

**UNIVERSIDAD DE
CIENCIAS Y ARTES DE
CHIAPAS**

Facultad de Ingeniería

*Maestría en Ciencias en Desarrollo
Sustentable y Gestión de Riesgos*

Tema:

**GENERACIÓN DE BIOGÁS MEDIANTE
UN BIORREACTOR EGSB A PARTIR
VINAZAS**

Presenta:

I.Q. Florencia Ramos Vaquerizo

Directores:

Dr. Roel Simuta Champo

Dra. Edna Iris Ríos Valdovinos



Tuxtla Gutiérrez, Chiapas. Febrero 2018

Contenido

RESUMEN	12
ABSTRACT	14
INTRODUCCIÓN	16
CAPITULO I	18
1.1 ANTECEDENTES	18
1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	21
1.3 HIPÓTESIS	21
1.4 OBJETIVOS	22
1.4.1 OBJETIVO GENERAL	22
1.4.2 OBJETIVO ESPECÍFICOS	22
1.5 JUSTIFICACIÓN	23
CAPITULO II	25
2. MARCO TEÓRICO	25
2.1. VINAZAS	25
2.2. DIGESTIÓN ANAEROBIA	28
2.2.1. HIDRÓLISIS	30

2.2.2.	ACIDOGÉNESIS	32
2.2.3.	ACETOGÉNESIS	33
2.2.4.	METANOGÉNESIS.....	34
2.3.	VENTAJAS DE UN PROCESO ANAEROBIO VS AEROBIO.....	41
2.4.	TIPOS DE BIORREACTORES.....	44
2.4.1.	REACTOR POR LOTES	44
2.4.2.	REACTOR ANAEROBIO DE FLUJO ASCENDENTE	45
2.4.3.	BIORREACTOR DE LECHO DE LODO GRANULAR EXPANDIDO EGSB.....	46
2.5.	BIOGÁS.....	49
CAPITULO III.....		52
3.	METODOLOGÍA.....	52
3.1.	OBTENCIÓN DE LA MATERIA PRIMA	52
3.2.	CARACTERIZACIÓN DE VINAZAS.....	53
3.3.	OBTENCIÓN DE LODOS ANAEROBIOS.....	53
3.4.	ADAPTACIÓN DEL INÓCULO	53
3.5.	PRETRATAMIENTO DE LAS VINAZAS.....	54
3.6.	ARRANQUE DEL REACTOR EGSB	55

3.7. MONITOREO DE LAS VARIABLES DE CONTROL Y RESPUESTA DEL EGSB	
	55
3.7.1. FACTOR DE ALCALINIDAD	55
3.7.2. DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)	56
3.8. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DEL ENDULZADOR DE BIOGÁS	58
3.9. CUANTIFICACIÓN DEL BIOGÁS	60
3.10. APLICACIÓN DEL ENDULZADOR	61
CAPITULO IV	63
4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	63
4.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS VINAZAS	63
4.2. ADAPTACIÓN DEL INÓCULO	69
4.3. MONITOREO DE LAS VARIABLES DE CONTROL Y RESPUESTA DEL BIORREACTOR EGSB	70
4.3.1. pH	71
4.3.2. FACTOR DE ALCALINIDAD	72
4.3.3. REMOCIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO	72
4.3.4. CUANTIFICACIÓN DE BIOGÁS	74

4.3.5. APLICACIÓN DEL ENDULZADOR.....	77
CAPITULO V.....	79
5. CONCLUSIONES.....	79
LITERATURA ESPECIALIZADA	81
ANEXOS 1	94

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Obtención de Vinazas a partir de azúcares fermentados.....	25
Figura 2. Etapas bioquímicas de la degradación anaerobia.....	29
Figura 3. Integración metabólica del proceso de la degradación anaerobia.....	39
Figura 4. Representación esquemática de los procesos biológicos.	42
Figura 5. Diagrama esquemático EGSB	47
Figura 6. Muestra de vinaza obtenida del ingenio Pujiltic.....	52
Figura 7. Diseño del endulzador.....	59
Figura 8. Montaje del endulzador.....	59
Figura 9. Adaptación del inóculo.	70
Figura 10. Monitoreo del pH y la temperatura en los efluentes de los biorreactores EGSB.	71
Figura 11. Monitoreo del factor de alcalinidad (IB) en el efluente del biorreactor EGSB.	72
Figura 12. Rendimiento del proceso del biorreactor EGSB.....	73
Figura 13. Imagen del influente y efluente de vinazas.....	74
Figura 14. Montaje sistema biorreactor EGSB-endulzador.	75

Figura 15. Producción de BMP y metano. 76

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Ventajas y desventajas del Biorreactor EGSB.	48
Tabla 2. Alimentaciones de la adaptación del inóculo.	54
Tabla 3. Características del endulzador.....	60
Tabla 4. Diseño 3 ² de aplicación del endulzador.	61
Tabla 5. Caracterización fisicoquímica de las vinazas del ingenio Pujiltic.....	63
Tabla 6. Concentraciones (mg/L) de compuestos inorgánicos que inhiben el proceso anaerobio (Gene (1986)).....	67
Tabla 7. Resultados aplicación del endulzador.	77

NOMENCLATURA

Letras latinas

A	Volumen gastado de ácido
b	Intersección de la curva de calibración
C	Carga
m	Valor de la pendiente
M	Masa de lodos
N	Normalidad de la disolución
P	Presión
Q	Caudal
R	Constante de los gases ideales
T	Temperatura
V	Volumen
X	Valor de absorbancia

Letras griegas

λ	Longitud de onda
-----------	------------------

Abreviaciones

AGV	Ácidos grasos volátiles
AME	Actividad metanogénica específica
ANOVA	Análisis de varianza
APHE	American Public Health Association (Asociación Americana de Salud Pública)
BMP	Potencial bioquímico del metano
CE	Conductividad eléctrica

Cm	Centímetros
COT	Carbono orgánico total
CSTR	Reactor continuo de tanque agitado
DA	Degradación anaerobia
DBO ₅	Demanda bioquímica de oxígeno
DOF	Diario Oficial de la Federación
DQO	Demanda química de oxígeno
IDB	Índice de biodegradabilidad
EGSB	Biorreactor de Lecho de Lodo Granular Expandido
Kg	Kilogramo
KJ	kiloJoule
LGEEPA	Ley general del equilibrio ecológico y protección ambiental
LGPGIR	Ley general para la prevención y gestión integral de residuos sólidos
LMP	Límite máximo permisible
MF	Metanofurano
mg	Miligramo
MP	Metanopterina
μs	Microsiemens
nm	Nanómetro
NMX	Norma Mexicana
NOM	Norma Oficial Mexicana
OHPA	Organismos acetogénicos productores obligados de hidrógeno
pH	Potencial de hidrógeno

ppm	Partes por millón
PTAR	Planta de tratamiento de aguas residuales
RALLFA	Reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente
SD	Sólidos disueltos
SEMARNAT	Secretaria de medio ambiente y recursos naturales
SS	Sólidos suspendidos
ST	Sólidos totales
STV	Sólidos totales volátiles
TRH	Tiempo de retención hidráulico
UASB	Biorreactor anaerobio de manto de lodos de flujo ascendente

Especies químicas

$C_2H_4O_2$	Ácido acético
$Ca(OH)_2$	Hidróxido de calcio
$CaCO_3$	Carbonato de calcio
CH_4	Metano
CO	Monóxido de carbono
CO_2	Dióxido de carbono
Cu	Cobre
H_2	Hidrógeno
H_2O	Agua
H_2S	Ácido sulfhídrico
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
K	Potasio

MEA	Etanolamina
Mg	Magnesio
N ₂	Nitrógeno
N ₂ H ₄	Hidrazina
Na	Sodio
NaOH	Hidróxido de sodio
NH ₃	Amoniaco
O ₂	Oxígeno
P	Fósforo

RESUMEN

En esta investigación se evaluó un biorreactor EGSB para la producción de biogás a partir de la digestión anaerobia de vinazas, obtenidas de la destilación de azúcares fermentados provenientes de la caña de azúcar.

Las vinazas se caracterizaron fisicoquímicamente para determinar el contenido de nutrientes para su uso como sustrato. Dentro de los parámetros medidos destaca una DBO₅ de 54.8 gO₂/L, una DQO de 70.47 gO₂/L y un pH menor a 4.0, éstos parámetros tienen un valor adecuado para llevar a cabo un tratamiento de aguas residuales convencional, al cumplir con estas características las hacen candidatas idóneas para ser tratadas mediante un proceso anaerobio.

Por otro lado, para tener un inóculo adecuado para el sustrato y rico en microorganismos, fue necesario someterlo a un proceso en el cual se empezó a adaptar al nuevo sustrato. El proceso de adaptación se llevó a cabo mediante el procedimiento de rendimiento fijo con una estrategia de concentración variable.

Una vez adaptado el inóculo se colocó en un biorreactor de lecho de lodo granular expandido (EGSB por sus siglas en inglés). El volumen efectivo del biorreactor fue de 4 L, del cual el 30 % fue empacado con el inóculo.

El biorreactor fue monitoreado durante 80 días, mediante la medición de los parámetros pH, DQO y factor de alcalinidad. Después del periodo de evaluación del biorreactor se realizó el diseño y la construcción del endulzador de biogás, para la cuantificación de la producción de biogás generado. Este fue probado bajo un diseño

experimental de 3^2 , proponiendo tres empaques diferentes (hidróxido de sodio, hidróxido de calcio y etanolamina) a distintas concentraciones (2, 3 y 4%) para obtener el de mejor rendimiento de remoción de CO_2 .

El biorreactor EGSB funciono eficientemente por 80 días ya que genero efluentes con una eficiencia de eliminación de DQO de 70% y una producción de biogás por encima de 4.2 L de CH_4 por día.

ABSTRACT

In this research, an EGSB bioreactor was evaluated for the production of biogas from the anaerobic digestion of vinasse, obtained from the distillation of fermented sugars from sugarcane.

The vinasses were characterized physicochemically to determine the content of nutrients for use as a substrate. Within the parameters measured, a DBO5 of 54.8 gO₂ / L, a COD of 70.47 gO₂ / L and a pH of less than 4.0 stand out, these parameters have an adequate value to carry out a conventional wastewater treatment, by complying with these characteristics they make them suitable candidates to be treated by an anaerobic process.

On the other hand, to have an adequate inoculum for the substrate and rich in microorganisms, it was necessary to submit it to a process in which it began to adapt to the new substrate. The adaptation process was carried out through the fixed yield procedure with a variable concentration strategy.

Once the inoculum was adapted, it was placed in an expanded granular mud bed bioreactor (EGSB). The effective volume of the bioreactor was 4 L, of which 30% was packed with the inoculum.

The bioreactor was monitored for 80 days, by measuring the pH, COD and alkalinity factor parameters. After the evaluation period of the bioreactor, the design and construction of the biogas sweetener was carried out to quantify the production of biogas generated. This was tested under an experimental design of 3², proposing three different

packages (sodium hydroxide, calcium hydroxide and ethanolamine) at different concentrations (2, 3 and 4%) to obtain the best CO₂ removal performance.

The EGSB bioreactor operated efficiently for 80 days as it generated effluents with a COD removal efficiency of 70% and a biogas production above 4.2 L of CH₄ per day.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad el inminente agotamiento de los recursos naturales no renovables que son utilizados como fuentes de energía, así como la creciente conciencia ambiental ha motivado al uso de la biomasa para la producción de energía (Faba *et al.*, 2014).

La producción de biogás ofrece un vehículo versátil de las energías renovables por su alto contenido de metano, el cual se puede utilizar para la sustitución de los combustibles fósiles, tanto de calor y electricidad y como combustible para vehículos (Weiland, 2010).

El biogás es una mezcla que consiste en gas metano y dióxido de carbono, su contenido de energía se puede determinar por la cantidad de metano (Schulz-Eder, 2005). Para la producción de biogás, se aplican varios tipos de procesos dentro de los cuales destaca la digestión anaerobia (Weiland, 2010). La digestión anaerobia es considerada como un proceso efectivo consolidada con más de 2,200 reactores de alta tasa implementados en todo el mundo (Van Lier, 2008). En este proceso los microorganismos descomponen material biodegradable en ausencia de oxígeno y se aprovecha esta liberación de gases para luego ser usados como combustible.

En México, la destilación del alcohol es una de las agroindustrias más importantes, en ellas, se utilizan las mieles de agave junto con las mieles incristalizables y cristalizables de caña (también llamadas melazas y piloncillo, respectivamente), las cuales son empleadas como fuente de carbono para producir alcohol mediante un proceso bioquímico llamado fermentación alcohólica. Se generan entre 8 y 15 litros de aguas residuales por litro de alcohol destilado (Robles-González *et al.*, 2010; Jiménez *et al.*, 2005).

En el estado de Chiapas, se encuentran diversas agroindustrias, de diferentes ramas, generadoras de vinazas; donde destacan varios ingenios por tener una mayor producción de ellas: Pujilic, Huixtla, Balun Cana y Nueve Estrellas; los cuales vierten sus aguas residuales a los cuerpos de agua superficiales sin un tratamiento previo; teniendo en cuenta el perfil que presentan las vinazas son efluentes muy agresivos y recalcitrantes (Madejón *et al.*, 2001; Nandy *et al.*, 2002; Sangave *et al.*, 2007; Robles-González *et al.*, 2010), cuya descarga directa a los cuerpos de agua y al suelo puede causar un impacto ambiental grave (anoxia, eutrofización y muerte de la vida acuática) (Tejada y González., 2005,Tejada *et al.*, 2009;)

Los desechos agroindustriales como las vinazas representan un potencial atractivo para ser utilizadas como sustrato en un biorreactor anaerobio de lecho granular expandido (EGSB) generando biogás, con alto contenido energético, el cual puede ser utilizado en el proceso de destilación del alcohol en la agroindustria. Por tal razón, se propone el uso de vinazas para su tratamiento en biorreactores EGSB para obtener un bioenergético con una concentración alta de metano, que satisfaga las necesidades de combustible para su uso como fuente de energía alternativa, reflejándose como una ventaja económica y ambiental, además de que se desarrolla un proceso sustentable en la empresa.

CAPITULO I

1.1 ANTECEDENTES

Trabajos tales como el de López *et al.* (2012) reporta la operación de un reactor EGSB alimentado con vinazas de octubre a noviembre con una carga de 12 kg DQO/m³ obteniéndose una eficiencia de remoción de DQO de 68%.

Se han realizado diversos trabajos donde utilizan vinazas y empleando diferentes tipos de biorreactores por ejemplo: Griffin *et al.* (1997) desarrollaron un proceso de digestión anaerobio utilizando como sustrato melazas de la industria azucarera. Para llevar a cabo el proceso utilizaron lodos primarios y lodos anaerobios residuales, el pH fue controlado durante este estudio con la adición de ácido o base. Ellos emplearon un digestor del tipo continuo de tanque agitado (CSTR) en el cual evaluaron la temperatura a 37°C y 55°C. La producción de metano fue muy similar entre ambas temperaturas obteniendo 54% y 59%, respectivamente.

El-Mashad *et al.* (2004), realizaron su estudio con vinazas de destilería, en un reactor tipo Batch, en el cual variaron la temperatura y el tiempo de retención hidráulico. Las condiciones en las cuales obtuvieron una mayor formación de metano fueron a una temperatura de 50° C y con un tiempo de retención hidráulico de 20 días, a estas condiciones la concentración de metano producido fue entre 27 – 38%.

Vlyssides *et al.* (2010), diseñaron un reactor tipo UASB, con una capacidad de 20 L, el cual fue operado a una temperatura de 45 °C, un tiempo de retención hidráulico de 1 día y fue alimentado con vinazas después de diluirla 1:1. Durante el funcionamiento del

reactor midieron los siguientes parámetros: DQO, producción de biogás, nitrógeno total, azufre y pH de influentes y efluentes. Este sistema tuvo como resultado una producción de metano del 73%.

Con respecto a trabajos en los que utilizan biorreactores EGSB con diferentes sustratos teniendo como principal parámetro de respuesta la remoción de DQO; en 2009, Colussi *et al.* emplearon un reactor EGSB a escala piloto a pH controlado de 5.3 a 7, se alimentó con 43 litros de lodo anaerobio y utilizaron agua sintética. Los resultados obtenidos presentan una remoción de DQO del 80%. En el mismo año, S. Mohana *et al.* realizaron pruebas con un reactor EGSB de 225.5 L a escala piloto y utilizaron aguas residuales provenientes de la fabricación de cerveza y obtuvieron una remoción de DQO del 80%.

Fang *et al.* (2011) emplearon a escala laboratorio un reactor EGSB, el cual fue alimentado con jugo de papa. La relación del reactor altura/diámetro fue de 82. Los resultados muestran una producción de CH₄ de 470 ml. Para el 2013 Liao *et al.* trabajaron con residuos de salmuera en un reactor EGSB con una relación altura/diámetro de 17 y con un volumen total de 1.96 L, obteniendo una eficiencia de remoción de sulfatos entre 80-90%. Cruz-Salomón *et al.* 2017 reporta un valor de BMP de 220 - 307,5 ml de CH₄/g COT para vinazas de caña de azúcar tratadas en un biorreactor UASB, valores similares a los reportados por Janke *et al.* (2015) y Leite *et al.* (2015).

En los trabajos realizados empleando vinazas para la obtención de biogás, se han utilizado reactores de primera y de segunda generación, mientras que los trabajos realizados a la fecha utilizan reactores de tercera generación como el reactor EGSB utilizan diferentes

influentes midiendo la eficiencia principalmente a través de la remoción de materia orgánica.

