



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**“DIGESTIÓN ANAEROBIA DE NUTRIENTES EXTRAÍDOS DE LA
FRACCIÓN ORGÁNICA DE LOS RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS”**

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

HUGO FRANCISCO CASTILLO GONZÁLEZ



México, D.F.

2014



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: MARÍA RAFAELA GUTIÉRREZ LARA

VOCAL: JOSÉ AGUSTÍN GARCÍA REYNOSO

SECRETARIO: SIMÓN GONZÁLEZ MARTÍNEZ

1er SUPLENTE: SERGIO ADRIÁN GARCÍA GONZÁLEZ

2do SUPLENTE: ALEJANDRA MENDOZA CAMPOS

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**COORDINACIÓN DE INGENIERÍA AMBIENTAL, INSTITUTO DE INGENIERÍA,
UNAM**

ASESOR DEL TEMA:

SIMÓN GONZÁLEZ MARTÍNEZ

SUSTENTANTE

HUGO FRANCISCO CASTILLO GONZÁLEZ

*Es muss sich einfach eine Menge von
Missverständnissen ansammeln.*

Das nennt man dann Erfolg.

*(Debe ser fácil de acumular una gran cantidad de
malos entendidos. Eso se llama éxito).*

Martin Mosebach

Reconocimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, que desde bachillerato me ha acogido en sus aulas y me ha hecho crecer como persona y profesionalista. Además de haberme brindado el apoyo económico durante toda mi trayectoria universitaria a través de programas de alto rendimiento.

A la Facultad de Química que por nueve semestres fue mi hogar y semillero de conocimientos, por inculcarme una cultura científica seria y valores profesionales. Por hacerme un profesionalista preparado, ¡gracias!

Al Instituto de Ingeniería por haberme proporcionado todos los medios necesarios para desarrollar mi estancia académica y la presente tesis, además de presentarme la forma de trabajo en un laboratorio de investigación.

Al Dr. Simón González Martínez por su apoyo, paciencia, consejos y asesorías durante todo el proceso. Además de ser un tutor completamente personalizado y dedicado.

A la Q.A. Julieta Sandoval Guillén por toda la ayuda en el planteamiento, técnicas necesarias y comprensión del trabajo experimental

A la M.I. Rosalinda Campuzano Ángeles por la asesoría técnica, enseñanza de técnicas y realización de cálculos.

Agradecimientos

A mi madre, Socorro González Victoria, guerrera incansable en mi vida, agradezco profundamente todo el amor y apoyo incondicional que me ha dado y por enseñarme a no ser conformista, ¡mamá, eres la mejor! A mi padre, Hugo A. Castillo Ahuatl, por mostrarme el camino de la honradez y trabajo bien hecho.

A mis hermanos, Dana y Daniel, por creer y estar al pendiente de mí, además de darme siempre una dosis de risa a pesar de las circunstancias. A Schnappi, por su lealtad y acompañarme en desvelos.

A la familia que siempre ha estado presente: Lolita Victoria, Leonor Áhuatl, Gerardo y Adriana Castillo, y especialmente mi querida prima Danae Contreras.

¡Gracias, familia!

A mis mejores amigos de esta etapa universitaria (y para la posteridad): Clarisa Retana, Julieta Jiménez, Julián Torres, Osvaldo Sánchez y Daniela Mora. Las risas, “pastos”, clases, salidas, reuniones y momentos con cada uno de ustedes son siempre para mí una parte importante en mi vida.

A la M en C Glinda Irazoque Palazuelos, por haber sido muchísimo más que mi tutora durante toda la carrera. Gracias por todo el apoyo, consejos, ayuda y mostrarme la importante y enriquecedora experiencia por la Facultad.

Al Dr. Milton Thadeu Garcia Medeiros de Oliveira por haber sido un profesor que marcó mi trayectoria en la Facultad, por apadrinar a mi generación y ser más allá que un académico: un amigo y consejero. Muito obrigado!

¡Gracias, Facultad de Química!

A todos mis amigos y colegas de la Facultad de Química: Diego Vargas, Edwin Avella, Oscar Marcial, Steph Jiménez, Angie Ávila, