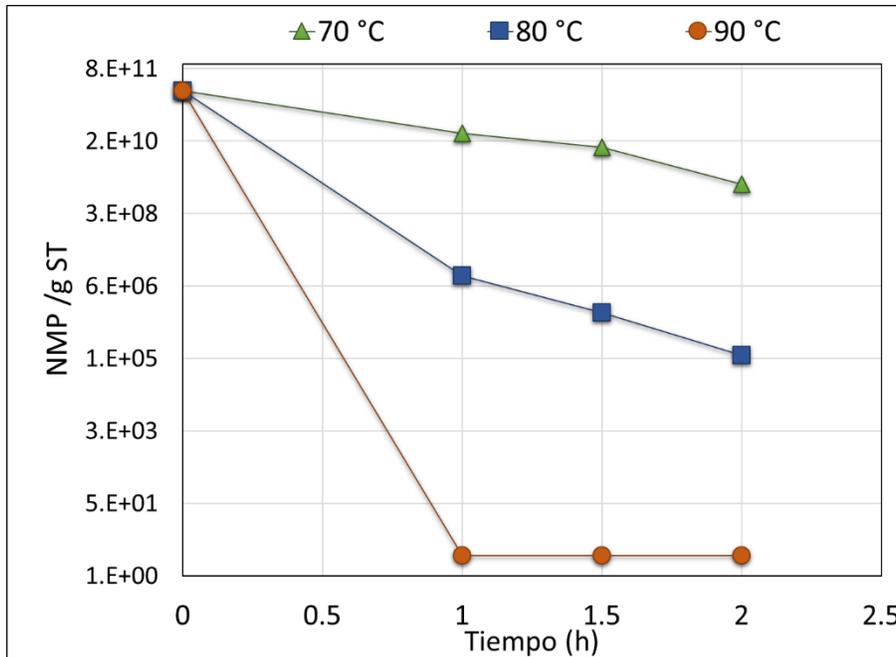


Figura 3.4 Inactivación de coliformes fecales del inóculo obtenido después de los diferentes tratamientos térmicos.

Se puede apreciar en la Figura 3.5 el contenido de *salmonella spp* en el cual se observa una disminución de su contenido, para los tratamientos de 70 °C fue de 2.4×10^7 NMP/g ST después de una hora, 1.10×10^7 NMP/g ST después de una hora y treinta minutos, 1.5×10^6 NMP/g ST después de dos horas. En el caso de los tratamientos a 80 °C fue de 1.10×10^5 NMP/g ST después de una hora, 2.4×10^4 NMP/g ST después de una hora y treinta minutos, 1.5×10^3 NMP/g después de dos horas. Para todos los casos a 90 °C se logra inactivar por completo el contenido de *salmonella spp*, que es semejante a lo presentado por Martínez Arce (2009) demostrando así que al someter el inóculo anaeróbico a los tratamientos de 90 °C se logra eliminar de manera eficiente la cantidad de microorganismos patógenos.

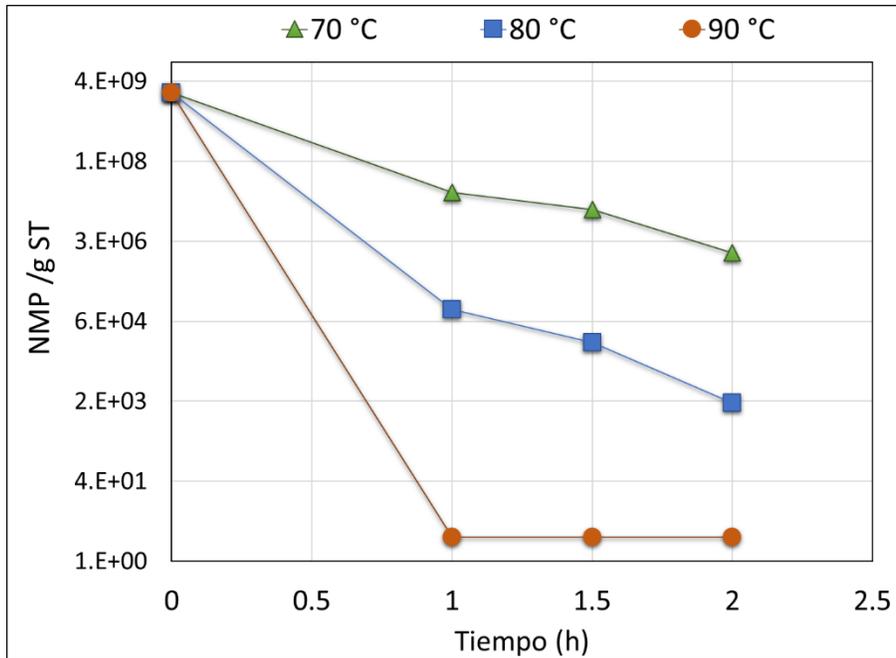


Figura 3. 5 Inactivación de *salmonella spp.* del inóculo obtenido después de los diferentes tratamientos térmicos.

3.3.3 Análisis estadístico del pretratamiento térmico

Se formuló un diseño factorial utilizando como variable de respuesta los sólidos volátiles, tiempo y temperatura como factores, para realizar el análisis estadístico se utilizó el software NCSS 2007. En la Figura 3.6 se muestra el análisis de la varianza generado en dicho software, como podemos observar el ANOVA muestra que el factor tiempo es más significativo que el factor temperatura.

Analysis of Variance Table						
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F-Ratio	Prob Level	Power (Alpha=0.05)
A: Tiempo	2	9.526466	4.763233	3.20	0.148107	0.324369
B: Temperatura	2	51.12646	25.56323	17.16	0.010900*	0.929624
S	4	5.959867	1.489967			
Total (Adjusted)	8	66.6128				
Total	9					