1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En el estado de Chiapas, hay agroindustrias en las que se producen vinazas a una escala mayor, dentro de las cuales destacan el ingenio de Pujilic, el ingenio de Huixtla, Balun Cana y Nueve Estrellas. Todas ellas vierten sus aguas residuales a los cuerpos de agua superficiales sin un tratamiento previo; teniendo en cuenta el perfil que presentan las vinazas, éstas son muy agresivas y recalcitrantes (Madejón *et al.*, 2001; Nandy *et al.*, 2002; Sangave *et al.*, 2007; Robles-González *et al.*, 2010), cuya descarga directa a los cuerpos de agua y al suelo puede causar un impacto ambiental grave (anoxia, eutrofización y muerte de la vida acuática) (Tejada *et al.*,2009; Tejada y González, 2005); generando así una problemática ambiental muy grande en esta zona. Sin embargo, con la implementación de tecnologías que permitan el tratamiento de éstos efluentes antes de descargarlos al medio ambiente puede contribuir a reducir los problemas descritos anteriormente. Dentro de las tecnologías destaca el uso de un biorreactor de lecho de lodos granular expandido (EGSB), el cual puede mitigar la contaminación causada por estas agroindustrias y generar un subproducto de valor agregado como es el biogás. El biogás es un bioenergético, ya que ante la necesidad mundial por encontrar fuentes de energía alternativas, los biocombustibles se han constituido en la última década como una posible respuesta, lo cual lo hace ser una buena fuente de energía.

1.3 HIPÓTESIS

El empleo del biorreactor EGSB alimentado con vinazas incrementará la concentración de metano producido en la mezcla de biogás mayor al 60 %

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar la obtención y la concentración de metano del biogás producido en un biorreactor EGSB alimentado con vinazas.

1.4.2 OBJETIVO ESPECÍFICOS

- Adaptar el inóculo para mejorar el rendimiento del biorreactor EGSB.
- Determinar la eficiencia de remoción de CO₂ con la evaluación de tres empaques: Hidróxido de Sodio, Hidróxido de Calcio y etanolamina a las concentraciones de 2%, 3% y 4%.
- Evaluar la producción de metano mediante los efluentes gaseosos del biorreactor EGSB con el uso de vinazas.

1.5 JUSTIFICACIÓN

Existen una gran cantidad de trabajos de tratamientos de vinazas con el reactor anaerobio de manto de lodos de flujo ascendente (UASB), y hay muy pocos trabajos donde evalúan al biorreactor EGSB, de las últimas publicaciones nos encontramos a López y Borzacconi, (2011) que logran obtener un modelo cinético de reacción para la producción de CH₄ de manera experimental.

En últimas décadas, los sistema de reactores anaerobios se han modificado para aumentar el potencial de carga y/o para ampliar la aplicabilidad de sistemas de reactores anaeróbicos de varios tipos de aguas residuales (Van Lier *et al.*, 2001). Al hacer uso de la sedimentación alta de los gránulos de lodo metanogénicas (40-60 mh⁻¹) y como resultado del excelente contacto entre las aguas residuales y lodos, estos sistemas pueden manejar mayores tasas de carga orgánica. Obteniendo reactores, menos sensibles a los efectos negativos de los sólidos en suspensión presentes en las agua residuales (Lettinga, 1990).

La evaluación de un biorreactor EGSB permite la utilización de desechos agroindustriales como las vinazas, comprobando la eficiencia en la purificación de los efluentes de carga orgánica alta, una producción de biogás mayor, demostrar que es un biorreactor idóneo para el tratamiento de las vinazas, aprovechando así este residuo agroindustrial; disminuyendo la concentración de materia orgánica y generando, a su vez, un bioenergético, denominado biogás.

El biogás es una mezcla de gases que se producen en el reactor anaerobio. El único gas con valor económico del biogás es el CH₄. El CH₄ puede ser usado como una fuente de combustible, es un gas inflamable natural, es inodoro y se quema limpiamente.

Por lo tanto, la generación de biogás con una concentración de 60% de CH₄ es una alternativa altamente rentable ante la importancia de generar nuevas fuentes de energía limpias; tendencia que ha tomado gran importancia en las últimas décadas, ante la creciente demanda de buscar opciones para los combustibles derivados del petróleo.

CAPITULO II

2. MARCO TEÓRICO

2.1. VINAZAS

Las vinazas son las aguas residuales que se obtienen después de haber realizado la destilación de azúcares fermentados provenientes de la caña de azúcar (Figura 1), piloncillo, uvas y diferentes especies de agave (Robles-González, 2011). De otra manera, éstas son el producto de cola de la destilación del alcohol etílico proveniente del mosto fermentado (Durán-de-Bazúa *et al.*, 1991).

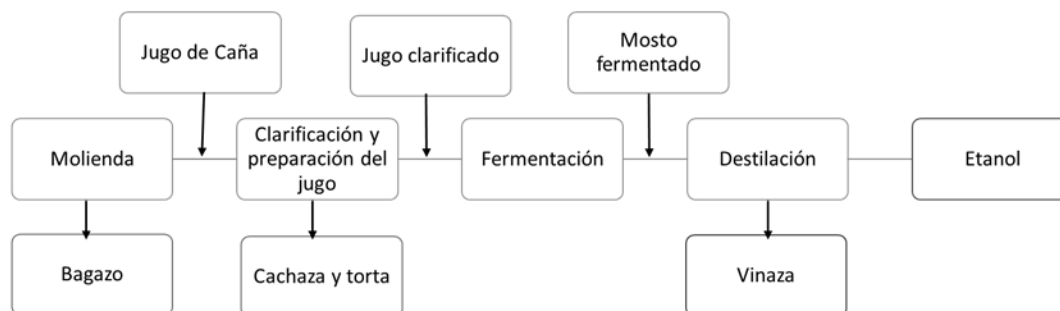


Figura 1. Obtención de Vinazas a partir de azúcares fermentados.

La composición de las vinazas depende en gran parte de la materia prima destilada, por lo que varían unas de otras, pero en general se caracterizan por tener un pH ácido (3-4), un elevado contenido de materia orgánica e inorgánica disuelta, coloidal y en suspensión. Contienen una variedad de sustancias orgánicas tales como los ácidos acético y láctico, glicerol, fenoles, polifenoles, melanoidinas, así como especies inorgánicas, como sulfatos y

sales de fosfatos (Duarte *et al.*, 1997; Robles-González *et al.*, 2010; Robles-González, 2011).

La carga de contaminantes orgánicos es muy elevada, con valores de DBO₅ de 35,000-50,000 mg O₂/L y DQO de 70,000-150,000 mg O₂/L. Los índices de biodegradabilidad se encuentran en el rango de 0.2-0.5 mg DBO/mg DQO (Madejón *et al.*, 2001; Nandy *et al.*, 2002; Sangave *et al.*, 2007; Robles-González *et al.*, 2010). Dado este perfil, las vinazas son efluentes muy agresivos y recalcitrantes, cuya descarga directa a cuerpos de agua y el suelo puede causar un impacto ambiental grave.

Cuando las vinazas son vertidas al suelo o al agua pueden causar la erosión y la eutrofización, respectivamente. Las vinazas contienen cantidades considerables de nutrientes (nitrógeno, fósforo, potasio) y gran cantidad de materia orgánica. Si éstas llegan al agua o se riegan al suelo pueden constituir una grave amenaza para el medio ambiente (FAO, 2006).

Los principales efectos de la inadecuada gestión de las vinazas en el medio ambiente son:

- En el agua: generan eutrofización de los cuerpos de agua superficiales, es decir, un aumento de nutrientes como fosfatos y nitratos ocasionando un incremento en la población de ciertas algas que a su vez oxigenan el agua como consecuencia de la fotosíntesis y al morir éstas producen una sobre oxigenación lo que trae como consecuencia la muerte de la fauna habitual, lixiviación de nitratos a las aguas subterráneas. La acumulación de nitratos causa la muerte de todas las plantas de los alrededores, y reducción de los niveles del oxígeno disuelto.

- En el aire: las vinazas emiten dióxido de carbono, metano, óxido de nitrógeno, amoníaco, olores y partículas en función de cómo salen del proceso y de su manejo (almacenamiento y disposición) (FAO, 2006).
- En el suelo: sucede que cuando se aplican riegos con altas dosis de vinazas, puede ser una amenaza para la fertilidad debido al desequilibrio de los nutrientes o incluso a concentraciones nocivas de los mismos. Además, que tenemos salinidad, debido al aumento en la concentración de sal y sodicidad por el aumento de sodio.

Esto es un grave peligro, ya que en la mayoría de estas agroindustrias a su alrededor se encuentran cultivos de las materias primas que ahí procesan, por ejemplo en el caso de los ingenios azucareros los terrenos aledaños a éste existen varias hectáreas sembradas con caña de azúcar, además de que hay pequeñas comunidades conformadas por la gente obrera de la industria y sus familias.

Si las vinazas son desechadas directamente a los suelos ocasionará problemas con las cosechas a tal grado de provocar suelos infértiles y contaminados afectando así la economía local y a la industria misma; pues se verá afectada la fuente de materias primas, además de todos los problemas que desencadenaría la falta de vegetación en la zona.

Ahora bien, si hablamos de que las aguas pueden ser vertidas a un cuerpo de agua cercano a la zona, causaría en primera instancia la muerte de los ecosistemas acuáticos existentes, ocasionando problemas ambientales; si esta vertiente de agua tiene un uso doméstico para las comunidades cercanas ocasionaría en primer instancia muchos problemas estomacales severos, que podría llegar a provocar la muerte (Duarte *et al.*, 1997; Robles-González *et al.*, 2010; Robles-González, 2011).

Esto es alarmante puesto que actualmente no existen normativas específicas con relación a la disposición de vinazas, éstas deben seguir los lineamientos para las siguientes normativas: Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LGEEPA) (DOF, 2010a), Ley de Aguas Nacionales (DOF, 2008a), Ley de Promoción y Desarrollo de los Bioenergéticos (DOF, 2008b), Ley General para la Prevención y Gestión Integral de Residuos Sólidos (LGPGIR) y Ley Federal de Derechos (DOF, 2010b).

Aún no existen normas que regulen la descarga de vinazas pero podemos basarnos en la Norma Oficial Mexicana (NOM-001-SEMARNAT-1996), la cual establece que los límites máximos permisibles de contaminación en las descargas de agua residuales en aguas y bienes nacionales para todas las actividades están en función de dos elementos: el tipo de cuerpo receptor y el uso posterior que se haga del agua.

La NOM-001-SEMARNAT-1996 establece el límite permisible para DBO de 200 mg/L y las vinazas manejan una DBO entre 31,500 – 75,000 (Durán-de-Bazúa *et al*, 1991; García *et al*, 1997), además deberán de tener un pH entre 5-10 y manejan un pH ácido entre 3-4. Estos valores fuera de los rangos especificados indican que los efluentes con alto contenido de vinazas son altamente contaminantes y ácidas. Por tal motivo, es necesario implementar estrategias que permitan reducir el contenido de contaminantes presentes en las descargas de agua residual o en dado caso purificarlas antes de ser depositadas, vertidas o darles algún otro uso, para poder prevenir cualquier tipo de desastre ambiental.

2.2. DIGESTIÓN ANAEROBIA

La digestión anaerobia de los diversos residuos orgánicos es un proceso bien establecido en el cual la mayor parte de la energía es recuperada en forma de biogás (Liu *et al.*, 2012), y cuyos principios se describen a continuación.

La digestión anaerobia es un proceso complejo que consta de un sistema biológico mixto en el que los materiales orgánicos tales como carbohidratos, lípidos y proteínas están siendo utilizados por microorganismos en sus actividades metabólicas normales. Se produce en cuatro etapas básicas como resultado de la actividad de una variedad de microorganismos (Bryant, 1971).

De forma general las cuatro etapas básicas involucradas en la degradación anaerobia de los residuos son: 1) hidrólisis, 2) acidogénesis, 3) acetogénesis y 4) metanogénesis, y se presentan en la Figura 2.

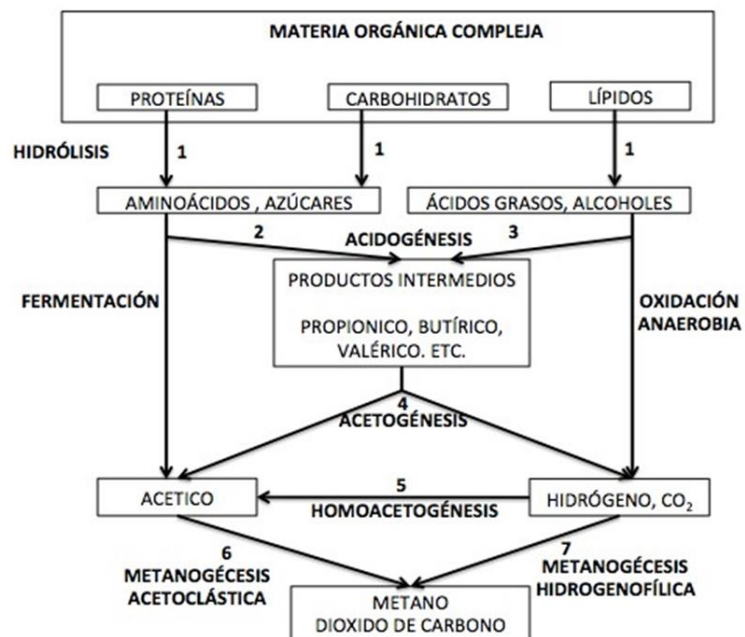


Figura 2. Etapas bioquímicas de la degradación anaerobia (Gujer y Zehnder, 1983).

A continuación se describen cada una de las etapas de la degradación anaerobia

2.2.1. HIDRÓLISIS

La hidrólisis es el primer paso necesario para la degradación anaerobia de sustratos orgánicos complejos. Esta etapa incluye dos procesos, la solubilización del material particulado insoluble y la descomposición biológica de polímeros orgánicos a monómeros o dímeros, los cuales pasan a través de la membrana celular. A menudo puede ser la etapa limitante de la velocidad del proceso global, si el sustrato cuenta con alto contenido en sólidos, incluso en casos donde la fase acidogénica o metanogénica son consideradas como pasos limitantes, la hidrólisis puede afectar el conjunto del proceso (Vavilin *et al.*, 2008).

En esta etapa, los compuestos poliméricos son convertidos por las enzimas extracelulares a moléculas más pequeñas solubles del sustrato. La solubilización no es un proceso enzimático sino fisicoquímico. Además, esta etapa depende de muchos otros factores como el tamaño de partícula, el pH, la producción de enzimas, la difusión y absorción de enzimas a partículas, lo cual deja ver la complejidad de esta etapa (Vavilin *et al.*, 1996).

Cualquier sustrato se compone de los tres tipos básicos de macromoléculas: carbohidratos, lípidos y proteínas (Pavlostathis y Giraldo, 1991). La hidrólisis de cada tipo de compuesto se realiza por diferentes grupos enzimáticos.

- Carbohidratos. Los principales componentes de este grupo son la lignina, la hemicelulosa y la celulosa. La lignina es un material altamente refractario a la degradación anaerobia, afectando también a la biodegradabilidad de la celulosa,

hemicelulosa y de otros polímeros, convirtiendo su degradación en el proceso limitante de la velocidad de hidrólisis y, por tanto, de la degradación anaerobia de determinados sustratos.

- Proteínas. En la degradación anaerobia las proteínas sirven como fuente de carbono y energía para el desarrollo bacteriano y, adicionalmente, el amoníaco que se desprende en la hidrólisis de proteínas sirve como la principal fuente de nitrógeno para el desarrollo de la biomasa. Las proteínas son solubles en agua y su hidrólisis es realizada por enzimas extracelulares (proteasas) en polipéptidos, aminoácidos, amoníaco y dióxido de carbono y es más lenta que la hidrólisis de carbohidratos. Las bacterias con actividad proteolítica son en su mayoría especies de los géneros *Clostridium*, *Pectococcus*, *Bilidobacterium* y *Staphylococcus* (Campos, 2001).

Datos publicados por Pavlostathis y Giraldo (1991) indican que la degradación de aminoácidos, producto de la hidrólisis de proteínas, es muy rápida y, así, la etapa limitante de la degradación anaerobia de proteínas es la hidrólisis.

- Lípidos. La hidrólisis dependerá de la solubilidad del ácido, la cual a su vez es función del pH. Por tanto, a valores de pH altos la solubilidad aumenta y a valores bajos disminuye, por lo que la hidrólisis se comportará de igual manera. En ambientes anaerobios, los ésteres del glicerol son hidrolizados liberando los ácidos grasos. El glicerol, la lactosa, la colina y otros componentes también son liberados durante la hidrólisis y, posteriormente, degradados a ácidos grasos volátiles por acción de las bacterias “fermentativas”. Sin embargo, los ácidos grasos volátiles no son degradados por las bacterias “fermentativas” y solamente en algunos casos los

ácidos grasos insaturados pueden ser hidrogenados. En los digestores o reactores anaerobios y en sedimentos acuáticos donde el tiempo de retención y el de residencia son largos, los ácidos grasos son oxidados por las bacterias sintróficas productoras de H₂ a acetato mediante la vía de la β-oxidación. Las reacciones hidrolíticas generalmente limitan la cantidad de metano producido durante la digestión anaerobia de la biomasa (Chynoweth *et al.*, 1987).

La materia orgánica polimérica no puede ser utilizada directamente por los microorganismos a menos que se hidrolicen en compuestos solubles, que puedan atravesar la membrana celular. La hidrólisis es, por tanto, el primer paso necesario para la degradación anaerobia de substratos orgánicos complejos. La hidrólisis de estas partículas orgánicas es llevada a cabo por enzimas extracelulares excretadas por las bacterias “fermentativas”. Como resultado, se producen compuestos solubles, que serán metabolizados por las bacterias anaerobias en el interior de las células (Pavlostathis y Giraldo, 1991). Las bacterias que llevan a cabo estas reacciones son anaerobias facultativas y los géneros más frecuentes que llevan a cabo estas reacciones son los miembros de la familia Enterobacteriaceae, además de los géneros: *Bacillus*, *Peptostreptococcus*, *Propionibacterium*, *Bacteroides*, *Micrococcus* y *Clostridium* (Díaz *et al.*, 2002).

2.2.2. ACIDOGÉNESIS

La acidogénesis es la etapa en donde la materia orgánica disuelta es biodegradada a ácidos grasos volátiles (ácido acético, propiónico, butírico), hidrógeno, dióxido de carbono y alcoholes por una población bacteriana heterogénea. La especie dominante son las bacterias acetogénicas aunque se han reportado pequeñas poblaciones de protozoos y fungi.

Estas bacterias son consideradas de proliferación rápida, tiempo de duplicación mínimo de 30 minutos (Mussati *et al.*, 1999) y la reacción preferida por estas bacterias es la que conduce a ácido acético; las otras reacciones son las respuestas de las bacterias a la acumulación de hidrógeno durante las perturbaciones de carga al sistema produciendo también ácido propiónico, ácido butírico y etanol (Chynoweth *et al.*, 1987).

Las bacterias formadoras de ácido son las que realizan esta etapa del proceso, este tipo de bacterias utilizan la glucosa para generar una mezcla de ácido propiónico, acético y butírico además de hidrógeno y CO₂. Tienen tasas de reproducción altas con velocidades de duplicación de 30 minutos. Algunos de los microorganismos presentes en esta etapa son del género *Clostridium* y *Propionibacterium* (Pavlostathis y Giraldo, 1991).

2.2.3. ACETOGÉNESIS

Mientras que algunos productos de la degradación pueden ser metabolizados directamente por los organismos metanogénicos (H₂ y acetato), otros (valeriato, butirato, propionato, algunos aminoácidos, etc.) necesitan ser transformados en productos más sencillos, acetato e hidrógeno, a través de las bacterias acetogénicas que son el vínculo vital entre la hidrólisis/acidogénesis y la producción de metano en la digestión anaerobia. Los procesos acetogénicos son energéticamente difíciles, por lo que necesitan ser auxiliados por archaeas metanogénicas u otros organismos consumidores de hidrógeno ya que la energía libre de la reacción depende de la presión parcial del hidrógeno en el medio. Un tipo especial de microorganismos acetogénicos, son los llamados homoacetogénicos, que consumen H₂ y CO₂, y producen acetato (Campos, 2001).

Esta etapa proporciona los dos principales sustratos para el último paso en la conversión metanogénica del material orgánico, el hidrógeno y el acetato.

Tanto la acidogénesis y acetogénesis producen los sustratos para la etapa metanogénica, el acetato e H_2 - CO_2 . La distinción importante entre estos dos tipos de microorganismos es que las bacterias fermentadoras tienen la posibilidad de utilizar varios aceptores de electrones para la eliminación de éstos. La acetogénesis es un obligado protón-reductor y pueden utilizar protones sólo como aceptores de electrones y sólo cuando la concentración de H_2 es baja. A concentraciones muy bajas de H_2 , la metanogénesis de H_2 y CO_2 se vuelve desfavorable (Chynoweth *et al.*, 1987). Las oxidaciones catalizadas por reductores de protones obligados, producen sólo pequeñas cantidades de energía, siempre que la concentración del hidrógeno producido se mantenga baja (Zehnder, 1988).

Las bacterias acetogénicas son las encargadas de convertir los ácidos propiónico y butírico en acético además de H_2 y CO_2 . Su proliferación es relativamente lenta (tiempo de duplicación de 1.5 a 4 días). Representantes de los microorganismos acetogénicos son *Syntrophomonas wolfei*, *Syntrophomonas sapovarans*, *Syntrophospora bryantii*, *Syntrophus buswellii* y *Syntrophobacter wolinii*, todos representantes de un grupo denominado organismos acetógenos productores obligados de hidrógeno (OHPA, por sus siglas en inglés). De la misma forma, se encuentran las bacterias homo-acetogénicas las cuales son anaerobias obligadas y utilizan el CO_2 como aceptor final de electrones y tienen al acetato como único producto final de la degradación (Díaz *et al.*, 2002).

2.2.4. METANOGENESIS

La metanogénesis es la última etapa del proceso de la digestión anaeróbica. Los dos principales productos intermedios que utiliza esta etapa son el acetato y $\text{CO}_2\text{-H}_2$. Aproximadamente el 70% del metano proviene de la fermentación del acetato y el resto de la reducción de emisiones de CO_2 a CH_4 .

En esta etapa los microorganismos son Archaeas estrictamente anaerobias. Sin embargo, existen marcadas diferencias en la sensibilidad de oxígeno entre la producción de metano. El potencial de oxidación-reducción que se requiera para la producción de metano puede ser tan bajo como -300 mV o incluso inferior (Grande, 1983).

En presencia de aceptores de electrones tales como óxidos de metal [Fe (OH)], MnO_2], óxidos de nitrógeno (NO_3 , NO_2), o compuestos de azufre oxidado (SO_4 , SO_3), la metanogénesis puede ser inhibida y/o alterada (Zehnder *et al.*, 1988). Las Archaeas metanogénicas son más sensibles a los cambios de temperatura que otros organismos presentes en el digestor. Esto es debido a la tasa de crecimiento más rápido de los otros grupos, tales como acetógenos, que pueden alcanzar catabolismo sustancial, incluso a baja temperatura. El amoníaco actúa como un potente inhibidor de la formación de metano a partir de H_2 y CO_2 . Sólo tiene un efecto menor en la formación de metano a partir de acetato. La inhibición de consumo de hidrógeno conduce a una inhibición de la degradación propionato, que actúa como un inhibidor de los metanógenos que consumen acetato (Wiegant y Zeeman, 1986).

Las Archaeas metanogénicas son las responsables de la formación de metano a partir de substratos monocarbonosos o con dos átomos de carbono unidos por un enlace covalente: acetato, H_2 , CO_2 , formiato, metanol y algunas metilaminas. Los organismos

metanogénicos se clasifican dentro del dominio Archaea y, morfológicamente, pueden ser bacilos cortos y largos, cocos de varias ordenaciones celulares, células en forma de placas y metanógenos filamentosos, existiendo tanto Gram positivos como Gram negativos (Campos, 2001).

Existen dos grandes grupos de Archaeas metanogénicas, las denominadas acetoclásticas y las que utilizan el H_2 (hidrogenotróficas). Las bacterias acetoclásticas convierten el ácido acético en CO_2 y CH_4 . Éstas se desarrollan muy lentamente e influyen apreciablemente en el pH del sistema por eliminación de ácido acético y formación de CO_2 (Campos, 2001).

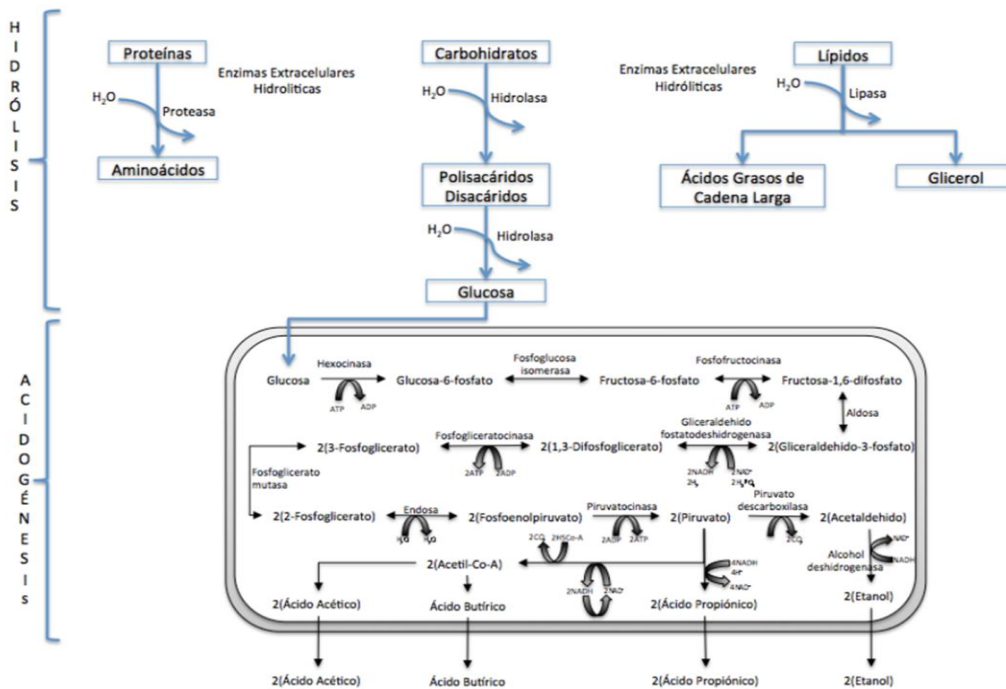
Las bacterias metanogénicas que utilizan hidrógeno (hidrogenotróficas) actúan convirtiendo el H_2 y el CO_2 a CH_4 . Éstas controlan el potencial redox del proceso. Las trazas de H_2 que quedan en el medio regulan la velocidad total de producción de ácidos por las bacterias acidogénicas y la composición de la mezcla formada. El H_2 también controla la velocidad a la cual los ácidos propiónico y butírico son convertidos a ácido acético; en definitiva, regulan la formación de ácidos volátiles.

Aunque la reducción del CO_2 a CH_4 usualmente depende del hidrógeno molecular (H_2), otros compuestos (acetato, formiato, monóxido de carbono, alcoholes, etc) también pueden actuar como donadores de electrones para la reducción del CO_2 .

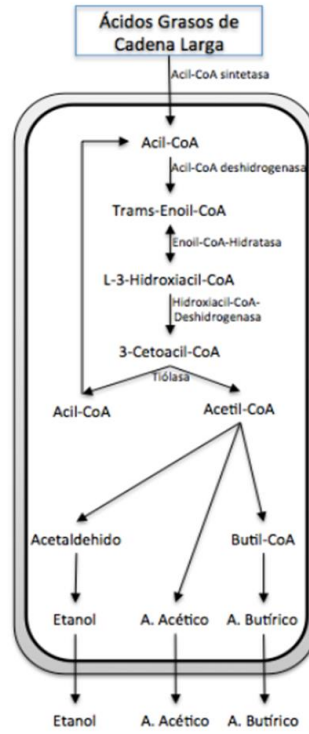
En la metanogénesis el CO_2 es activado por la enzima que contiene metanofurano (MF) y reducido a formilo, luego éste se transfiere a la enzima que tiene metanopterina (MP), aquí se produce una molécula de agua y lo reduce a metileno, posteriormente lo vuelve a reducir a metilo. El grupo metilo es transferido a la Coenzima M (CoM) para

formar metil-CoM y reducirse finalmente a CH₄ por la acción del complejo enzimático metil reductasa donde participan activamente F₄₃₀ y la Coenzima B (CoB). La F₄₃₀ quita el CH₃ del CH₃-CoM y forma el complejo Ni₂⁺-CH₃ que es reducido por los electrones aportados por el complejo unido por puentes disulfuro CoM-S-S-CoB; para mayor ilustración ver la figura 3 (Madigan *et al.*, 2003) donde se muestra la integración metabólica del proceso de la degradación anaerobia, cabe acotar que el esquema no deja de ser un modelo que pretende representar aproximadamente los mecanismos reales de la degradación anaerobia.

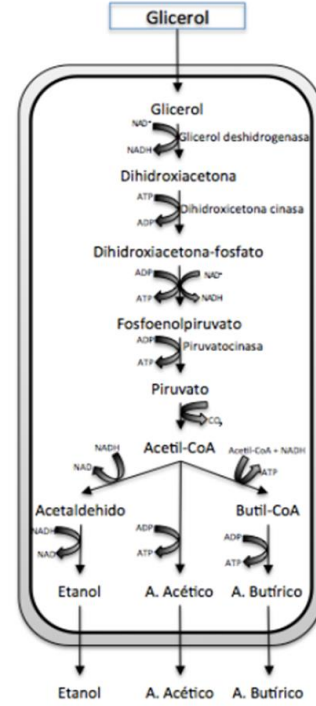
La enzima que contiene F₄₃₀ genera una fuerza motriz protónica capaz de generar ATP, además de las reducciones asociadas a la enzima heterodisulfuro reductasa que generan reacciones exergónicas y extrusiones a través de la membrana celular (Madigan *et al.*, 2003).



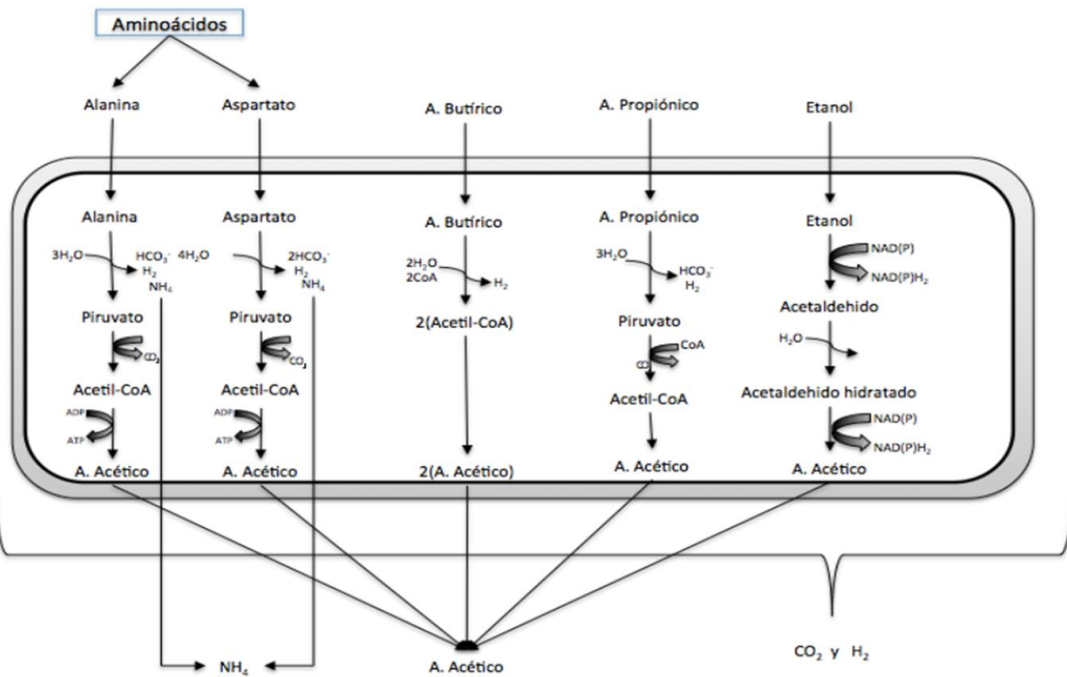
A C I D O G É N E S I S



Beta oxidación (β-oxidación)



A C E T O G É N E S I S



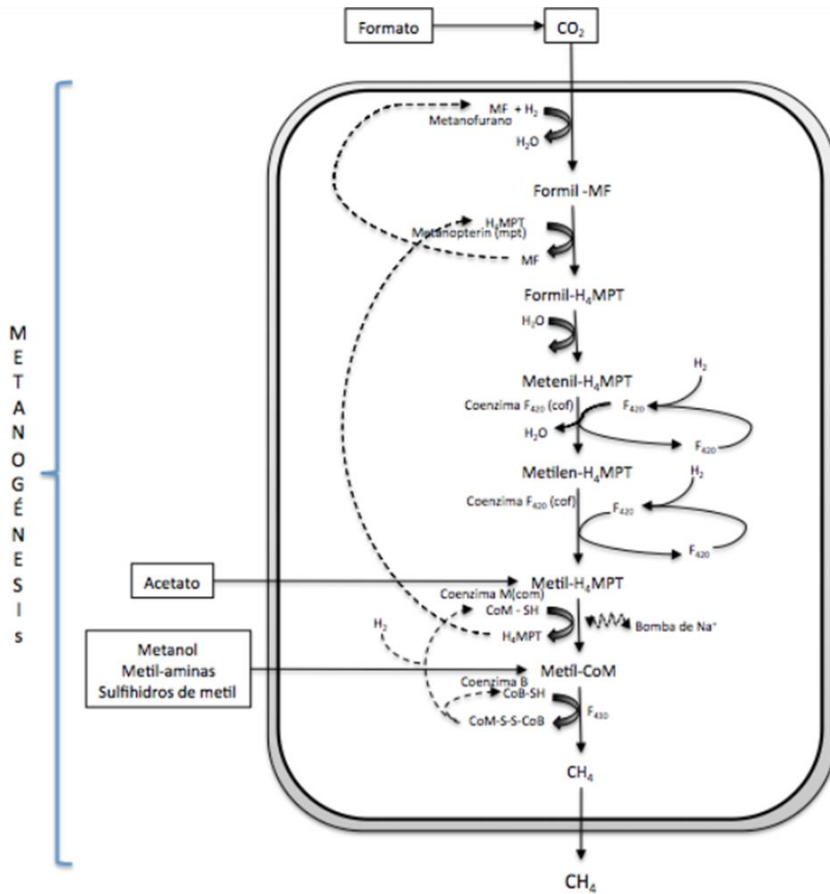


Figura 3. Integración metabólica del proceso de la degradación anaerobia (Adaptado de Gujer y Zehnder, 1983; Pavlostathis y Giraldo, 1991; Almeida *et al.*, 2011; Mussati *et al.*, 1999; Campos, 2001).