* Term significant at alpha = 0.05

Figura 3.6 ANOVA generado para el pretratamiento térmico

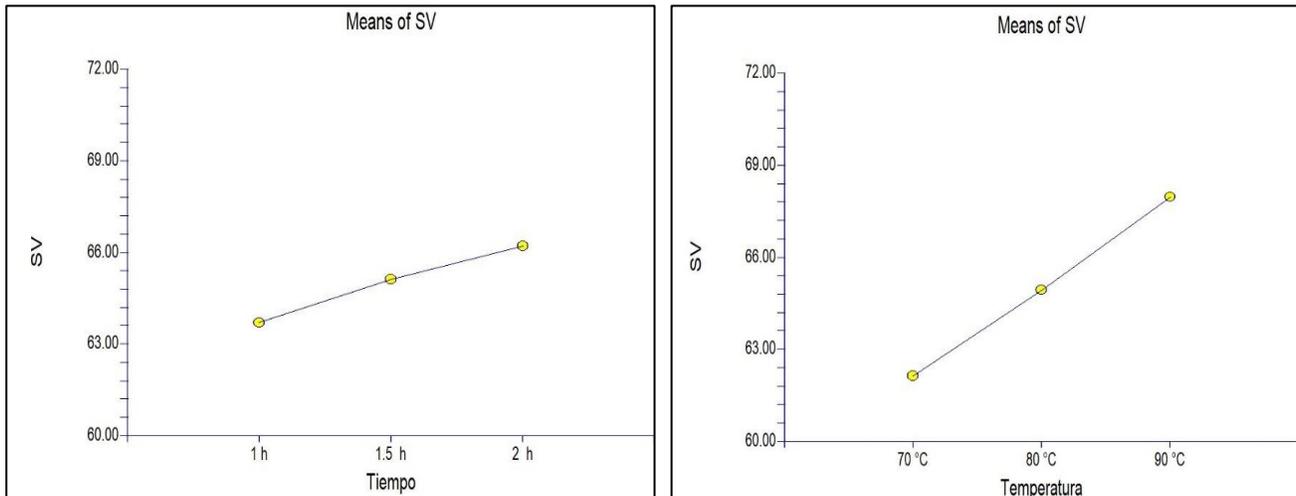


Figura 3.7 Gráficas de medias generado para el pretratamiento térmico

En la Figura 3.7 se muestran las gráficas de medias de los factores temperatura y tiempo, observando, que el comportamiento de la recta en el tiempo es estable y que el comportamiento de la recta se prolonga al trabajar con valores altos de temperatura mostrando que el tratamiento de 90 °C es el más relevante para el experimento.

3.4. Evaluación de la biodegradabilidad anaerobia

3.4.1 Etapa 1: pruebas de biodegradabilidad de IAS

Para desarrollar un inóculo especializado se evaluó el potencial de biogás y la remoción de materia orgánica teniendo como referencia los sólidos volátiles, para llevar a cabo esto se montaron cinéticas con LRC e IAS y IAP, a continuación, se muestran estas pruebas realizadas iniciando con las pruebas del inóculo sin tratamiento.

En la Figura 3.8 se muestra el contenido de ST de 3 cinéticas, evaluadas en un periodo de 20 días. Para la cinética 1 se obtuvo un promedio de remoción de 11 % y un máximo de remoción de 17 % después de 13 días de operación. En el caso de la cinética 2 se obtuvo un promedio

de remoción de 8 % y un máximo de remoción de 16 % después de 18 días de operación. Para la cinética 3 el promedio de remoción es de 4 % y un máximo de 11 %. Para las tres cinéticas en la primera etapa existe un ligero incremento en el contenido de ST, en la segunda etapa existe una disminución decreciente, pero es hasta la etapa 3 que en promedio existe una mayor remoción.

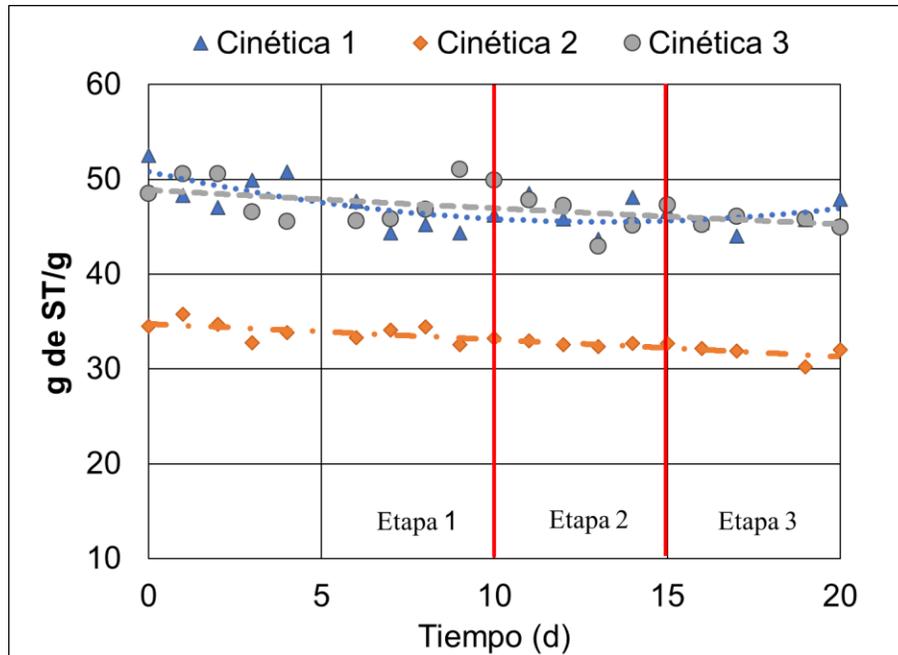


Figura 3. 8 Monitoreo del contenido de ST en cinéticas de IAS

En la Figura 3.9 se muestra el contenido de SV, para la cinética 1 se obtuvo un promedio de remoción de 16 % y un máximo de remoción de 25 % después de 13 días de operación. En la cinética 2 se obtuvo un promedio de remoción de 11 % y un máximo de remoción de 20 % después de 19 días de operación. Para la cinética 3 el promedio de remoción es de 6 % y un máximo de 11 % después de los 20 días. Al igual que los ST el contenido de SV en las tres cinéticas existe un ligero incremento en la etapa uno, pero en promedio existe una mayor remoción hasta la etapa 3.