Archaeas metanogénicas: pertenecen al Phylum Euryarchaeota (Maidak *et al.*, 1996). Dicho Phylum ocupa ambientes anaerobios. Generalmente se reproducen por fisión, como la mayoría de las bacterias y su único modo de obtener energía es mediante la formación de CH_4 (Forterre y Poulighen, 2002). Fenotípicamente, son muy semejantes a las bacterias sulfato reductoras, ya que miden entre 0.5 a 8 μm de largo y presentan características morfológicas parecidas, como barras alargadas o cortas, cocos, cocos lanceolados, con una apariencia de discos, triangulares, cuadrados o en espiral.

Las bacterias metanogénicas son anaerobias estrictas (aquéllas que no requieren oxígeno y la presencia de éste las inhibe), producen CH_4 como principal producto del

mecanismo energético. Se dividen principalmente de acuerdo con el tipo de metanogénesis llevada a cabo, en acetoclásticas e hidrogenofílicas.

Tienen un desarrollo lento en su proliferación (de aproximadamente 2 a 3 días), poseen gran influencia en los cambios de pH, debido a la eliminación de ácido acético, ya que a menor acidez en el pH, mayor producción de metano. Las hidrogenofílicas controlan el potencial de oxidación-reducción (redox) del proceso, al igual que la formación de ácidos grasos volátiles. Así mismo, consumen H₂ y ácido fórmico para la formación de CH₄ (Rincón-Acelas, 2008).

Como se mencionó anteriormente, las Archaeas metanogénicas pertenecen al *Phylum Euryarchaeota*. Dentro de éste, se abarca un amplio rango ecológico.

Por este motivo, solamente se nombrará alguna de las más representativas. Dentro de dicho Phylum, se encuentra la Clase Metanobacteria, dividida dentro del Orden *Methanobacteriales* que, a su vez, está subdividida en la Familia llamada *Methanobacteriaceae*. Ésta se ramifica y comprende al género *Methanobacterium*. Dicho género obtiene su energía a través de sustratos mono-carbonosos, como el acetato de sodio, H₂, CO₂, formiato de sodio, metanol y algunas metilaminas. A partir de la oxidación de dichos compuestos se generan gases, la mayoría CH₄. Es por este motivo que a estos microorganismos se les denomina con el nombre de Archaeas metanogénicas. Dentro de este género se encuentran diversas especies, tales como: *bryantii*, *alcaliphilum*, *espanolense*, *subterraneum*, *uliginosum*, *formicum*, *wolfeii*, e *ivanov* (Bergey, 2005).

2.3. VENTAJAS DE UN PROCESO ANAEROBIO VS AEROBIO

En las últimas décadas se ha empezado a utilizar procesos anaerobios en muchos países para tratar aguas residuales de los diferentes tipos de industrias y, aunque no era un método tradicional, ha venido cobrando mucha fuerza a medida que los resultados han mostrado sus bondades. Al hacer una comparación con los tratamientos aerobios se encuentran las siguientes ventajas y desventajas (Durán-de-Bazúa *et al.*, 2006; McCarty, 1964).

En la figura 4 se muestra la representación de un proceso anaerobio contra un aerobio. En los procesos aerobios el 60% de la energía se consume durante la síntesis de biomasa, el 40% se pierde en forma de calor de reacción. Alrededor del 50% del carbono contenido en el sustrato (residual) se convierte a biomasa y el porcentaje restante a dióxido de carbono (CO₂). En los procesos anaerobios cerca del 90% de energía se consume durante la síntesis de biogás, y se pierde el 7% de energía en forma de calor de reacción. El 95% del carbón contenido en el sustrato se transforma a biogás (CH₄+CO₂) y el 5% se convierte en biomasa. Los lodos anaerobios son más estables que los aerobios (Ramalho, 1993; Muñoz- Valero *et al.*, 1987).

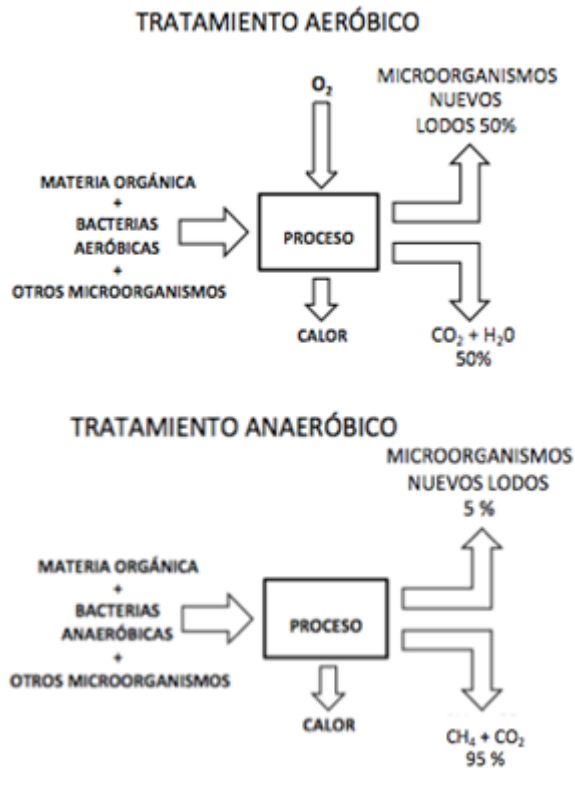


Figura 4. Representación esquemática de los procesos biológicos (Ramalho, 1993).

A continuación se describen algunas ventajas de los tratamientos anaerobios

- Los tratamientos anaerobios generalmente consumen poca energía, debido a su baja producción de lodos. Si en algún punto se requiere energía para elevar la temperatura, ésta puede ser obtenida desde los efluentes por intercambio calorífico (McCarty, 1964).
- La degradación anaerobia es un sistema productor de energía debido a que sus componentes carbonosos son transformados en CH₄ y éste a su vez puede ser utilizado en la generación de vapor en cualquier parte del proceso de donde provenga el agua residual (Durán-de-Bazúa *et al.*, 2006).

- El proceso contribuye a la disminución en la generación de gases de efecto invernadero, si el CH₄ producido sustituye una fuente no renovable de energía (Flotats *et al.*, 2000).
- Los sistemas anaerobios modernos pueden manejar contenidos de materia orgánica volumétrica disuelta en el agua residual de hasta 15 kg DQO/m³*día (Muñoz Valero *et al.*, 1987).
- Facilidad de arranque de operación después de un período de suspensión de actividades (Von Sperling, 1996).
- Los costos de inversión son relativamente bajos ya que no requieren de aireadores como los sistemas aerobios. Sin embargo, la vida útil de los reactores anaerobios es relativamente menor que el de los aerobios, por lo que se busca usar materiales de construcción apropiados y prestar especial atención al mantenimiento debido a la generación de ácido sulfhídrico que es muy corrosivo y si se oxida a ácido sulfúrico todavía más (Mussati *et al.*, 1999).
- El espacio utilizado es relativamente menor al usado por los sistemas convencionales aerobios ya que, aunque sus tiempos de residencia son mayores, son más compactos (Mussati *et al.*, 1999).

Desventajas en los tratamientos anaerobios

- No es un sistema satisfactorio para la remoción de nutrientes como el N y el P (Von Sperling, 1996).

- El arranque de estas instalaciones es mucho más lento que el de un sistema aerobio debido justamente al bajo coeficiente de crecimiento en el desarrollo de las bacterias (Von Sperling, 1996).
- Relativamente sensible a las variaciones de carga orgánica y susceptibilidad frente algunos cambios medio ambientales como la temperatura (Von Sperling, 1996).
- Durante el tratamiento se pueden presentar malos olores por la formación de H₂S que en parte va al biogás y otra parte se queda disuelto en el agua residual y, posteriormente, se desorbe y/o transforma en sulfatos (Flotats *et al.*, 2000).
- Puede requerir de un sistema de postratamiento dependiendo del origen del agua a tratar (Von Sperling, 1996).

2.4. TIPOS DE BIORREACTORES

Para poder llevar a cabo la fermentación anaerobia y aprovechar este residuo se utilizan también los llamados digestores anaerobios o fermentadores, estos pueden estar hechos de hormigón, acero, ladrillo o de plástico. Tienen forma de silos, canales, estanques o lagunas, y pueden ser colocados bajo tierra o en la superficie. Existen numerosos diseños y configuraciones de los digestores anaerobios, y cada uno tiene sus ventajas e inconvenientes (Carrillo, 2003).

2.4.1. REACTOR POR LOTES

Un reactor por lote típico consiste en un tanque con un agitador y un sistema integral de calentamiento/enfriamiento. Estos reactores pueden variar en tamaño desde menos de 1 L a

más de 15,000 L. Por lo general, se fabrican en acero, acero inoxidable, con revestimiento de acero, vidrio o aleaciones termoresistentes. Los líquidos y sólidos se cargan generalmente a través de conexiones en la cubierta superior del reactor. Los vapores y gases también se descargan a través de conexiones en la parte superior. Los líquidos se descargan generalmente por la parte inferior. Su funcionamiento consiste en cargar el digestor con materiales orgánicos, permitiendo que se lleve a cabo la digestión. El tiempo de retención depende de la temperatura y otros factores. Una vez que la digestión es completa, el efluente se retira y se repite el proceso (Rajeshwari, 1999).

2.4.2. REACTOR ANAEROBIO DE FLUJO ASCENDENTE

En este reactor, la materia orgánica contenida en las aguas residuales se degrada por la acción de consorcios microbianos que se adaptan a condiciones favorables de temperatura y disponibilidad de nutrientes, en las cuales pueden sustentar sus necesidades metabólicas a través del rompimiento enzimático de las moléculas orgánicas mediante cuatro reacciones de degradación, siendo la más importante la de formación de biogás (Hulshoff Pol y Lettinga, 1991).

El biogás formado en la degradación anaerobia se adhiere a los flóculos o partículas biológicas o causa circulación interna para promover la formación de más flóculos. El gas libre y las partículas con gas adherido se elevan hacia la parte superior del reactor, chocando con las pantallas desgasificadoras para que el gas se libere. Los flóculos desgasificados caen de nuevo sobre la superficie del manto o lecho de lodos y el gas libre se captura en los domos localizados en la parte superior del reactor. La porción líquida fluye al sedimentador donde se separan los sólidos residuales del líquido. Un separador gas-

sólido-líquido en la parte superior, impide la salida de los sólidos del reactor, separándolos del gas producido y del efluente líquido (Conil, 2006).

2.4.3. BIORREACTOR DE LECHO DE LODO GRANULAR EXPANDIDO EGSB

El reactor de lecho de lodo granular expandido (EGSB) entra en la familia de reactores UASB. Este tipo de biorreactores se han desarrollado principalmente para mejorar el contacto sustrato-biomasa dentro del sistema de tratamiento por medio de la ampliación del lecho de lodo con una alta velocidad de flujo ascendente de líquido (> 4 m/h) que intensifica la mezcla hidráulica y resulta en un mejor rendimiento y estabilidad de la que presenta los biorreactores UASB (Chang *et al.*, 2009). En contraste con los reactores UASB los sistemas convencionales EGSB no están equipados con un sedimentador interno, pero si con un dispositivo de separación gas-líquido-sólido avanzado (Van Lier *et al.*, 2001). Como un derivado de la UASB, el EGSB responde a las necesidades de las industrias pequeñas y medianas empresas que tratan residuos de baja resistencia-aguas solubles y complejos (C. Mao *et al.*, 2015).

La posibilidad de inducir la granulación por el cambio de UASB a EGSB significa que la velocidad de flujo ascendente es aparentemente la clave para la granulación en las aguas residuales domésticas (Colussi *et al.* 2009).

Los reactores EGSB funcionan a velocidades de flujo de hasta 8mh^{-1} , y esta velocidad alta del líquido de flujo ascendente en el reactor se consigue mediante la aplicación de una tasa de recirculación del efluente alta, junto con una relación de

altura/diámetro de alrededor de 20 o más (Sperling, 2005). En la figura 5 se muestra un esquema básico de un biorreactor EGSB.

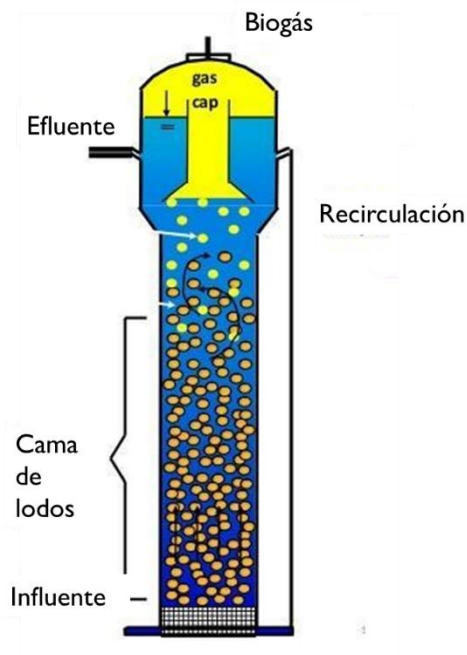


Figura 5. Diagrama esquemático EGSB.

Estos tipos de biorreactores se han aplicado con éxito para tratar diversos tipos de aguas residuales como las provenientes de fábricas de cerveza, de almidón, de alcohol de melaza, de matadero, de la extracción de aceite de palma, de aguas domésticas y de aguas residuales municipales (Zhang *et al*, 2008). Sin embargo, el reactor EGSB no es adecuado para la eliminación de partículas de materia orgánica debido a que presenta una velocidad del líquido de flujo ascendente alta. Los sólidos en suspensión del afluente que no son retenidas por el lecho granular finalmente saldrán del reactor junto con el efluente (Haandel, 2007).

El reactor EGSB presenta un rendimiento alto en el tratamiento de aguas residuales de baja resistencia y se puede atribuir a una intensidad muy alta de mezcla de aguas

residuales y eficientes de biomasa contacto inducido por la velocidad de flujo ascendente alta (Li-Bing Chu *et al*, 2004).

En la tabla 1 se muestran las ventajas y desventajas al usar un biorreactor EGSB.

Tabla 1. Ventajas y desventajas del Biorreactor EGSB.

Ventajas
Velocidad de sedimentación terminal de sólidos alta (50 m h^{-1} , para lodos flóculos: 5 m h^{-1}), lo que conduce a la posible eliminación de las etapas de clarificación/separación externas. ^{3, 4, 5, 6.}
Concentración del reactor alta (30 kg m^{-3} , para sistemas de lodos floculados: 3 kg m^{-3}). ^{8.}
Concentración de biomasa y área de transferencia de masa altas, lo que resulta en capacidades de conversión altas. ^{3, 4, 5, 6.}
Reactor compacto con requerimientos de área pequeña y requerimiento de lugar mínimo ^{3, 4, 5, 6, 7, 10}
Edad de la biomasa alta (varias semanas); y minimización del exceso de producción de lodos. La producción de lodos es baja, en comparación con los métodos aeróbicos, debido a las tasas de crecimiento de las bacterias anaerobias bajas. El lodo está bien estabilizado para su disposición final y tiene buenas características de deshidratación. Se puede conservar durante largos períodos de tiempo sin una reducción significativa de la actividad, permitiendo su uso como inóculo para el arranque de nuevos reactores. ^{3, 4, 5, 6, 7, 10.}
Los gránulos tienen una ventaja adicional debido a que pueden separarse más fácilmente que los flóculos (es decir, una concentración de biomasa más alta posible). ^{8.}
El proceso puede ser operado a una concentración de biomasa alta en el reactor, sin la necesidad de lodos para la retención de la biomasa y la recirculación. ^{8.}
Se utiliza para tratar una amplia gama de aguas residuales (industria alimentaria, química, farmacéutica). ^{8.}
Eficiencia alta. Se puede conseguir una buena eficacia de extracción en el sistema, incluso con velocidades de carga altas y temperaturas bajas. ^{7.}
Sencillez. La construcción y el funcionamiento de estas reacciones es relativamente simple. ^{7.}
Consumo de energía bajo. En la medida en que no se necesite un calentamiento del influente para alcanzar la temperatura de trabajo y todas las operaciones de la planta pueden ser realizadas por gravedad, el consumo de energía del reactor es casi insignificante. Además, la energía se produce durante el proceso en forma de metano. ^{7.}
Requerimiento de nutrientes y productos químicos bajo. Especialmente en el caso de las aguas residuales, se puede mantener un pH adecuado y estable sin la adición de

productos químicos. Macronutrientes (nitrógeno y fósforo) y micronutrientes también están disponibles en las aguas residuales, mientras que los compuestos tóxicos están ausentes. ⁷
La operación puede ser continua, semi-continua o tipo de lote. Lo que hace que el reactor de lecho fluidizado sea una alternativa versátil. ^{1,2,8}
Hay mejor contacto entre el sólido y el flujo evitando gradientes de concentración, garantizando así una eficiencia mayor. ^{1,2,8}
Producción de energía sencilla y segura a partir del biogás. ^{9, 10}
Desventajas
La formación de biofilm en los portadores plantea problemas que conducen a tiempos largos de puesta en marcha. ^{3, 4, 5, 6}
El control del espesor del biofilm es difícil. ^{3, 4, 5, 6}
Puesta en marcha larga. Debido a la tasa de crecimiento baja de los organismos metanogénicos, la puesta en marcha tarda más en comparación con los procesos aeróbicos, cuando no hay buen inóculo disponible. ⁷
No se puede lograr una buena eliminación de sólidos suspendidos y materia coloidal. ⁷
Posibles malos olores. El sulfuro de hidrógeno se produce durante el proceso anaeróbico, especialmente cuando hay concentraciones de sulfato altas en el afluente. Una manipulación apropiada del biogás se requiere para evitar el mal olor. ⁷
La eliminación de la materia orgánica en partículas es difícil debido al flujo ascendente de velocidad alta. ⁷
Una expansión de lecho alto aumenta el tamaño del reactor incrementando los costos de capital. ^{1,2,7,8}
La abrasión provoca erosión de tuberías y accesorios. ^{1,2,8}
No es adecuado en regiones con clima frío. ⁹

2.5. BIOGÁS

El biogás es una mezcla de gases que se producen en el reactor anaerobio mediante la descomposición de materia orgánica. La composición de biogás depende del tipo de materia prima y en cierta medida de la técnica utilizada en el proceso de digestión. Las materias primas utilizadas para la digestión anaerobia varían considerablemente en su composición, homogeneidad y biodegradabilidad (Weiland, 2000).