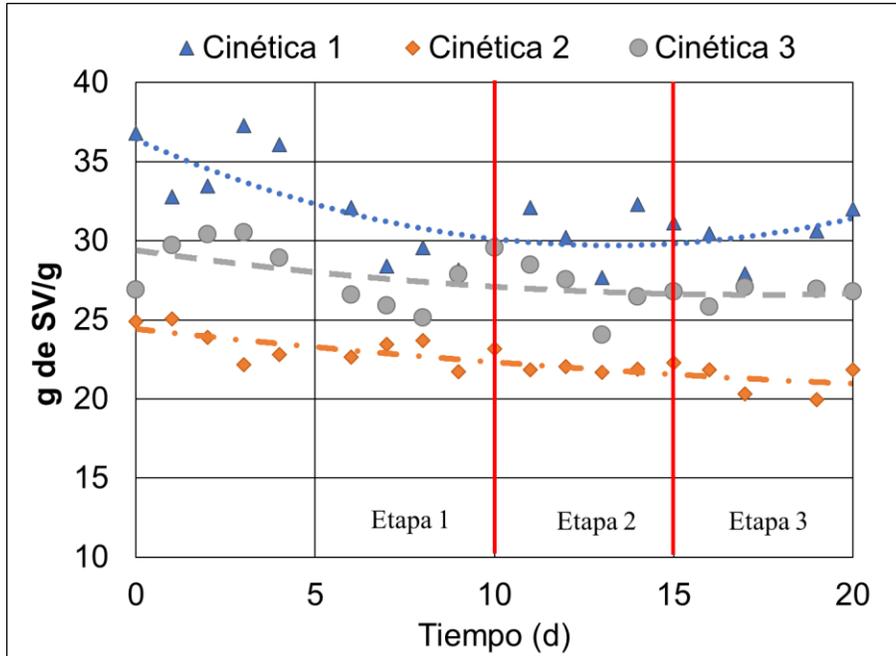


Figura 3.9 Monitoreo del contenido de SV en cinética de IAS

Se logra observar que existe un ligero incremento en el contenido SV al inicio de los experimentos, pero a medida que transcurre el tiempo se estabiliza, esto es similar a lo presentados por ZahidGaur y Suthar (2017). Ellos evaluaron el efecto de las excretas de vacas como inóculo y como sustrato mezclas de lodos residuales de diferentes procedencias, evaluando la reducción de sólidos volátiles en donde los primeros 10 días se muestra un comportamiento similar al presentado en este trabajo, argumentan que podría atribuirse a diferentes factores como una elevada proporción de componentes inertes (por ejemplo, las paredes celulares bacterianas, fibras etc.) contenida en los lodos residuales o podría atribuirse a la degradación de ST y más liberación de metabolitos que contribuye en la SV.

En la Figura 3.10 se muestra el comportamiento del pH durante 20 días. Para la cinética 1 se obtuvo un promedio de 7.57, para la cinética 2 el promedio fue de 7.72 y para la cinética 3 un promedio de 7.22 observando que para las tres cinéticas el pH se mantuvo en los rangos de neutralidad, pero observa un ligero incremento conforme avanza el tiempo esto es similar a lo presentados por Luis-Garcez (2015) quien evaluó la codigestión de excretas bovinas con residuos de la industria citrícola obteniendo un pH ligeramente elevado a medida que transcurre

el tiempo esto sin causar inhibición en proceso, es decir que el pH es favorable para la digestión anaerobia.

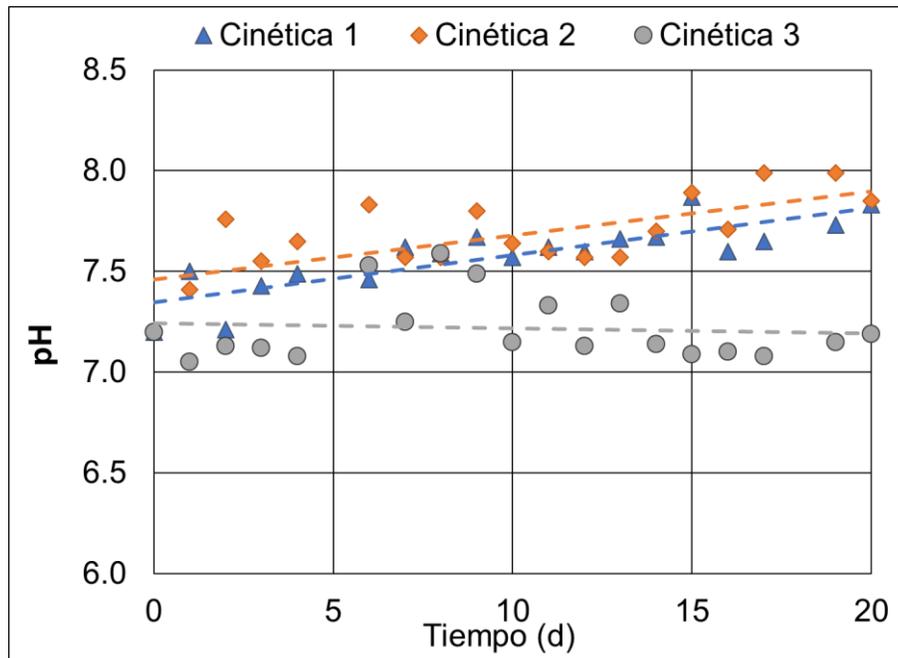


Figura 3.10 Monitoreo de pH en cinética de IAS.

En la Figura 3.11 se muestra la producción de biogás durante 20 días de operación. Para la cinética 1 el promedio fue de 1,593 mL y alcanzando un máximo de producción de 2,150 mL después de los 20 días, posteriormente se caracterizó el biogás, en promedio se obtuvo 59 % de metano. En la cinética 2 fue de 2,149 mL y se alcanzó un máximo de producción de 2900 mL después de los 20 días, y un promedio de 47 % de metano, por último, para la cinética 3 el promedio de producción fue de 2,692 mL obteniendo un máximo de 3,300 mL y en promedio 32 % de metano.

Roa-Rosas et al. (2015) realizó un estudio de la biodegradabilidad de las excretas de ganado bovino a partir del proceso de digestión anaerobia, el estudio consistió en realizar diferentes mezclas (excretas – inóculo) en diferentes proporciones, las diferentes combinaciones se expresan en porcentaje teniendo las siguientes relaciones: 80–20, 70–30, 60–40 y 50–50, para este estudio se obtuvo que la mayor producción de biogás se tiene con una relación 70 % de inóculo y 30 % excretas, alcanzando 1,300 mL de biogás en un tiempo de 15 días.