El biogás está compuesto principalmente de metano (CH_4) y dióxido de carbono (CO_2), con pequeñas cantidades de ácido sulfhídrico (H_2S) y amoníaco (NH_3). Pequeñas concentraciones de hidrógeno (H_2), nitrógeno (N_2), el monóxido de carbono (CO) y oxígeno (O_2) están ocasionalmente presentes en el biogás. Además, éste generalmente se satura con agua y puede contener partículas de polvo.

Uno de los componentes principales del biogás es el CH_4 , el cual se considera como un valioso combustible. El biogás con CH_4 puro tiene un poder calorífico de $37,259 \text{ KJ/m}^3$ (1000 Btu/ft^3). Cuando el CH_4 se mezcla con el CO_2 y otros gases que se producen en la digestión, su poder calorífico disminuye significativamente. Por lo que es necesario contar con una concentra una concentración en CH_4 mayor que 45% es inflamable (Deublein y Steinhauser, 2008).

El biogás tiene numerosas aplicaciones de uso final en comparación con otras fuentes de energía renovables. Tiene un valor calorífico típicamente entre 50% y 70% de gas natural. El uso más simple del biogás es para la obtención de energía térmica (calor). En aquellos lugares donde los combustibles son escasos, puede ser utilizado para cocción de alimentos (en los países en desarrollo), calefacción, generación de energía mecánica y generación de energía eléctrica.

La reducción del contenido de CO_2 y H_2S mejorará significativamente la calidad del biogás. Se han desarrollado diversas tecnologías para la separación de CO_2 . Estos incluyen la absorción por solventes químicos, absorción física, separación criogénica, separación de membranas y fijación de CO_2 por métodos biológicos o químicos (Abatzoglou, 2009, Yang *et al.*, 2008, Granite y O'Brien, 2005). También hay una serie de técnicas para eliminar

H₂S. Algunos ejemplos son la absorción química en soluciones acuosas, la absorción física en adsorbentes sólidos y la conversión a base S o sulfuros metálicos de baja solubilidad (Osorio y Torres, 2009, Horikawa *et al.*, 2005,). Estas técnicas son de importancia industrial significativa, generalmente aplicada durante el endulzamiento de gas natural, así como en la eliminación de CO₂ de los gases de combustión de las centrales eléctricas. Además del uso de membranas de permeación de gas (Favre *et al.*, 2009), las aplicaciones de tales tecnologías al biogás han sido bastante raras. Hubo relativamente pocos informes sobre la purificación y mejora del biogás, especialmente en aplicaciones de pequeña escala, la mayoría de los estudios previos se llevaron a cabo en sistemas de depuración con agua, que es el método más simple y económico que implica el uso de agua a presión como absorbente (Rasi *et.al.*, 2008, Kapdi *et al.*, 2005). El rendimiento del proceso depende de factores tales como las dimensiones de la torre de depuración, la presión del gas, la composición del biogás en bruto, los índices de flujo de agua y la pureza del agua utilizada. Es posible producir gas enriquecido en CH₄ de alta calidad a partir de biogás por absorción química, donde una columna de lecho compacto y una columna de burbujas se utilizan normalmente para proporcionar contacto líquido/gas (Krumdieck *et al.*, 2008).

La absorción química es una tecnología eficiente para la eliminación de CO₂ y H₂S de la mezcla de gases. En una columna de absorción, el contaminante es transferido del gas a la interfase gas/líquido, y luego al grueso de la fase líquida, donde tienen lugar las reacciones alcalinas y alcanolaminas están entre los reactivos populares para las aplicaciones prácticas (Georgiou.*et al.*, 2007).

CAPITULO III

3. METODOLOGÍA

El proyecto de investigación se llevó a cabo en los Laboratorios de Investigación del Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez, del Polo Tecnológico Nacional para el Desarrollo de Investigación y Pruebas Analíticas en Biocombustibles, en el estado de Chiapas, y el laboratorio de Ingeniería Ambiental de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas.

3.1. OBTENCIÓN DE LA MATERIA PRIMA

Las muestras de vinazas se obtuvieron del Ingenio Pujiltic ubicado en la colonia San Francisco Pujiltic, CP. 30310 Venustiano Carranza, Chiapas con coordenadas geográficas 16° 21" N y 92° 34" O. Se almacenaron 20 L de muestra a 4°C, hasta su utilización de acuerdo a la Norma Mexicana NMX-AA-003. En la figura 6 se presenta una muestra de la vinaza obtenida del Ingenio Pujiltic.



Figura 6. Muestra de vinaza obtenida del ingenio Pujiltic.

3.2. CARACTERIZACIÓN DE VINAZAS

Para la caracterización fisicoquímica de la materia prima se midieron los parámetros como la demanda química de oxígeno (NMX-AA-030-SCFI-2001), sólidos sedimentables (SS) (NMX-AA-004-SCFI-2000), acidez (NMX-AA-036-SCFI- 2001), (Método Gravimétrico NMX-AA-074-1981), Demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅) (NMX-AA-028-SCFI-2001), nitrógeno total (método de Kjeldahl NMX-AA-026-SCFI-2001) y sulfatos (Método Gravimétrico NMX-AA-074-1981).

El carbono orgánico total (COT) se determinó mediante el método de Walkley y Black (1934).

La conductividad eléctrica (CE) y el pH se midieron de manera directa con un potenciómetro marca HACH modelo SenSion 3 y un multímetro marca MT-LANUSB (APHA, AWWA, WPCF-1992). La densidad se determinó con un densímetro marca DMA 4500M.

3.3. OBTENCIÓN DE LODOS ANAEROBIOS

Los lodos anaerobios se obtuvieron de la Embotelladora y Distribuidora Gepp S.A. de C.V. Planta Tuxtla, ubicada en Chiapa de Corzo, con coordenadas 16°42'N 93°01'. Se almacenaron 20 L de lodos anaerobios a temperatura ambiente

3.4. ADAPTACIÓN DEL INÓCULO

El inóculo se adaptó mediante la táctica de rendimiento fijo con una estrategia de concentración variable adaptada de Buitrón y Moreno (2004).

Se realizó la estandarización del inóculo en un reactor Batch previamente construido. El reactor fue elaborado con una cubeta de plástico de 20 L y se forró con cartulina oscura, fibra de vidrio y papel aluminio para mantener el reactor aislado y hermetizado, y así conservar al inóculo.

La adaptación consistió en aclimatar el inóculo anaeróbico a la alimentación de una vinaza diluida de 30 a 50% V/V como se muestra en la tabla 2. El cambio de la dilución de la alimentación se realizó hasta que se alcanzó un porcentaje de remoción de DQO igual o superior al 90%.

Tabla 2. Alimentaciones de la adaptación del inóculo.

Inoculación	Solución
1er lote de Alimentación	Aguas residuales de la planta de Pepsi
2do lote de Alimentación	Solución 30 % V/V de vinazas
3er lote de Alimentación	Solución 40 % V/V de vinazas
4to lote de Alimentación	Solución 50 % v/v de vinazas

3.5. PRETRATAMIENTO DE LAS VINAZAS

El proceso para llevar a cabo el pretratamiento de las vinazas fue ajustar el pH con una solución amortiguadora de bicarbonato de sodio, hasta alcanzar el pH de 7. La solución amortiguadora es una solución sobresaturada de bicarbonato de sodio, utilizando las cantidades necesarias para poder llevar las vinazas a pH 7.

3.6. ARRANQUE DEL REACTOR EGSB

El arranque del reactor se inició con la inoculación de 30% del volumen del biorreactor (1.2 L) de lodo anaerobio proveniente del inóculo adaptado en los reactores por lote.

Una vez llevada a cabo la inoculación del reactor se procedió con la alimentación de éste con vinazas pretratadas. La alimentación se realizó en el fondo del reactor con la ayuda de una bomba peristáltica, hasta alcanzar su capacidad máxima de operación (90% del VT). Una vez cargado, el reactor fue alimentado cada tercer día.

El biorreactor fue monitoreado durante 60 días alimentado con 150 ml de vinazas. Cabe mencionar que en cada alimentación se descargó el mismo volumen alimentado, manteniéndose así el volumen de operación constante.

3.7. MONITOREO DE LAS VARIABLES DE CONTROL Y RESPUESTA DEL EGSB

Durante el periodo de evaluación de 80 días del reactor se monitoreó la temperatura, pH, DQO, factor de alcalinidad, de los efluentes colectados diariamente. Cada evaluación se realizó por triplicado.

3.7.1. FACTOR DE ALCALINIDAD

El procedimiento para determinar el factor de alcalinidad se llevó a cabo de acuerdo a la metodología de Speece (1996).

Para estas mediciones, se tomó un volumen de muestra fijo de 10 mL el cual se depositó en un vaso de precipitado de 50 mL y se colocó el electrodo hasta quedar en contacto con la muestra para detectar el cambio de pH durante la titulación. Posteriormente, se tituló con una disolución de HCl 0.1 N, hasta alcanzar un pH de 5.75; el volumen titulado (V_1) corresponde a la alcalinidad bicarbónica. Se continuó la titulación hasta un pH de 4.3; este segundo volumen titulado (V_2) corresponde a la alcalinidad debida a los AGV.

Los cálculos para el índice tampón (α) corresponde a la relación entre la alcalinidad debida a los AGV y la alcalinidad total (Rojas, 1987), y se determinaron de la siguiente manera (Ecuación 1):

$$\alpha = \frac{V_2}{V_1 + V_2} \quad \text{Ecuación 1}$$

(V_1) alcalinidad bicarbónica. (V_2) corresponde a la alcalinidad debida a los AGV.

Se reportó el factor de alcalinidad de forma adimensional.

3.7.2. DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)

El procedimiento para determinar la DQO se llevó a cabo como lo indica la Norma Mexicana NMX-AA-030-SCFI-2001.

Previamente, se realizó una curva patrón con las siguientes concentraciones de biftalato de potasio: 0, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100 mgO₂/mL.

Para la preparación de la solución madre se colocó 1 mL de la muestra en un matraz aforado de 50 mL y se aforó con agua destilada (esto debido a la concentración del efluente ya que la técnica solo es confiable en el rango de concentración de 0 a 1200 mg O₂ disuelto/mL).

El blanco se preparó agregando 2 mL de agua destilada en un tubo de digestión. Para analizar la muestra se agregaron 2 mL de la solución madre a su respectivo tubo de digestión.

A cada tubo de digestión se adicionó 2 mL de solución A (K₂Cr₂O₇/H₂SO₄) y 3 mL de la solución B (AgSO₄/ H₂SO₄), se tapó y agitó ligeramente cada tubo. Se utilizó un digestor, marca Hach, el cual se programó a 150 °C durante 120 min y se esperó a que el digestor automáticamente indicara el momento en el cual se debe de introducir la muestra. Una vez transcurrido el tiempo de digestión, se sacaron los tubos y se dejaron enfriar en la campana de extracción.

Posteriormente, se utilizó el blanco para calibrar el espectrofotómetro marca HACH, se registró la absorbancia de cada una de las muestras a una longitud de onda (λ) de 620nm.

Los valores de absorbancia fueron utilizados en la regresión de la curva de calibración para determinar el valor de la concentración de carga orgánica (Ecuación 2):

$$DQO \left(\frac{mg \text{ de } O_2 \text{ disuelto}}{L} \right) = (m * x + b) * D \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde:

x = valor de absorbancia registrado;

m = valor de la pendiente de la curva de calibración;

b = valor de la intersección de la curva de calibración;

D = factor de dilución

3.8. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DEL ENDULZADOR DE BIOGÁS

El diseño y la construcción del endulzador de biogás, para eliminar la mayor cantidad de impurezas y aumentar la concentración de metano, se elaboró basado en la cantidad de biogás producido. Éste se construyó con un recipiente de forma cilíndrica en virtud de las obvias ventajas hidrodinámicas y la menor posibilidad de formación de zonas muertas. El flujo másico que se propuso manejar fue de 1.5 L. Se selló herméticamente y a través de mangueras, colocadas en su interior, con la finalidad de que entrara todo el biogás producido.

En el fondo del endulzador se colocó una aguja delgada que tuvo la función de línea de salida, una vez que el biogás comenzó a entrar en el líquido, éste fue desplazado y empezó a salir a través de ésta.

El arreglo del sistema biorreactor-endulzador se muestran en las Figuras 7 y 8, respectivamente. Asimismo, la tabla 3 presenta las dimensiones del endulzador propuesto.

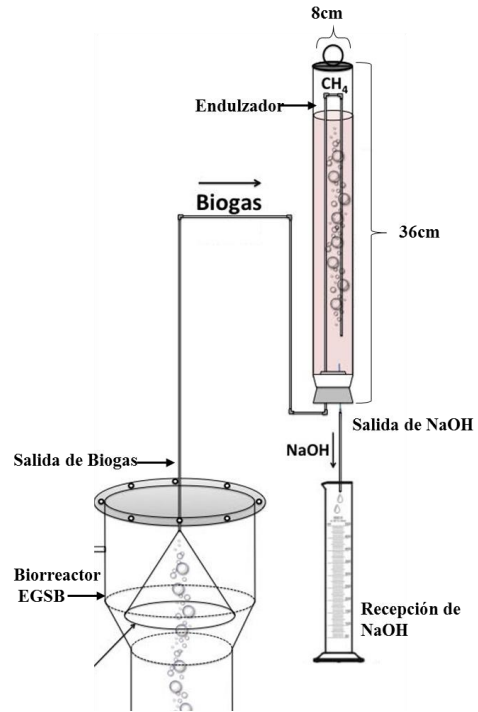


Figura 7 Diseño del endulzador.



Figura 8 Montaje del endulzador.

Tabla 3. Características del endulzador

Forma	Cilíndrica
Largo	36 cm
Ancho	8 cm
Volumen	288 cm ²
Material	PET

3.9. CUANTIFICACIÓN DEL BIOGÁS

La producción de metano se midió mediante la técnica de la botella de Mariotte adaptada por Cruz-Salomón *et al.* 2016, que implica la absorción de CO₂ presente en el biogás, en un líquido alcalino (solución de NaOH al 3%) con fenolftaleína como indicador; para determinar la composición in situ del biogás producido (metano y dióxido de carbono), se utilizó la misma técnica pero con una solución de NaCl (3%) y fenolftaleína, acoplado al equipo Sewerin modelo Multitec® 540.

El volumen acumulado de metano se convirtió en condiciones estándar para temperatura y presión.

El metano acumulado se representó en función de la cinética del tiempo hasta que la velocidad fue constante, que es donde el valor de BMP está presente. El rendimiento del valor final está dado en unidades de mL de CH₄/gDQO (Ecuación 1):

$$BMP = \frac{V_{CH_4}}{OM} \quad \text{Ecuación 1}$$

En donde:

BMP (mL CH₄/gDQO) es el potencial bioquímico del metano,

V_{CH_4} es el volumen acumulado de metano (mL CH₄) durante el experimento en condiciones estándar de temperatura y presión, y

OM es la materia orgánica (mg DQO).

3.10. APLICACIÓN DEL ENDULZADOR

Se desarrolló un diseño experimental de 3² para la aplicación de tres empaques diferentes a distintas concentraciones. Se utilizaron NaOH, Ca(OH)₂ y MEA a 2%, 3% y 4%, respectivamente. Cada una de estas pruebas fue realizada por triplicada y medidas por el equipo **Multitec® 560**. En la tabla 4 se muestra el diseño experimental aplicado para el endulzador.

Tabla 4. Diseño 3² de aplicación del endulzador.

Variables	NaOH	Ca(OH) ₂	MEA
2%	1	2	3
3%	4	5	6
4%	7	8	9

El Multitec® 560 es un equipo combinado de detección y medición de gases. Si se utiliza como un detector de gas, se convierte en un fiable equipo de seguridad ante gases

peligrosos y/o tóxicos. Si se utiliza como un medidor de gas, determina y registra la composición de los gases producidos durante los procesos biológicos.

CAPITULO IV

4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS VINAZAS

Los resultados de la caracterización fisicoquímica de las vinazas se presentan en la tabla 5.

Tabla 5. Caracterización fisicoquímica de las vinazas del ingenio Pujiltic.