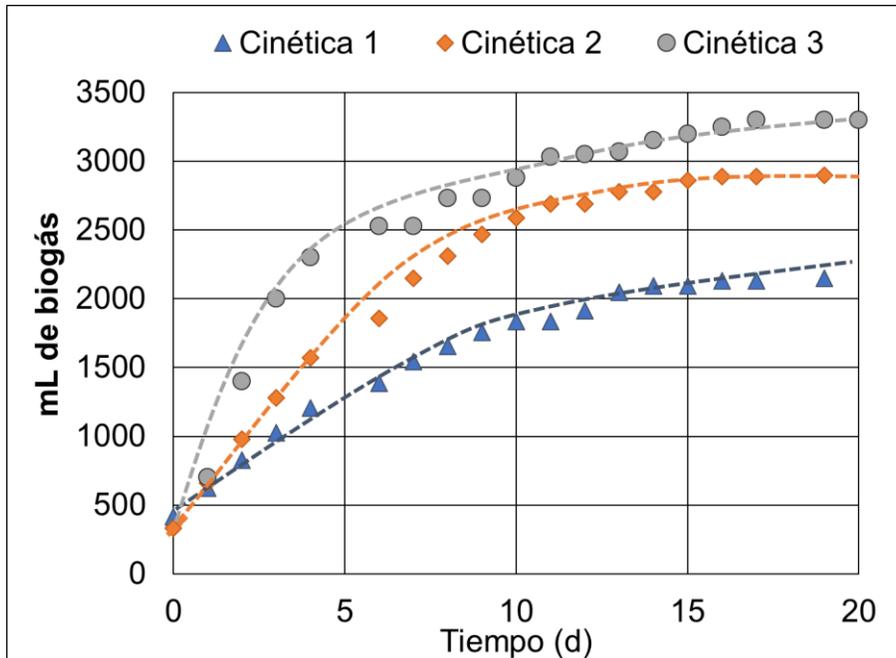


Figura 3.11 Producción de biogás en cinética de IAS.

3.4.2 Etapa 2: desarrollo de un inóculo anaeróbico especializado

Una vez que el inóculo fue pretratado térmicamente se procedió a elegir el mejor pretratamiento, el cual fue 90 °C a 1 hora, ya que este tratamiento logró inactivar por completo los microorganismos patógenos y aumenta de manera considerable el contenido de SV. Una vez seleccionado el mejor pretratamiento se procede a hacer una reactivación de la actividad.

3.4.3 Pruebas de biodegradabilidad al IAP

En la Figura 3.12 se muestra el contenido de ST durante 20 días, para la cinética 4 se obtuvo un promedio de remoción de 19 % y un máximo de remoción 30 % después de 17 días de operación. En la cinética 5 el promedio de remoción fue de 18 % y un máximo de remoción de 26 % después de 17 días de operación y en la cinética 6 el promedio de remoción es de 17% y un máximo de 24 % después de los 20 días. Al igual que las cinéticas sin pretratamiento en la primera etapa existe un incremento en el contenido y es más evidente, en promedio existe una mayor remoción hasta la etapa 3 para las tres cinéticas.

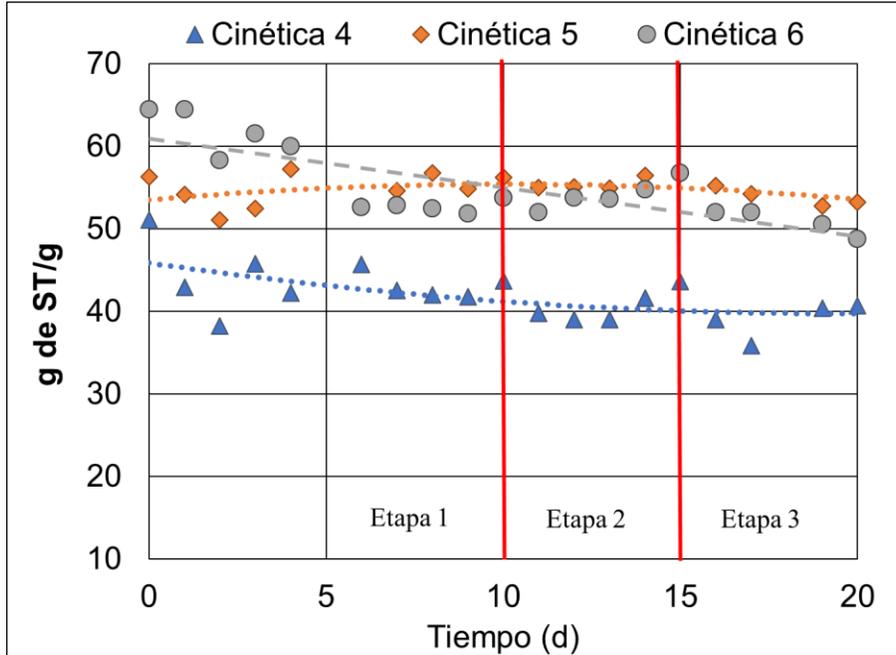


Figura 3.12 Monitoreo del contenido de ST en cinética pretratadas.

En la Figura 3.13 se muestra el contenido de SV. Para la cinética 4 se obtuvo un promedio de remoción de 20 % y un máximo de remoción de 38 % después de 16 días de operación. Para la cinética 5 se obtuvo un promedio de remoción de 10 % y un máximo de remoción de 28 % después de 13 días de operación y en la cinética 6 un promedio de remoción de 8 % y un máximo de 24 %, en la primera etapa existe un incremento en el contenido y es hasta la etapa 3 que existe una mayor remoción para las tres cinéticas.

Wang et al. (2010) estudio el pretratamiento térmico de los residuos biológicos municipales a 175 ° C durante una hora, esto con el fin de mejorar la solubilización de la materia organica y asi mejorar la remoción de la materia orgánica. Li et al.(2017) evaluóel efecto del pretratamiento térmico en la remoción de SV logró observar un incremento en la remoción de estos, similar a lo presentado en este trabajo.

En la Figura 3.14 se muestra el comportamiento del pH durante 20 días de operación. Para la cinética 4 el promedio fue de 7.84, para la cinética 5 el promedio fue de 7.60 y la cinética 6 el promedio fue de 7.24. El pH tanto para las cinéticas con y sin tratamiento se mantuvo en los rangos de neutralidad, llegando a elevarse hasta 8 sin embargo esto no afectó el proceso de D.A al igual que Domínguez-Hernández (2016) inicia en rango de 7.2 y después de 20 días de operación llega hasta 8.

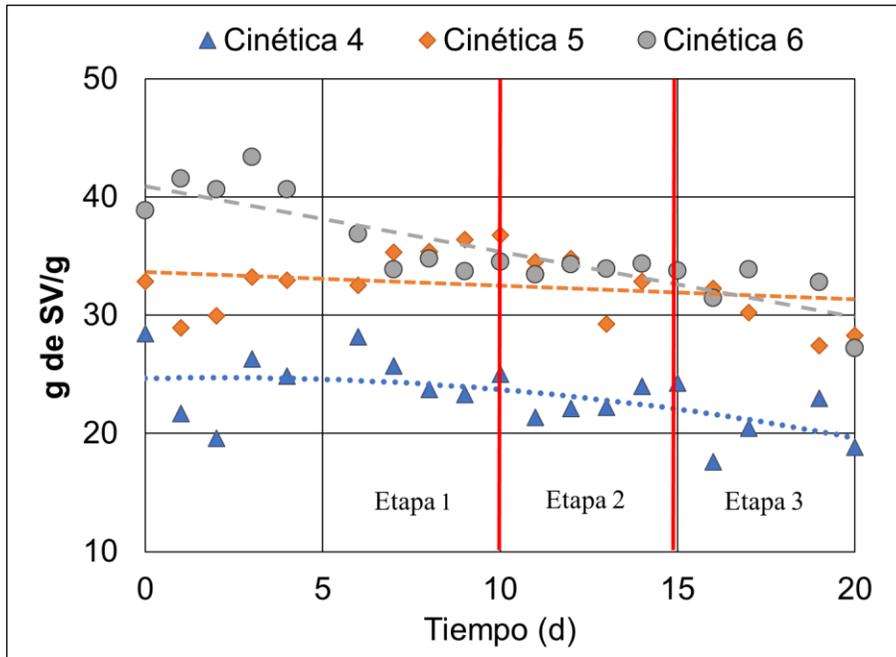


Figura 3.13 Monitoreo del contenido de SV en cinéticas de IAP

En la Figura 3.15 se muestra la producción de biogás durante 20 días de operación. Obteniendo para la cinética 4 un promedio de 1,317 mL y alcanzando un máximo de producción de 1,800 mL después de los 20 días, a su vez también se caracterizó el biogás generado obteniendo en promedio un 29 % de metano. En la cinética 5 un promedio de 1,466 mL y alcanzando un máximo de producción de 2,025 mL después de los 20 días, el promedio de metano es de 13 % y para la cinética 6 el promedio de remoción fue de 2,431 mL y un máximo de 2,820 mL, en promedio el contenido de metano generado fue de 5 %.

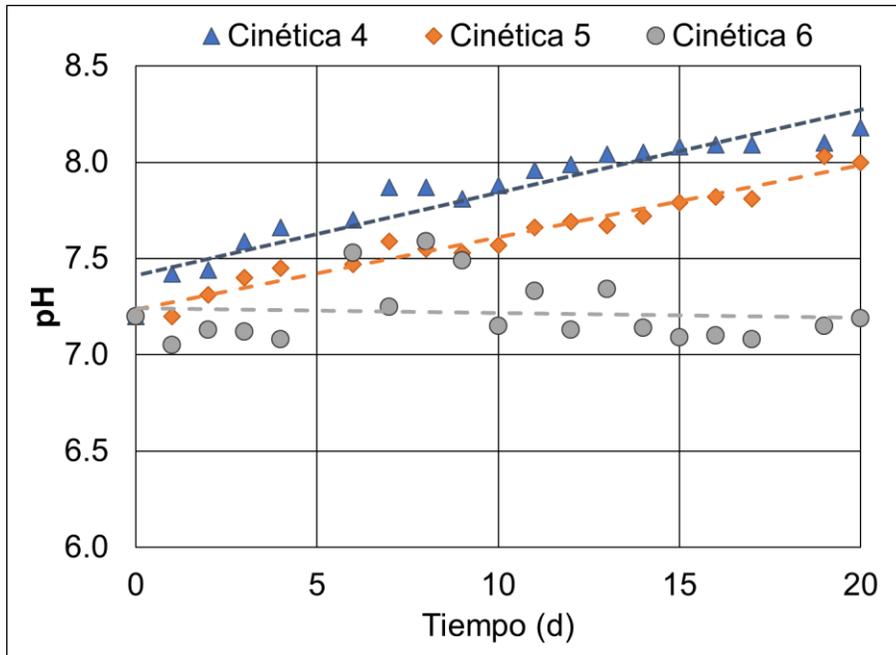


Figura 3.14 Monitoreo de pH en cinética de IAP.

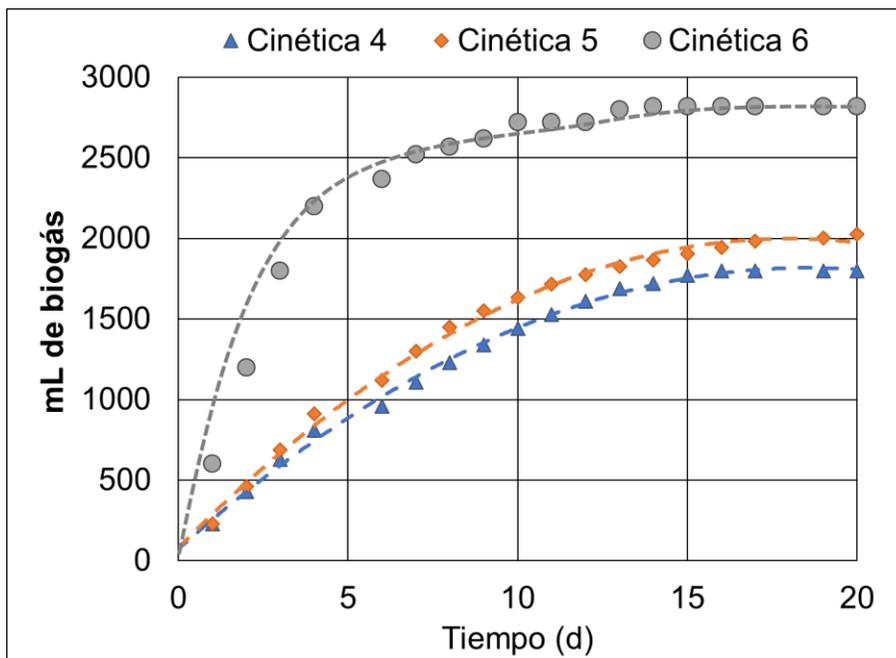


Figura 3. 15 Producción de biogás en cinética de IAP.

3.4.4 Análisis estadístico de la biodegradabilidad del IAP

En base al diseño factorial propuesto, se formuló el siguiente Análisis de varianza Figura 3.16 mostrando que los dos factores tienen influencia en la remoción de sólidos volátiles, no obstante, existe una mayor significancia en el tiempo de residencia hidráulico siendo este más influyente para el experimento.

Analysis of Variance Table						
Source		Sum of	Mean		Prob	Power
Term	DF	Squares	Square	F-Ratio	Level	(Alpha=0.05)
A: TRH	2	714.8889	357.4445	67.73	0.000823*	0.999997
B: Porcentaje_de_IAP	2	176.2222	88.11111	16.69	0.011445*	0.923452
S	4	21.11111	5.277778			
Total (Adjusted)	8	912.2222				
Total	9					

* Term significant at alpha = 0.05

Figura 3.16 ANOVA generado para la biodegradabilidad.