Parámetros	Valores
pH	4.53 ± 0.05
Densidad (gr/mL)	1.023 ± 0.02
Color (Pt-Co)	68700.3
Turbidez (NTU)	1745.7
Conductividad (mS/cm)	15 ± 0.3
Materia flotante	NE
SS (mL/L)	120 ± 20
ST (g/L)	64.889
SVT (g/L)	49.82
Acidez (mg CaCO ₃ /L)	4975
DBO ₅ (gO ₂ /L)	54.8
DQO (gO ₂ /L)	70.47 ± 3.6
Índice de biodegradabilidad	0.75
COT (g/L)	40.4
Fosforo total (mg/L)	416

Nitrógeno total (mg/L)	1600
C/N	21:1
Sulfatos totales (mg/L)	360
Índice de competitividad	195
Zinc (mg/L)	< 2.2
Cobre (mg/L)	< 2.2
Magnesio (mg/L)	1399.2
Potasio (mg/L)	5415.6
Calcio (mg/L)	1113.0
Sodio (mg/L)	182.5

NE: no encontradas

El proceso microbiológico requiere principalmente de fuentes de carbono y nitrógeno, así como de sales minerales (fósforo y azufre). Prácticamente toda la materia orgánica es capaz de producir biogás al ser sometida a la digestión anaerobia (Varnero y Arellano, 1991). Por tal razón, las vinazas al estar constituidas por una gran cantidad de materia orgánica medida como DBO₅ (54.8 g O₂/L) es capaz de producir biogás al ser sometida a una digestión anaerobia, esto se puede corroborar con el IDB ya que de acuerdo a las investigaciones de Aguirre (2004), el IDB indica el porcentaje de la materia orgánica capaz de ser biodegradable y se calcula de acuerdo a la fórmula DBO₅/DQO, siendo entonces el valor de IDB de 0.75, lo que indica que el 75% de la materia orgánica presente en las vinazas es biodegradable.

Sin embargo, la calidad y la cantidad del biogás producido dependerán de la composición (relación C/N y S) y la naturaleza del residuo utilizado (Varnero y Arellano, 1991). El carbono y el nitrógeno son las principales fuentes de alimentación de las archaeas

metanogénicas. El carbono constituye la fuente de energía y el nitrógeno es utilizado para la formación de nuevas células (Smith *et al.*, 1988). El grupo microbiano constituido por las archaeas consumen 25 veces más carbono que nitrógeno por lo que la relación óptima de estos dos elementos en la materia prima se considera en un rango de 30:1 hasta 15:1 (Taiganides, 1980). Las vinazas del ingenio Pujiltic tienen una relación de C/N 21:1 lo cual las hace un sustrato adecuado para las archaeas metanogénicas y poder llevar a cabo eficientemente la digestión anaeróbica, ya que de acuerdo a lo reportado por Bostid (1977), la descomposición de la materia con alto contenido de carbono, superior a 35:1, ocurre más lentamente, debido a que la multiplicación y desarrollo de las bacterias es lento por la falta de nitrógeno, pero el periodo de producción de biogás es más prolongado. En cambio, con una relación C/N menor a 10:1 se inhibe la actividad bacteriana debido a la formación de un exceso de amonio, el cual en grandes cantidades es tóxico e inhibe el proceso.

Otro de los problemas fundamentales en el tratamiento biológico anaerobio de las aguas residuales y la generación de metano con alto contenido de sulfatos (debido a la utilización de ácido sulfúrico o sulfato de amonio durante el proceso de acondicionamiento del mosto de fermentación), es el índice de competitividad, el cual se calcula de acuerdo a la formula DQO/SO_4^{-2} . Si ésta es mayor a 10 no existen problemas de competencia entre las bacterias sulfatoreductoras y las metanogénicas (Rizeme y Lettinga, 1988). En este caso, la relación presenta un valor de 195, facilitando de esta forma la metanogénesis. El índice de competitividad presente en las vinazas es de 195 por lo que no existe inhibición por las bacterias sulfato-reductoras, facilitando este sustrato la metanogénesis.

Para el reactor EGSB, los sólidos en suspensión del influente granular finalmente saldrán del reactor junto con el efluente (Haandel, 2007), las vinazas no presentan materia flotante, por lo tanto, son un buen sustrato para la alimentación del biorreactor.

Por todo lo anterior, las vinazas pueden considerarse como efluentes biodegradables con un potencial muy alto para ser utilizados como fuente de nutrientes (sustrato) en una digestión anaerobia, ya que cuenta con un excelente contenido de nutrientes capaces de ser asimilados por los microorganismos.

Los metales pesados a menudo están presentes en las aguas residuales industriales y los lodos municipales en concentraciones significativas, y los más frecuentes son Cu, Zn, Pb, Hg, Cr, Cd, Fe, Ni, Co y Mo (Altaş, 2009). Sin embargo, muchos metales son necesarios para la activación o el funcionamiento de muchas enzimas y coenzimas en la digestión anaerobia. Algunos metales pesados, como Ni, Co y Mo, se requerían a bajas concentraciones, mientras que el orden de la composición de metales pesados en las células se encontró que era $Fe \gg Zn \geq Ni > Co = Mo > Cu$ al analizar diez cepas Metanogénicas (Takashima y Speece, 1989). Sin embargo, cantidades excesivas de metales pesados pueden conducir a inhibición o toxicidad (Li y Fang, 2007). Gene (1986) observa que los metales pesados sólo causan fallas anaeróbicas cuando están en forma de iones libres (en su forma soluble) y superan ciertas concentraciones como se indica en la Tabla 6, el sodio, el calcio, el cobre y el zinc están en concentraciones donde no causan ningún efecto al proceso de digestión anaerobia, mientras que para el potasio y magnesio pasa los valores reportados como moderadamente tóxicos, sin llegar a ser altamente tóxicos para la digestión anaerobia.

Tabla 6. Concentraciones (mg/L) de compuestos inorgánicos que inhiben el proceso anaerobio (*Gene (1986)*)

Sustancia	Inhibición moderada	Inhibición fuerte
Zinc (mg/L)	-	30
Cobre (mg/L)	200	200 0.5
Magnesio (mg/L)	1000-1500	3000
Potasio (mg/L)	2500-4500	12000
Calcio (mg/L)	2500-4500	8000
Sodium (mg/L)	3500-5500	8000

Analizando las vinazas como un riesgo potencial al ambiente, podemos observar que el valor de pH está fuera del rango permisible indicado por la misma NOM-001-ECOL-1996, el cual es de 5-10 unidades, por tal razón las vinazas al ser vertidas a un cuerpo de agua superficial se considera como un agente contaminante.

El verter vinazas con un pH ácido a un cuerpo de agua superficial causará acidificación del medio acuático. La disminución del pH en el cuerpo de agua varía la composición química de éste, ya que se liberan al agua iones de metales pesados que a pH superior se encontraban inmovilizados en formas insolubles. La elevada concentración de iones metálicos puede causar la muerte de gran parte de los organismos existentes en el cuerpo de agua (Lükewille *et al.*, 1997).

Si las vinazas son utilizadas como aguas de riego, pueden contribuir a bajar el pH del suelo y a la remoción de los metales pesados, disminuyendo la disponibilidad de nutrientes (P, Mg, Ca) en los lugares donde suelen ser absorbidos por las plantas por haber

sido intercambiados por otros cationes como H^+ o Al^{3+} (García *et al.*, 1997; Jiménez *et al.*, 2005), produciendo fitotoxicidad en los cultivos debido a la acumulación de una gran variedad de sustancias generadas en la fermentación de vinazas tales como ácido acético, ácido láctico, glicerol y nitrógeno amoniacal (Yavuz, 2007), además compuestos fenólicos y polifenólicos presentes que pueden inhibir la germinación de la semilla, daña los cultivos y afectar negativamente la actividad microbiana del suelo (Díaz *et al.*, 2002 a,b; Kannabiran y Pragasam, 1993; Mattiazzo y de Glorie, 1987) .

El valor promedio de conductividad eléctrica en las vinazas es de 4.2dS/m, el cual sobrepasa los 2dS/m que son considerados de alto riesgo para causar salinidad en agua de riego (Aguirre, 1993; Bohn *et al.* 1993). Al tener una conductividad de 1.5 μ S/cm, no son consideradas como riesgo al ser vertidas a cuerpos de agua.

El valor de sólidos sedimentables es de 120 mL/L, considerada como un agente contaminante debido a que no cumplen con la norma la cual tiene como rango permisible 1-2 mL/L para sólidos sedimentables, y es considerado como contaminante. A este respecto, al verter las vinazas a un cuerpo de agua pueden obstruir los poros del suelo en el fondo del cuerpo de agua, lo que conduce al desarrollo de condiciones anaeróbicas al igual que si son vertidas al suelo (Jiménez *et al.*, 2005).

El valor de la demanda bioquímica de oxígeno en las vinazas es de 54 800 mgO₂/L, el cual sobrepasa los límites máximos permisibles requeridos en la NOM, la cual reporta el rango permisible de 30-200 mgO₂/L. Esta carga orgánica es debido a la presencia de sólidos disueltos y azúcares reductores, compuestos no volátiles procedentes del caldo de fermentación (alcohol), ácido acético, láctico, glicerol, melanoidinas y compuestos

fenólicos y polifenólicos (Sangave *et al.*, 2007^a; Capasso *et al.*, 1992; Robles-González *et al.*, 2010).

Los valores de nitrógeno y fósforo presente en las vinazas son de 1600 y 416 mg/L, respectivamente, que comparados con los límites máximos permisibles o expresado en esta norma es de 40 y 20 mg/L, respectivamente, por lo que no cumplen.

Las concentraciones relativamente altas de nutrientes fósforo y nitrógeno pueden causar la eutrofización de los cuerpos de agua, embalses y los canales (Vlyssides *et al.*, 1997).

Una vez llevado el análisis de las vinazas con respecto a la Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996 se puede determinar que las vinazas se consideran como efluentes agresivos y recalcitrantes, cuya descarga directa a los cuerpos de agua y en el suelo pueden causar un impacto ambiental grave.

4.2. ADAPTACIÓN DEL INÓCULO

La aclimatación del inóculo se logró en 90 días como se observa en la figura 9. Se realizaron 5 alimentaciones de distintas diluciones de alimentación (de 10 hasta 50 % V/V) descrito en la metodología.

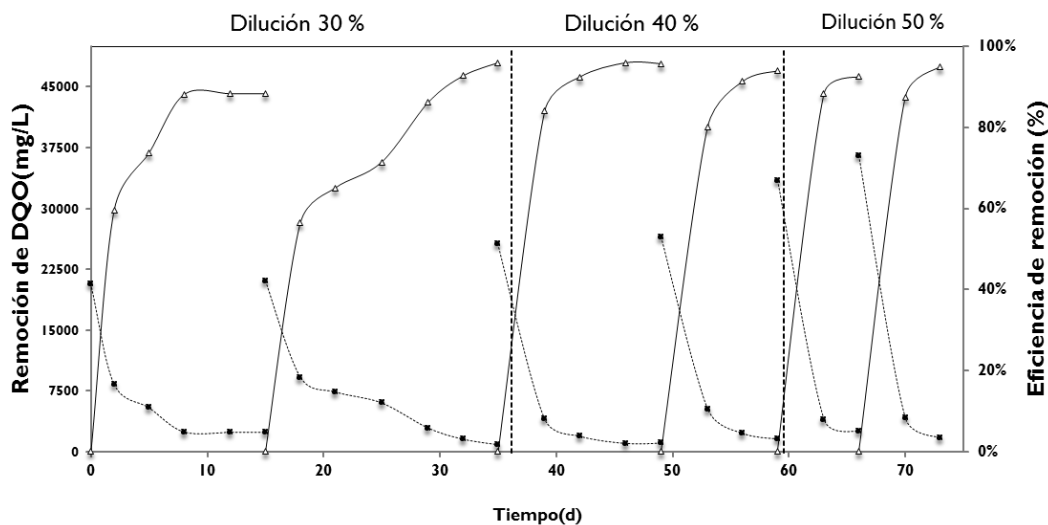


Figura 9. Adaptación del inóculo.

Durante la aclimatación, el inóculo fue degradando la materia orgánica y con el paso de los días se alcanzaba eficiencias mayores al 90% de remoción de DQO para cada dilución alimentada, una vez llegada a este porcentaje de remoción se cambió a la siguiente dilución.

La relación entre la DQO de alimentación y el tiempo de degradación gradualmente fue disminuyendo y con cada alimentación la eficiencia de remoción mejoraba con relación a la anterior dilución alimentada, hasta convertirse en constante.

4.3. MONITOREO DE LAS VARIABLES DE CONTROL Y RESPUESTA DEL BIORREACTOR EGSB

El biorreactor fue monitoreado durante 80 días alimentado con 150 ml de vinazas pretratada. Evaluando los siguientes parámetros por triplicado: pH, DQO, factor de

alcalinidad, a los efluentes recolectados cada día de alimentación, mediante las técnicas descritas en la sección 7.7.

4.3.1. pH

Durante los primeros 6 días de operación del biorreactor los efluentes obtenidos se encontraban con un valor ácido <6 , el pH de las vinazas tiene un valor de 4.53 lo cual no favorece al proceso de digestión anaerobia, por lo que fue necesario llevarlas a la neutralidad con bicarbonato de sodio (NaHCO_3) antes de alimentar al respectivo biorreactor, comportamiento que se muestra en la Figura 10. Para el día 25 se alcanzó el pH óptimo para la operación del reactor.

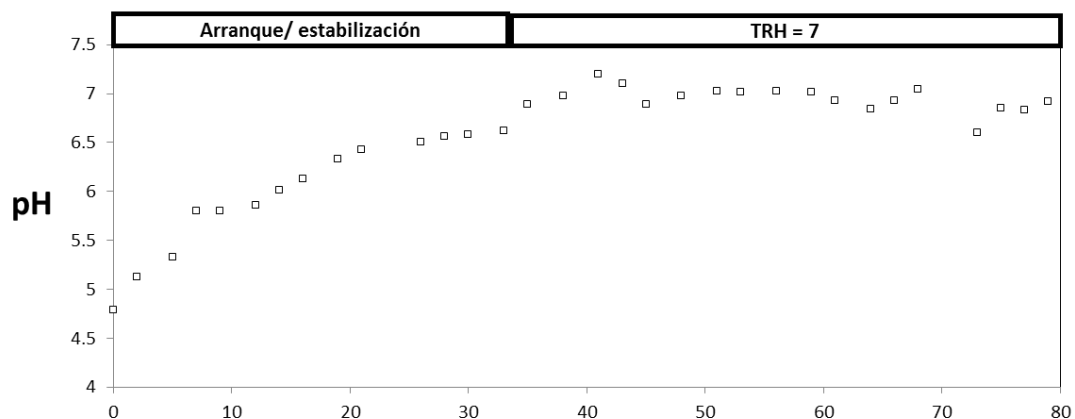


Figura 10. Monitoreo del pH en los efluentes de los biorreactores EGSB.

El proceso anaerobio es afectado adversamente por el pH. Los diferentes grupos bacterianos presentes en el proceso de digestión anaerobia presentan niveles de actividad óptimos en torno a la neutralidad. El pH óptimo para cultivos mixtos se encuentra en el rango de 6.8 - 7.4 (Speece, 1996).

4.3.2. FACTOR DE ALCALINIDAD

El factor de alcalinidad se usa generalmente para controlar la estabilidad del proceso anaeróbico (Speece 1996) y para medir la capacidad de amortiguación del biorreactor (es muy importante porque permite así identificar rápidamente si hay un desequilibrio en el biorreactor), Rojas (2004).informó que el biorreactor anaeróbico funciona correctamente con un factor de alcalinidad dentro del rango operativo óptimo de 0.2-0.4. Este parámetro de control se muestra en la Figura 11, donde se puede observar que durante los primeros 40 días el biorreactor funcionó de forma inestable ya que presentó valores muy altos de índice de tampón que indicaron principios de acidificación que pueden corroborarse con la Figura 10 (ácido pH). Sin embargo, después de 40 días, el biorreactor comenzó a operar establemente generando valores en un rango de 0.2 a 0.3, concentrando la mayoría de ellos entre 0.24, lo que indica que el biorreactor funciona dentro del rango óptimo de operación todo el tiempo.

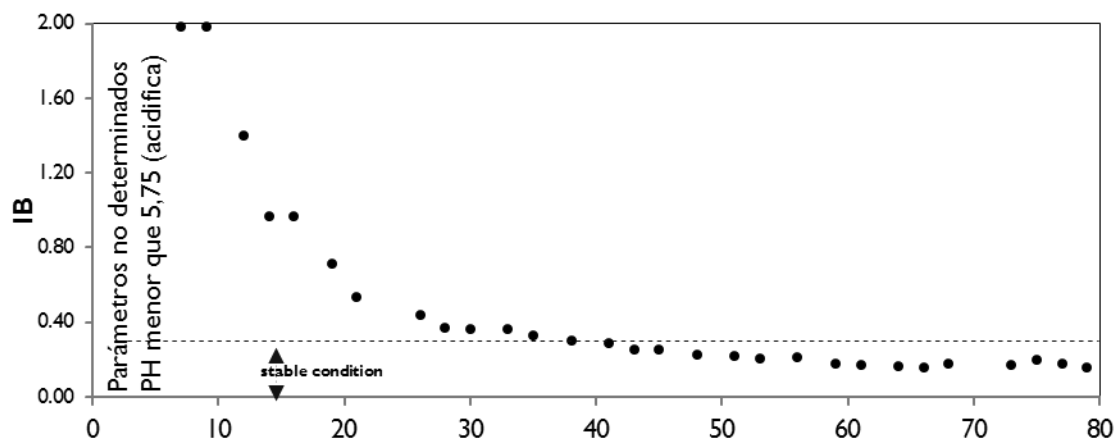


Figura 11. Monitoreo del factor de alcalinidad (IB) en el efluente del biorreactor EGSB.

4.3.3. REMOCIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO

En la figura 12 se muestra el análisis de la DQO, en la cual se presenta el comportamiento del biorreactor EGSB durante el periodo de evaluación de 60 días, en donde se puede observar que operó de manera estable durante todo el periodo de evaluación, alcanzando un porcentaje de remoción mayor al 70%. Sin embargo, aun cuando el porcentaje de remoción fue alto, se generaron efluentes con una DQO de 21662 mgO₂/L, en la gráfica de puede observar el cambio del influente al efluente, los cuales presentan una gran cantidad de materia orgánica biodegradable, la cual podría ser utilizada como materia prima en sistemas acoplados del tipo biológico o fisicoquímico en función de la biodegradabilidad del efluente o un segundo tratamiento anaerobio como lo reporta Robles-González *et al.* (2010).

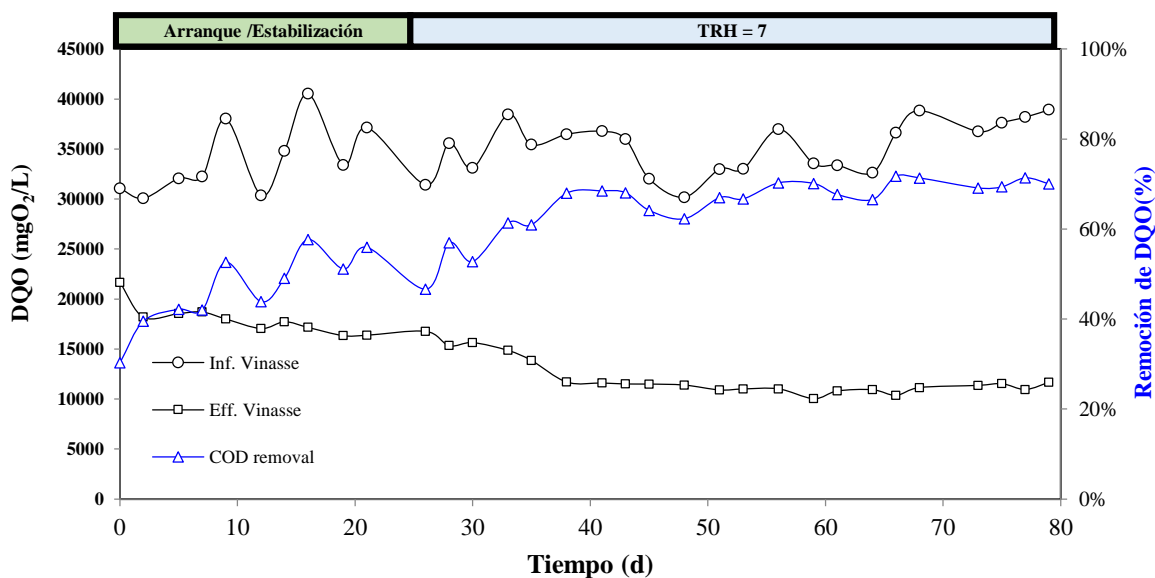


Figura 12. Rendimiento del proceso del biorreactor EGSB.

Sin embargo, incluso cuando el porcentaje de remoción era alto, se generaron efluentes con una DQO de 21662 mgO₂/L, los cuales presentan una gran cantidad de materia orgánica biodegradable. Este valor de la remoción de la DQO es similar al

reportado por Qinglin *et al.* (2012) y López *et al.* (2011). En la figura 13 observamos la diferencia de color que se tuvo en la vinaza de entrada contra la vinaza que salía después de someterse al tratamiento del biorreactor.



Figura 13. Imagen del influente y efluente de vinazas

4.3.4. CUANTIFICACIÓN DE BIOGÁS.

En la figura 13 se puede observar el montaje del biorreactor EGSB acoplado con el endulzador ya terminado, el sistema conjunto nos permitió medir la producción de biogás eficientemente al desplazar el empaque del endulzador por el biogás producido.

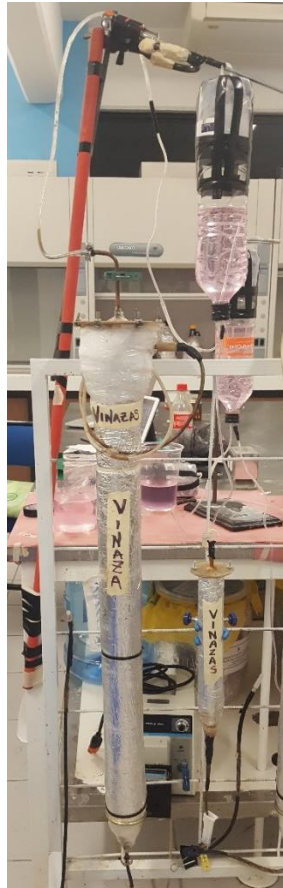


Figura 14. Montaje sistema biorreactor EGSB-endulzador.

El sistema EGSB que trabaja a una TRH de 7 días tiene una producción de bioenergía ($4233,5 \pm 110$ mL CH₄ por día) y un BMP de 244,7 ml de CH₄/gDQO como se muestra en la Figura 14. Logrando representar una posible alternativa sostenible para resolver problemas ambientales, comparado con otros métodos convencionales.

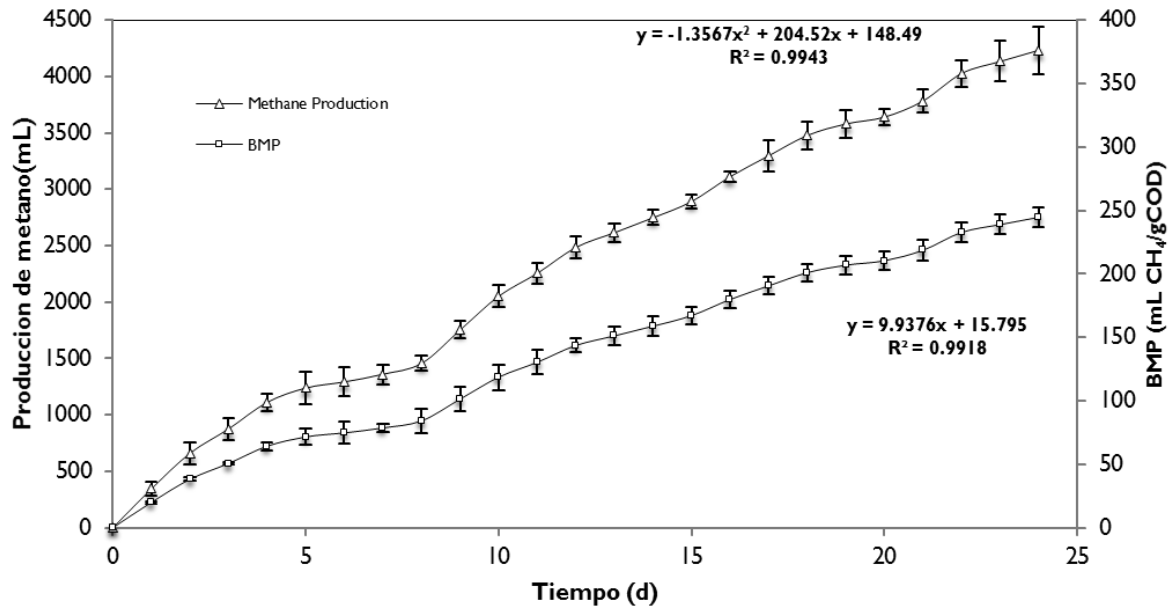


Figura 15. Producción de BMP y metano.

La producción de biogás a través de la digestión anaerobia ofrece ventajas significativas sobre otras formas de producción de bioenergía (Weiland, 2010). La producción de biogás por el biorreactor EGSB contenía 77% de metano (28.689,43 kJ/m³), por lo que estos productos pueden considerarse como combustible, ya que el biogás con una concentración de más del 45% de metano es inflamable (Cruz-Salomón *et al* 2016).

Los valores numéricos de BMP de la vinaza de caña de azúcar se determinaron a partir de la Ec. (1), obteniendo una BMP de 244,7 ml de CH₄/g DQO, este valor fue similar al descrito por Janke *et al.* (2015), Leite *et al.* (2015) y Cruz-Salomón *et al.* (2016) (220 - 307,5 ml de CH₄ /g de DQO). Por lo tanto, se ha determinado que la vinaza de caña de azúcar alimentado a un biorreactor EGSB es una de las tecnologías más eficientes desde el punto de vista energético y ambientalmente beneficiosas para el tratamiento de aguas residuales y la producción de bioenergía (Fehrenbach *et al.*, 2008).

El biorreactor EGSB tiene una producción de bioenergía $4233,5 \pm 110$ mL de CH_4 por día. En la figura 15 se puede observar la cinética de producción de CH_4 por los biorreactores EGSB.

4.3.5. APLICACIÓN DEL ENDULZADOR.

Se usaron soluciones acuosas de NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y MEA como solventes químicos para demostrar la función del aparato experimental y la capacidad de absorber CO_2 . La Tabla 7 muestra la composición del biogás después de aproximadamente tres horas de operación del biorreactor. Se observó que el endulzador de columna empaquetada eliminaba simultáneamente una alta proporción de CO_2 (más del 90% de eficiencia de eliminación), lo que resulta en un biogás enriquecido en CH_4 . Inicialmente, los solventes líquidos reaccionaron rápidamente, y casi completamente, absorbieron CO_2 . Sus concentraciones en la corriente de salida eran prácticamente muy pequeñas en comparación con sus valores originales.

Tabla 7. Resultados aplicación del endulzador.

Composición biogás	CH_4 (%)	CO_2 (%)	Eficiencia (%)
Empaque endulzador			
Blanco	74	26	---
NaOH 2%	92	8	69
NaOH 3%	95	5	80
NaOH 4%	94	6	76
Ca(OH)₂ 2%	92	8	69
Ca(OH)₂ 3%	94	6	76

Ca(OH)₂ 4%	94	6	76
MEA 2%	91	9	65
MEA 3%	93	7	73
MEA 4%	93	7	73

Los resultados obtenidos en el endulzador para determinar el mejor empaque y concentración para la remoción de CO₂ fueron analizados estadísticamente mediante el método ANOVA con un valor de significancia de $p < 0.05$. Se encontró que los tratamientos no tienen diferencias estadísticamente significativas. Por tanto, cualquiera de los tres tratamientos y las tres concentraciones tiene una eficiencia aceptable en la remoción de CO₂ en el biogás, y así incrementa la concentración de metano en este.

La mejor carga de NaOH sobre MEA no implicaba que el NaOH fuera un mejor absorbente para la eliminación de CO₂. Se deben tener en cuenta otras propiedades como el costo, la capacidad de regeneración, la estabilidad química, etc. Nuestros resultados se observaron inferiores a los de Tippayawong y Thanompongchart (2010) debido a la alta concentración de metano inicial en el biogás tratado.

CAPITULO V

5. CONCLUSIONES

En este trabajo se caracterizaron las vinazas, se adaptó un inóculo, se evaluó un biorreactor EGSB mediante la remoción de DQO, se midió la producción de biogás y se endulzó dicho biogás generándose las siguientes conclusiones:

Acorde a la caracterización fisicoquímica de las vinazas, este residuo es muy tóxico y recalcitrante, el cual no debe ser vertido a un cuerpo de agua o suelo. Las vinazas tienen potencial para ser utilizadas como sustrato para la generación de biogás en un tratamiento anaerobio, ya que cumplen con las relaciones C:N:P (63:3:1), factores determinantes en la generación de metano y crecimiento celular. La alta carga orgánica de las vinazas medida como DQO y DBO genera una IDB que nos indica que el 80% de la materia orgánica presente en las vinazas es biodegradable.

La adaptación demostró una mejor eficiencia del inóculo al estar funcionando en el biorreactor, debido al periodo de tiempo anterior al que estuvo sometido a la nueva alimentación.

El biorreactor EGSB que maneja un HRT de 7 días combinado con la adaptación y el sustrato mejora la capacidad de generar biogás de alta calidad. Además demostró tener una alta tasa de remoción de DQO (70% de remoción), y no solo eso, si no también produce un biogás con alto contenido en metano (77%).

Se investigó la eliminación de CO₂ del biogás por soluciones acuosas en una columna empaquetada. En el presente estudio se emplearon NaOH, Ca(OH)₂ y MEA y se examinaron sus características de absorción, y al par los resultados fueron analizados estadísticamente por la prueba ANOVA. Los resultados de la prueba indicaron patrones de absorción similares entre los solventes químicos utilizados. La absorción química por solventes en una columna empacada fue una técnica efectiva para eliminar CO₂ en un corto tiempo de operación, pero su capacidad de absorción disminuyó rápidamente con el tiempo. El Ca(OH)₂ pareció saturarse más rápidamente que los otros solventes.

La absorción química por soluciones acuosas alcalinas no pareció ser prometedora para la mejora de la calidad del biogás debido a la naturaleza no regenerable, el requisito del gran volumen de disolventes líquidos y el impacto ambiental. Sin embargo, las soluciones de amina pueden valer la pena explorar más, debido a la capacidad de regeneración. Se requieren resultados experimentales adicionales para proporcionar la base para la selección y el diseño del sistema, así como para la escala ascendente posterior. La siguiente fase del trabajo experimental incluiría la creación de un sistema de regeneración del absorbente de aminas, la evaluación de su rendimiento a largo plazo y la realización de análisis de costos del sistema, así como un posible estudio de escalamiento y prueba de campo.

LITERATURA ESPECIALIZADA

Abatzoglou N, Boivin (2009) S. A review of biogas purification processes. *Biofuels*
Bioprod Biorefin;3:42e71.

APHA. 2005.Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater,
Washington, DC, USA, 20th edition.

Altaş L. Inhibitory effect of heavy metals on methane-producing anaerobic granular
sludge. *J Hazard Mater* 2009;162:1551–6.

Buitrón G. y Moreno J. (2004). Modeling of the acclimation/deacclimation processes of a
mixed culture degrading 4-chlorophenol. *Water Science and Technology*, 49 (1), 79-
86.

**Bernal-González; Cecilia, Bribiesca-Rangel; Liliana Yadira Hernández Martínez;
Alejandra Castro-González; María del Carmen Durán-de-Bazúa. (2002).**
Efecto de la temperatura en tres reactor de lecho de lodos de flujo ascendente
(rallfa) sobre la remoción de materia orgánica y la producción de metano utilizando
agua residual (vinaza). Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química
Ambiental, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.
Paseo de la Investigación Científica s/n. Ciudad Universitaria, 04510 México D.F.

Blondeau, R. (1989). Biodegradation of natural and synthetic humic acids by the white rot
fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *Appl. Environ. Microbiol.* 55: p. 1282- 1285,
1989.

Bryers, J.D.; Characklis, W.G. (1990). Biofilms in water and wastewater treatment. In: Characklis, W.G., Marshall, K.C. (Eds.), *Biofilms*. Wiley, New York.

Bryant, M.; Tzeng, S.; Robinson, M.; Joyner, A. (1971). Nutrient requirements of methanogenic bacteria. In: *Anaerobic biological treatment process (Advances in Chemistry Series 105)*. Pp. 23-40. American Chemical Society, Washington, D.C. EEUU.

Carrillo, Leonor. (2003). *Microbiología Agrícola*. Capítulo 5.

Chang, F.Y.; Lin, C.Y. (2007). Fermentative hydrogen production using granulated sludge and sludge microflora. *J. Environ. Eng. Manage.* 17(1), 57-62.

Chan, Y. J.; Chong, M.F.; Law, C. L.; Hassell, D.G. (2009). A review on anaerobic-aerobic treatment of industrial and municipal wastewater. *Chemical Engineering Journal*. 155, 1–18.

Cheng Fang, Kanokwan Boe, Irimi Angelidaki., 2011. Biogas production from potato-juice, a by-product from potato-starch processing, in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) and expanded granular sludge bed (EGSB) reactors. *Bioresource Technology*. 102 (2011) 5734–5741

Chernicharo C. *Principles of biological wastewater treatment*, vol. V. Brazil: Federal University of Minas Gerais; 1997

- Cruz-Salomón A, Meza-Gordillo R., Rosales-Quintero A., Ventura-Canseco C., Lagunas-Rivera S., Carrasco-Cervantes J.. (2016).** Biogas production from a native beverage vinasse using a modified UASB biorreactor. *Fuel*
- Deublein D.; Steinhauser A. (2008).** Biogas from waste and renewable resources: An Introducción. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim. 433.
- Conil, P. (2006).** Manejo de vinazas, metanización y compostaje, aplicaciones industriales. Biotec Technology. Nota Técnica. Colombia.
- DOF. (2008a).** Ley de Promoción y Desarrollo de los Bioenergéticos. Última reforma publicada el 18 de mayo de 2008 en el Diario Oficial de la Federación. México D.F. 103 pp.
- DOF. (2008b).** Ley de Aguas Nacionales. Última reforma publicada el 18 de mayo de 2008 en el Diario Oficial de la Federación. México D.F. 10 pp.
- DOF. (2010).** Ley Federal de Derechos. Última reforma publicada el 18 de noviembre de 2010 en el Diario Oficial de la Federación. México D.F. 473 pp.
- DOF. (2010a).** Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección Ambiental. Última reforma publicada el 6 de mayo de 2010 en el Diario Oficial de la Federación. México D.F. 103 pp.
- Duran-de-Bazua C.; Noyola A.; Poggi-varaldo H.; Zedillo-Pomce-de-leon L.E. (1991b).** Biodegradation of process industry wastewater. Case problem: sugarcane industry. and Biological process of wastes. (A.M. Martin, ed.) Elsevier Appl. Sci. Londres, Inglaterra.