En base a las gráficas de medias en la Figura. 317 se observa que en el periodo de 20 días se tiene una mayor remoción, también se puede observar que el porcentaje de remoción más significativo es cuando en las cinéticas se tiene 90 % de inóculo anaerobio con preparamiento.

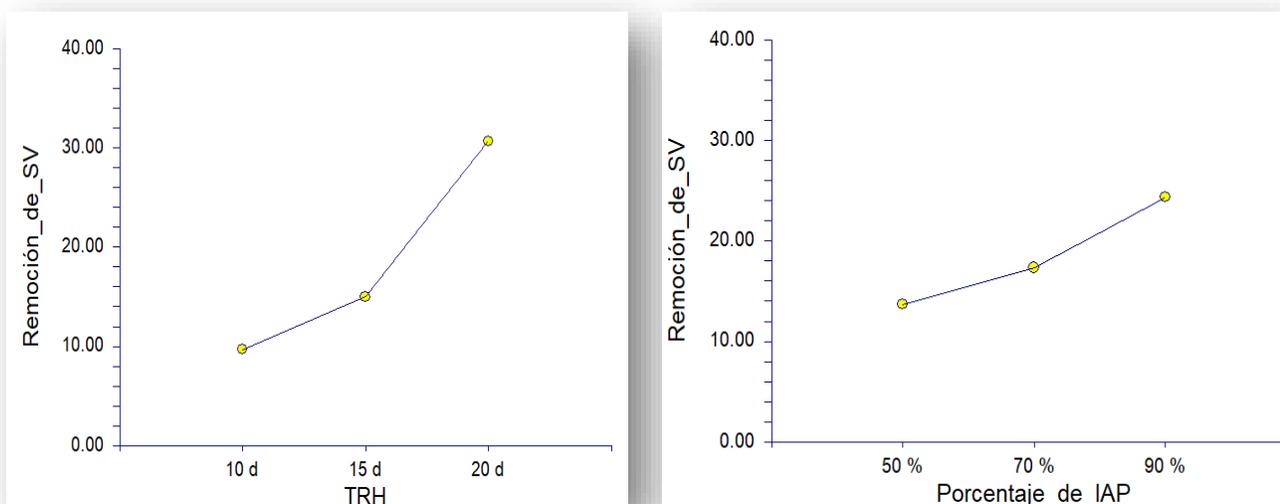


Figura 3.17 Gráficas de medias generado para la biodegradabilidad.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

De acuerdo con la caracterización que se realizó de los lodos residuos de la industria citrícola, la elevada carga orgánica y su pH ácido representan un problema de contaminación si estos no son dispuestos debidamente. De igual manera las excretas bovinas (Inóculo) mostraron características que son contaminantes por su alto contenido de materia orgánica y de microorganismos patógenos. Sin embargo, el pH que estas presentaron siempre estuvo por encima de la neutralidad, es por lo que resultaron ser un inóculo adecuado para la digestión anaerobia, aunado a esto durante el desarrollo del presente trabajo, el uso de un pretratamiento se presenta como una opción con grandes ventajas para tratar un inóculo anaerobio.

Una vez que el inóculo anaerobio fue pretratado térmicamente y a medida que se fue aumentado tanto la temperatura y el tiempo de exposición, esto beneficio significativamente la solubilización de la materia orgánica reflejándose en un aumento en los sólidos totales y en los sólidos volátiles.

Los tratamientos a 70 °C y 80 °C lograron una disminución significativa de coliformes fecales, *Salmonella spp*, pero son los tratamientos de 90 °C son los que logran inactivar por completo el contenido de microorganismos patógenos y a su vez logran incremento en la solubilización de la materia orgánica, reflejado en el contenido de SV.

En base al diseño de experimentos planteado se dice que el tratamiento de 90 °C por una hora es el que da mejores resultados, siendo este el óptimo para pretratar el inóculo anaerobio y demostrando que el pretratamiento térmico a bajos rangos de temperatura es viable, por lo que la digestión anaerobia puede llevarse a cabo satisfactoriamente.

Durante la operación de la digestión anaerobia, se realizaron pruebas de biodegradabilidad a diferentes proporciones de inóculo anaerobio con pretratamiento y sin pretratamiento térmico, esto con el motivo de verificar la viabilidad del inóculo, sin embargo, existen diferencias

significativas pues se tiene un mayor porcentaje de remoción del contenido de sólidos totales en el inóculo pretratado.

En base al análisis estadístico de la biodegradabilidad del IPT se observó que el factor con mayor relevancia era el TRH demostrando así la digestión en periodos de 20 días beneficia la remoción de los S.V. Aun nado a esto se observa que la mejor condición para llevar acabo la digestión anaerobia es con una proporción de 90 % de IAP, esto con fin de beneficiar la remoción de S.V.

El monitoreo de la generación de biogás para el inóculo con pretratamiento y sin pretratamiento para ambos casos se puede percibir que existe aumento conforme pasa el tiempo y transcurridos los 20 días de operación existe una estabilización de la producción, pero también se logra observar una mayor producción en los experimentos con inóculo sin pretratamiento.

La caracterización del biogás generado muestra que los experimentos del inóculo pretratado se ven afectados por el contenido de sustrato pues a medida que aumenta el contenido el porcentaje de metano disminuye, pudiendo existir una ligera inhibición de las bacterias metanogénicas y mostrando que la cinética 4 (90 % IAP – 10 % LRC) es la mejor condición para producir metano.

Tomando como base los resultados de este trabajo, los lodos residuales de la industria citrícola presentan características que los hacen adecuados para su uso en la generación de bioenergéticos y se dice que la digestión anaerobia es un proceso viable para tratar estos desechos.

RECOMENDACIONES

Dentro de la bibliografía científica no existe información, ni aplicaciones de pretratamiento térmico a un inóculo anaerobio por lo que todavía es amplio el desarrollo de esta opción por lo cual se recomienda seguir explorando nuevas técnicas e implementaciones.

Considerando los resultados obtenidos en la caracterización del inóculo se recomienda una caracterización más amplia, realizando pruebas de caracterización de contenido de las proteínas, lípidos, nitrógeno esto con el fin de obtener un amplio espectro de como el pretratamiento logra influir en la solubilización de estos parámetros.

Hacer una caracterización específica del crecimiento de la biomasa contenida en el Inóculo con y sin tratamiento térmico, como son la técnica de cuantificación por NMP, actividad deshidrogénica, actividad metanogénica específica etc., esto con el fin de conocer la actividad de las poblaciones microbianas.

La reactivación de la actividad metanogénica posterior al pretratamiento resultó favorable para el crecimiento de la biomasa contenida en el inóculo, sin embargo, es aconsejable que se realice por un periodo más prolongado para que las bacterias se adapten y puedan degradar de manera más eficiente el lodo residual citrícola.

Para los experimentos de análisis de la biodegradabilidad del inóculo sin tratamiento existe una degradación constante, pero es hasta transcurrida la última etapa cuando se presenta una mayor degradabilidad es por lo tanto que se recomienda extender el tiempo de operación de 20 a 30 días, para conocer más a fondo el potencial de degradación del inóculo sin tratamiento.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aguilar, M. I., J. Sáez, M. Lloréns, A. Soler, y J. F. Ortuño. 2002. Tratamiento físico-químico de aguas residuales: Coagulación- floculación. EDITUM, España.
- Alvarado-Lassman, A., E. Rustrián, M.A. García-Alvarado, G.C. Rodríguez Jiménez, y E. Houbron. 2008. Brewery wastewater treatment using anaerobic inverse fluidized bed reactors *Bioresource technol.* **99**(8):3009-3015.
- Anjum, M. N., H. Al-Makishah y M. A. Barakat, 2016. Wastewater sludge stabilization using pre-treatment methods. *Process. saf. environ.* **102**:615–632.
- Appels, L., J. Baeyens, J. Degréve, R. Dewil. 2008. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Prog. Energ. Combust.* **34**(6): 755-781.
- Appels, L., J. Degréve, B. Van der Bruggen, J. Van Impe, , y R. Dewil. 2010. Influence of low temperature thermal pre-treatment on sludge solubilisation, heavy metal release and anaerobic digestion. *Bioresour. Technol.* **101**: 5743-5748.
- Baudez, J. C., R. K. Gupta, N. Eshtiaghi, y P. Slatter. 2013. The viscoelastic behavior of raw and anaerobic digested sludge: strong similarities with softglassy materials. *Water Res.* **47**: 173-180.
- Boluda-Aguilar, M., y A. López-Gómez. 2013. Production of bioethanol by fermentation of lemon (Citrus limon L.) peel wastes pretreated with steam explosion. *Ind. Crop. Prod.* **41**:188-197.
- Bontoux, L., M. Vega y D. Papameletiou. 1998. Tratamiento de las aguas residuales urbanas en Europa: el problema de los lodos. The IPTS Report. Ed. Instituto de Prospectiva Tecnológica. **83**: 1-15.
- Carrère, H., C. Dumas, A. Battimelli, D. Batstone, J. Delgenés, J. Steyer y I. Ferrer. 2010. Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: a review. *J. Hazard. Mater.* **183**: 1-15.

- Cendales, E. D. 2011. Producción de biogás mediante la cogestión anaeróbica de la mezcla de residuos cítricos y estiércol bovino para su utilización como fuente de energía renovable. Tesis de Maestría en Ingeniería Mecánica. Universidad Nacional de Colombia. Colombia.
- Cerón-Salazar, I., & 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*, **7**(13), 65-86.
- Cesaro, A., y V. Belgiorno. 2014. Pretreatment methods to improve anaerobic biodegradability of organic municipal solid waste fractions. *Chem. Eng. J.* **240**, 24-37.
- Chang, T. C., S. You, R. A. Damodar y Y. Chen. 2011. Ultrasound pre-treatment step for performance enhancement in an aerobicsludge digestion process. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **42**: 801–808.
- CIEMAT. 2007. Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas. Energía de la Biomasa: Digestores Anaerobios. Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDEA). Madrid España.
- Coelho, N. M. G., R. L. Droste y K. J. Kennedy. 2011. Evaluation of continuous mesophilic, thermophilic and temperature phased anaerobic digestion of microwaved activated sludge. *Water Research*. **45**(9):2822-2834.
- Díaz-Báez, M. C., S. E Espitia y F. Molina. 2002. Digestión Anaerobia: Una aproximación a la tecnología. UNIBIBLOS. Universidad Nacional de Colombia.
- Domínguez-Hernández, E. 2016. Diseño e implementación de un reactor de lecho semifluidizado inverso para el tratamiento anaerobio de un efluente de la industria citrícola. Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química. Instituto Tecnológico de Orizaba. México.
- FAOSTAT. 2015. Food and agriculture organization of the united nations. Data by exploring. www.fao.org . (Consultada Septiembre, 2016)

- Farno, E., J. C. Baudez, R. Parthasarathy, y N. Eshtia. 2014. Rheological characterization of thermally-treated anaerobic digested sludge: impact of temperature and thermal history. *Water Res.* **56**: 156-161.
- Ferrer, I., S. Ponsáb, F. Vázquez y X. Fontb. 2008. Increasing biogas production by Thermal (70 °C) sludge pre-treatment prior to thermophilic anaerobic digestion. *Biochem. Eng. J.* **42**:186-192.
- Gerardi, M. H. 2003. The microbiology of anaerobic digesters. John Wiley & Sons. New Jersey, USA.
- González-Paz, R. 2015. Tratamiento anaerobio del efluente proveniente del proceso de una industria citrícola en un reactor híbrido. Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química. Instituto Tecnológico de Orizaba, México.
- Kim, J., C. Park, T.H. Kim, M. Lee, S. Kim, S.W. Kim y J. Lee. 2003. Effects of various pretreatments for enhanced anaerobic digestion with waste activated sludge. *J. Biosci. Bioeng.* **95** (3): 271-275.
- Koppa, A., y P. Pullammanappallil. 2013. Anaerobic digestion of peel waste and wastewater for on energy generation in citrus processing facility. *Energy.* **60**:62-68.
- Li, Y., Y. Jin, J. Li, H. Li, Z. Yu, y Y. Nie. 2017. Effects of thermal pretreatment on degradation kinetics of organics during kitchen waste anaerobic digestion. *Energy.* **118**: 377-386.
- Liao X., H. Li, Y. Zhang, C. Liu y Q. Chen. 2016. Accelerated high-solids anaerobic digestion of sewage sludge using low-temperature thermal pretreatment. *Int. Biodeter. biodegr.* **106**:141-149.
- Liu, X., W. Wang, X. Gao, Y. Zhou, y R. Shen. 2012. Effect of thermal pretreatment on the physical and chemical properties of municipal biomass waste. *Waste Manage.* **32**:249-255.