- Durán-de-Bazúa, C.; Cabrero, M.A.; Poggi, H.M. (1991).** Vinasses biological treatment by anaerobic and aerobic processes: laboratory pilot-plant tests. *Bioresour. Technol.* 35, 87–93.
- El-Mashad, Hamed, M.; Zeeman, G.; Loon, V.; Wilko, H.; and Lettinga, G. (2004).** Effect of temperature and temperature flocculation on thermophilic anaerobic digestion of cattle manure. *Bioresource Technology.* 95:191.
- E. Taiganides. (1980)** Biogas: energy recovery of animal excrement. *Zootecnia* (35) 2-12.
- Enright, A.M.; McHugh, S.; Collins, G.; O’Flaherty, V. (2005).** Low-temperature anaerobic biological treatment of solvent-containing pharmaceutical wastewater. *Water Res.* 39(19), 4587-96.
- Faba Laura, Eva Díaz and Salvador Ordóñez. (2014)** Transformación de biomasa en biocombustibles de segunda generación, *Madera Y Bosques.* 20.3 (Autumn 2014): p11.
- FAO. (2006).** Livestock’s long shadow-environmental issues and options. Publicación de la Food and Agriculture Organization of The United Nations, Roma, 284pp.
- Favre E, Bounaceur R, Roizard D(2009)** Biogas, membranes, and carbon dioxide capture. *J Membr Sci* 2009;328:11e4.

Fehrenbach H, Giegrich J, Reinhardt G, Sayer U, Gretz M, Lanje K, Schmitz J (2008)

Kriterien einer nachhaltigen Bioenergienutzung im globalen Maßstab. UBA-Forschungsbericht 206:41–112

G. Lettinga (1990), Principles and potentials of the UASB-process, in: International Conference on Biogas: Technologies and Implementation Strategies, January 10–15, Pune, India.

Granite EJ, O'Brien T (2005). Review of novel methods for carbon dioxide separation from flue and fuel gases. Fuel Process Technol;86:1423e34.

Gene P. y Owen W. (1986) "Fundamentals of anaerobic digestion of wastewater sludges", Journal of Environmental Engineering, vol.112 No.5 pp. 867-916.

Griffin, M. E.; Macmahon, K. D.; Mackie, R. I.; Raskin, L. (1998). Methanogenic population dynamics during start-up of anaerobic digesters treating municipal solid waste and biosolids. Biotechnology and Bioengineering. 57: 342 -354.

González-Sánchez ME, Pérez-Fabiel S, Wong-Villarreal A, Bello-Mendoza R, Yañez-Ocampo G. (2015) Agro-industrial wastes with potential for methane production by anaerobic digestion. Rev Argent Microbiol;47(3):229–35.

Gujer, W. Y Zehnder, A.J.B. (1983). Conversion processes in anaerobic digestion. Water Science & Technology. 15(8/9), 127-167.

- Haandel, A.V.; Lubbe, J.V.D. (2007).** Handbook Biological Waste Water Treatment: Design and Optimization of Activated Sludge Systems, Anaerobic–aerobic Wastewater Treatment.
- Harremoes, P.; Henze, M. (1995).** Biofilters. In: Henze, M., Harremoes, P., Jansen, J.C., Arvin, E. (Eds.), Wastewater Treatment. Springer, Berlin, pp. 143–192.
- Heijnen, J.J.; Mulder, A.; Enger, W.; Hoeks, F. (1989).** Review on the application of anaerobic fluidized bed reactors in wastewater treatment. Chem. Eng. J. 41, 37–50.
- Horikawa MS, Rossi F, Gimenes ML, Costa CMM, da Silva MJC(2004).** Chemical absorption of H₂S for biogas purification. Brazil J Chem Eng;21:415e22.
- Hulshoff Pol, L., Lettinga, G. (1991).** UASB process designs for various types of wastewater. . Water Science Technology. 24(8):87-101.
- I. Colussi, A. Cortesi *, L. Della Vedova, V. Gallo, F.K. Cano Robles., (2009).** Start-up procedures and analysis of heavy metals inhibition on methanogenic activity in EGSB reactor. Bioresource Technology
- Ikan, R., Ioselis, P., Rubinsztain, Y., Aizenshtat, Z., Frenkel, M. y Peters, K.E.(1994).** Pyrolysis of natural and synthetic humic substances. J. Thermal Anal. 42: p. 31-40, 1994.
- Janke L, Leite A, Nikolausz M, Schmidt T, Liebetrau J, Nelles M (2015).** Biogas production from sugarcane waste: assessment on kinetic challenges for process designing. Int J Mol Sci;16:20685–703.

J.B. Van Lier, A. Tilche, B.K. Ahring, H. Macarie, R. Moletta, M. Dohanyos, L.W. Hulshoff Pol, P. Lens, W. Verstraete (2001). New perspectives in anaerobic digestion, *Water Sci. Technol.* 43 1–18.

Jiménez, A.; Borja, R.; Martín, A.; Raposo, F. (2005). Mathematical modelling of aerobic degradation of vinasses with *Penicillium decumbens*. *Process Biochem.* 40: 2805–2811.

Kapdi SS, Vijay VK, Rajesh SK, Prasad R (2005). Biogas scrubbing, compression and storage: perspective and prospectus in Indian context. *Renewable Energy* 2005; 30:1195e202.

Kaviyarasan, K. (2014). Application of UASB Reactor in Industrial wastewater treatment – A Review. *International Journal of Scientific & Engineering Research.* 5, 584-589.

Krumdieck S, Wallace J, Curnow O (2008). Compact low energy CO₂ management using amine solution in a packed bubble column. *Chem Eng J* 2008;135:3e9

Levenspiel, O. (1986). *Ingeniería de las Reacciones Químicas.* 2da Edición. Editorial Reverté. Mexico.

Li C, Fang HHP. Inhibition of heavy metals on fermentative hydrogen production by granular sludge. *Chemosphere* 2007;67:668–73.

Liu Z.G.; Zhou X.F.; Zhang Y.L.; Zhu H.G. (2012). Enhanced anaerobic treatment of CSTR-digested effluent from chicken manure: The effect of ammonia inhibition. *Waste Management* 32 (1), 137-143.

López Iván, Liliana Borzacconi (2011). Modelling of an EGSB treating sugarcane vinasse using first-order variable kinetics. Facultad de Ingeniería, Universidad de la República, Uruguay Water Science & Technology.

Lopez- Morada, Ivan. (2008), Tecnología anaerobia para el tratamiento de residuos, Revista VIRTUALPRO, Bogotá, Colombia.

Leite AF, Janke L, Harms H, Zang JW, Fonseca-Zang WA, Stinner W (2015), Assessment of the variations in characteristics and methane potential of major waste products from the Brazilian bioethanol industry along an operating season. *Energy Fuels*;29:4022–9.

Madejón, E.; López, R.; Murillo, J.; Cabrera, F. (2001). Agricultural use of three (sugar-beet) vinasse composts: effect on crops and chemical properties of a Cambisol soil in the Guadalquivir river valley (SW Spain). *Agric. Ecosyst. Environ.* 84:55–65.

Moraes BS, Zaiat M, Bonomi A. (2015) Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane ethanol production in Brazil: challenges and perspectives. *Renew Sustain Energy Rev* 2015;44:888–903.

N. Tippayawong*, P. Thanompongchart (2010). Biogas quality upgrade by simultaneous removal of CO₂ and H₂S in a packed column reactor. *Energy* 35 (2010) 4531e4535

- Nandy, T.; Shastry, S.; Kaul, S.N. (2002).** Wastewater management in a cane molasses distillery involving bioresource recovery. *J. Environ. Manage.* 65(1): 25–38.
- Nicolella, C.; van Loosdrecht, M.C.M.; Heijnen, J.J. (2000).** Wastewater treatment with particulate biofilm reactors. *Journal of Biotechnology.* 80, 1–33.
- O Melia, C.R. (1972).** Coagulation and flocculation. En: *Physicochemical Process for Water Quality Control.* New York: John Wiley & Sons, 1972, p. 61-109.
- Osorio J, Torres JC(2009).** Biogas purification from anaerobic digestion in a wastewater treatment plant for biofuel production. *Renewable Energy*;34:2164e71.
- Qinglin, X.; Yanhong, L.; Shaoyuan B.; Hongda J. (2012).** Effects of ORP, recycling rate, and HRT on simultaneous sulfate reduction and sulfur production in expanded granular sludge bed (EGSB) reactors under micro-aerobic conditions for treating molasses distillery wastewater. *Water Science & Technology.* 66 (6), 1253-1262.
- Rizeme S.A. y Lettinga, G. (1988).** Methanogenic toxicity of phenolic and lipidic compounds. En: *Proceedings of the 4th Seminar of Anaerobic Wastewater Treatment.* Pp. 83- 110. Universidad de Valladolid. Valladolid, España.
- Rajeshwari, K.; Balakrishnan, M.; Kansual, A.; Kasum, K.; Kishore, V. (1999).** State of the art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 4(2000): 135-156. **Robles-González, V. (2011).** Integrated treatment of mezcal vinasses for depuration and discharge. Doctoral Thesis. ENCB del IPN. México D.F., México.

- Rasi S, Lantela J, Veijanen A, Rintala J(2008).** Landfill gas upgrading with countercurrent water wash. *Waste Manage*;28:1528e34.
- Robles-González, V. (2011).** Integrated treatment of mezcal vinasses for depuration and discharge. Doctoral Thesis. ENCB del IPN. México D.F., México.
- Robles-González, V.; López-López, E.; Martínez-Jerónimo, F.; Ortega-Clemente, A.; Ruiz-Ordaz, N.; Galíndez-Mayer, J.; Rinderknecht-Seijas, N.; Poggi-Varaldo, H. (2010).** Combined treatment of mezcal vinasses by ozonation and aerobic biological post-treatment. *Proceedings of 14th International Biotechnology Symposium*. Rimini, Italy, 14–18, September 2010 in CD ROM.
- Rojas O (2004).** La alcalinidad como parámetro de control de los ácidos grasos volátiles en digestores UASB; p. 101–5.
- Rojas, O. (1987).** Relación alcalinidad-ácidos grasos volátiles. En *Manual de Arranque y operación de sistemas de flujo ascendente con manto de lodos – UASB*. Universidad del Valle, CVC, Universidad Agrícola de Wageningen, Cali, Colombia
- Runhua Liao, Yan Li1, Xuemin Yu1, Peng Shi1, Zhu Wang1, Ke Shen1, Qianqian Shi1, Yu Miao1, Wentao Li1, Aimin Li., (2013).** Performance and microbial diversity of an expanded granular sludge bed reactor for high sulfate and nitrate waste brine treatment. *Journal of Environmental Sciences*. 26 (2014) 717–725.
- Schulz, H– Eder, B (2005):** *Biogázgyártás*; CSER Kiadó, Budapest (Hungary).

Sarayu Mohana, Bhavik K. Acharya, Datta Madamwar, 2009. Distillery spent wash: Treatment technologies and potential applications. *Journal of Hazardous Materials*. 163 (2009) 12–25

Sangave, P.C.; Gogate, P.R.; Pandit, A.B. (2007). Ultrasound and ozone assisted biological degradation of thermally pretreated and anaerobically pretreated distillery wastewater. *Chemosphere* 68 (1): 42–50.

Seghezzo, L.; Zeeman, G.; van Lier, J.B.; Hamelers, H.V.M.; Lettinga, G. (1998). A review: The anaerobic treatment of sewage in UASB and EGSB reactors. *Bioresource Technology*. 65, 175–190.

Speece, R.E. (1996). Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatments. Archae Press. Nashville. TN, USA.

Sitorus B, Panjaitan SD. Biogas recovery from anaerobic digestion process of mixed fruit-vegetable wastes. *Energy Proc* 2013;32:176–82.

Stevenson, F.J. (1982). Humus chemistry: genesis, composition, reactions. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1982.

Smith P, Bordeaux A, Wilkie A, Yang J, Boone D, Mah R. Microbial aspects of biogas production. In: Smith W, Frank J, editors. *Methane from biomass: a systems approach*. London: Elsevier Applied Science Publishers; 1988. p. 335–53

- Tejada, M.; García-Martínez, A.M.; Parrado (2009).** Effects of a vermicompost composted with beet vinasse on soil properties, soil losses and soil restoration. *CATENA* 77 (3), 238–247.
- Tejada, M.; González, J.L. (2005).** Beet vinasse applied to wheat under dryland conditions affects soil properties and yield. *Eur. J. Agron.* 23, 336– 347.
- Takashima M, Speece RE.** Mineral nutrient requirements for high-rate methane fermentation of acetate at low SRT. *Res J Water Pollut C* 1989;61:1645–50.
- Torres-Lozada P, Pérez A.** Specific methanogenic activity: a control tool and system optimization of anaerobic wastewater treatment. *Eng Nat Resour Environ* 2010;9:5–14.
- Trambouze, P.; Landeghem, H. V.; Wauquier, J.P. (1988).** *Chemical Reactors: Design, Engineering, Operation.* Éditions Technip. París, 1988.
- Van Lier, J.B., 2008.** High-rate anaerobic wastewater treatment: diversifying from end-of-the-pipe treatment to resource-oriented conversion techniques. *Water Science and Technology* 57 (8), 1137e1148.
- Vlyssides, A.; Barampouti, E.; Mai, S.; Stamatoglou, A.; Tsimas, E. (2010).** Alternative biological systems for the treatment of vinasse from wine. *Water Science & Technology.* 62:2899-2904.
- Weiland, P. (2000).** Anaerobic waste digestion in Germany-Status and recent developments.” *Biodegradation* 11: 415-421.

Weiland, Peter (2010). Biogas production: current state and perspectives ProQuest SciTech Collection Scopus Web of Science. Applied Microbiology and Biotechnology.

Wright, P.C.; Raper, J. A. (1996). A Review of Parameters involved in Fluidised Bed Bioreactors. Chemical Engineering & Technology. 19 (1), 50-64.

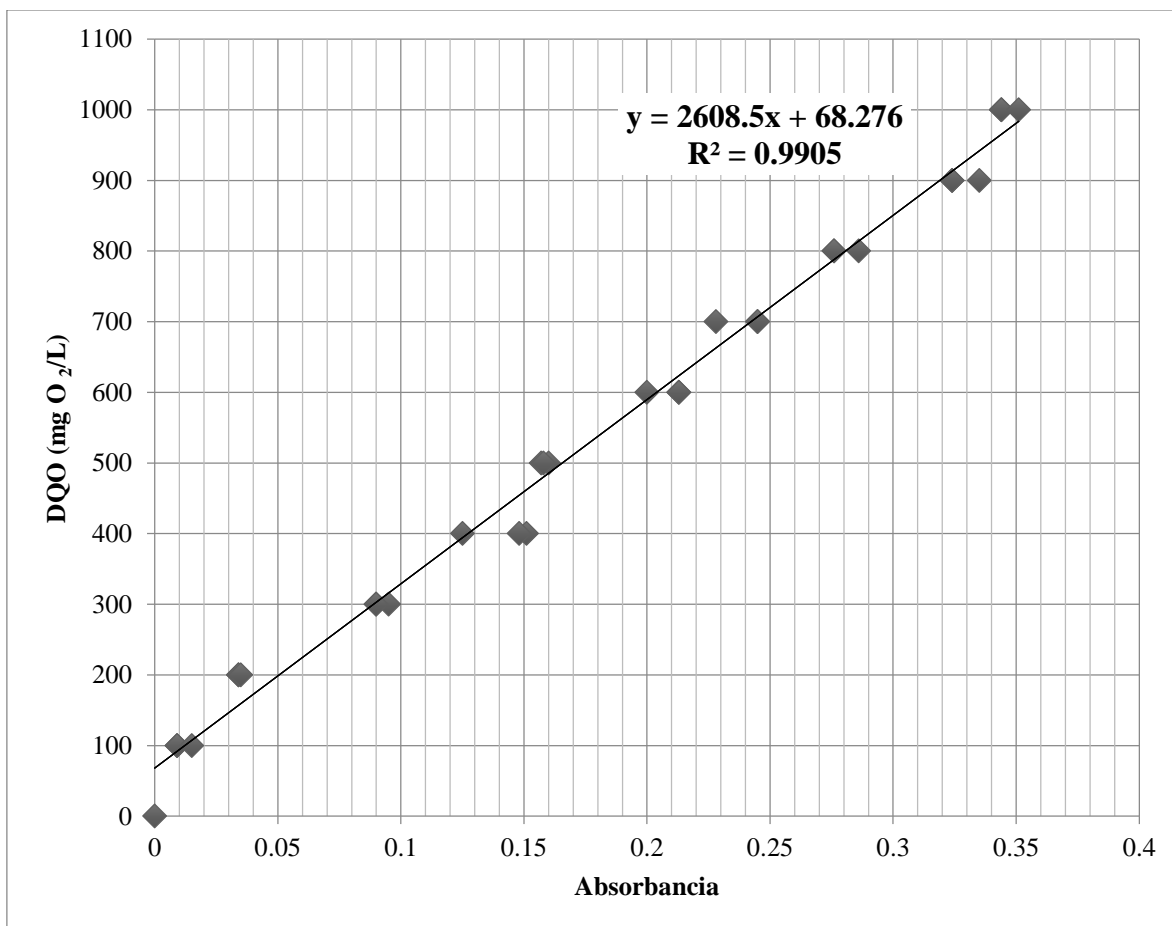
Yang H, Xu Z, Fan M, Gupta R (2008), Slimane RB, Bland AE,. Progress in carbon dioxide separation and capture: a review. J Environ Sci;20:14e27

Yen HW, Brune DE. Anaerobic co-digestion of algal sludge and waste paper to produce methane. Bioresour Technol 2007;98:130–4

Yoochatchaval, W.; Ohashi, A.; Harada, H.; Yamaguchi, T.; Syutsubo, K. (2008). Characteristics of Granular Sludge in an EGSB Reactor for Treating low Strength Wastewater. Int. J. Environ. Res. 2(4), 319-328.

ANEXOS 1

Curva estándar para la determinación de DQO, según el método propuesto en la NMX-AA-030-SCFI-2001, en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.



Según la ecuación de la recta, la fórmula para la determinación de la DQO es la siguiente:

$$(\text{mgO}_2/\text{L}) = (2608.5 \cdot \text{abs} + 68.276) \cdot \text{Factor de la disolución}$$