- Luis-Garcez, A. L. 2015. Codigestión de residuos sólidos de la industria citrícola en un digestor anaeróbico a nivel piloto. Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química. Instituto Tecnológico de Orizaba, México.
- Martínez arce, E. 2009. Pretratamiento térmico y digestión Anaerobia mesofílica de lodos residuales Para la producción de biosólidos de clase A. Tesis de Maestría Universidad nacional autónoma de México. Mexico
- Mata-Álvarez, J., J. Dosta, M. S. Romero-Güiza, X. Fonoll, M. Peces y S. Astals. 2014. A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **36**:412-427.
- Metcalf y Eddy. 1996. Ingeniería de aguas residuales: Tratamiento y reutilización. McGraw Hill. México.
- Migliavacca, J. 2011. Tratamiento anaerobio de efluentes citricos con captacion de Biogas para la reduccion de gases de efecto invernaderos. Tesis magister en ingenieria ambieltal. Tucumán, Argentina.
- Moreno-González A., A. Bernal-Martínez y G. Cuevas-Rodríguez. 2011. Evaluación de un pretratamiento térmico sobre la digestión anaerobia de lodos residuales. sociedad mexicana de biotecnología y bioingeniería. www.smbb.com.mx (consultado Mayo, 2017)
- Nava-Valente, N. 2012. Evaluación de estrategias de alto desempeño para la digestión anaerobia termofílica de lodos residuales. Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química. Instituto Tecnológico de Orizaba, México.
- Nava-Valente, N., A. Alvarado-Lassman, L.S. Nativitas-Sandoval y J. M.Mendez-Contreras. 2016. Improved anaerobic digestion of a thermally pretreated mixture of physicochemical sludge; broiler excreta and sugar cane wastes (SCW): Effect on organic matter solubilization, biodegradability and bioenergy production. *J. Environ. Sci. Heal A.* **51**(5):446-453.

- NOM-004-SEMARNAT.2002. Norma Oficial Mexicana Protección ambiental. Lodos y biosólidos. Especificaciones y límites máximos permisibles de contaminantes para su aprovechamiento y disposición fina. Diario Oficial de la Federación.
- NOM-052- SEMARNAT.2005. Norma Oficial Mexicana. Establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.
- Nazari, L., Z. Yuan, D. Santoro, S. Sarathy, y D. Ho. 2017. Low-temperature thermal pre-treatment of municipal wastewater sludge: Process optimization and effects on solubilization and anaerobic degradation. *Water Res.* **113**:111–123.
- Park, S., Y. Yoon, S. Han, D. Kim y H. Kim. 2017. Effect of hydrothermal pre-treatment (HTP) on poultry slaughterhouse waste sludge for the enhancement of the solubilization, physical properties, and biogas production through anaerobic digestion waste Manage. **64**:327-332
- Parra-Orobio, B. A., P. Torres-Lozada, L. F. Marmolejo-Rebellón y L. M. Cárdenas-Cleves. 2015. Efecto de la relación sustrato-inóculo sobre el potencial bioquímico de metano de biorresiduos de origen municipal. *Ing. Inv. y Tecnología*, **16**(4):515-526.
- Pavlostathis, S. G., y E. Giraldo-Gómez.1991. Kinetics of anaerobic treatment: a critical review. *Crit. Rev. Env. Contr.* **21**(5-6):411-490.
- Pérez, M., L.I. Romero y D. Sales. 1997. Tecnologías anaerobias para la depuración termofílica de vertidos de destilerías vínicas. *Ingeniería del Agua*. **4**:7-16.
- Pourbafrani, M., G. Forgács, I. S. Horváth, C. Niklasson y M. J. Taherzadeh. 2010. Production of biofuels, limonene and pectin from citrus wastes. *Bioresource Technol.* **101**(11):4246-4250.
- Rezzadori, K., S. Benedetti y E.R. Amante. 2012. Proposals for the residues recovery: Orange waste as raw material for new products. *Food bioprod. Process.* **90**(4):606-614.

- Rivas, B., A. Torrado, P. Torre, A. Converti y J. M. Domínguez. 2008. Submerged citric acid fermentation on orange peel autohydrolysate. *J. Agr. Food. Chem.* **56**(7):2380-2387.
- Roa-Rosas, J.U., A. Alvarado-Lassmann, N. A. Vallejo-Cantú y J.M. Méndez-Contreras. 2015. Cinéticas de degradación anaerobia de excretas bovinas para la producción de bioenergéticos. *CIM.* **3**:697-704.
- Roussos, P. A. 2011. Phytochemicals and antioxidant capacity of orange (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck cv. Salustiana) juice produced under organic and integrated farming system in Greece. *Sci Hortic.* **129**(2):253-258.
- Ruiz, B. y X. Flotats. 2014. Citrus essential oils and their influence on the anaerobic digestion. *Waste Manage.* **34**: 2063–2079.
- SAGARPA 2015. Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación. Atlas Agroalimentario. www.gob.mx/sagarpa (Consultado septiembre,2016)
- Sánchez Pedrero, L.M., J.R. Laines Canepa y J.A. Sosa Olivier. 2015. Producción de biogás por medio de la co-digestión anaerobia con excretas de ganado vacuno, lodo y contenido ruminal. Asociación Mexicana de Ingeniería, Ciencia y Gestión Ambiental, A.C. Puebla, Mexico
- Semblante, G. U., F.I. Haia, X.Huangb, A.S. Ball, W. E. Price y L. D Nghiema. 2015. Trace organic contaminants in biosolids: impact of conventional wastewater and sludge processing technologies and emerging alternatives. *J. Hazard. Mater.* **300**:1-17.
- SIAP.2015. Servicio de Información y Estadística Agroalimentaria y Pesquera. www.gob.mx/siap (consultado septiembre, 2016)
- Sosnowski, P., A. Wieczorek y S. Ladakowicz. 2003. Anaerobic co-digestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid wastes. *Adv. Environ. Res.* **7**:609-616.

- Tripodo, M. M., F. Lanuzzab, G. Micali, R. Coppolino y F. Nucita, 2004. Citrus waste recovery: a new environmentally friendly procedure to obtain animal feed. *Bioresource Technol.* **91**(2):111-115.
- Vaccari, D., F. Strom y J. Alleman. 2005. Environmental Biology for Engineers and Scientists. John Wiley & Sons. New Jersey, USA.
- Wang, W., H. Hou, S. Hu, X. Gao. 2010. Performance and stability improvements in anaerobic digestion of thermally hydrolyzed municipal biowaste by a biofilm system. *Bioresour. Technol.* **101**:1715-1721.
- Winkler, A. Michael. 1994. Tratamiento biológico de aguas de desecho. Editorial Limusa. Mexico.
- ZahidGaur, R., y S. Suthar. 2017. Anaerobic digestion of activated sludge, anaerobic granular sludge and cow dung with food waste for enhanced methane production. *J. Clean. Prod.* **164**:557-566.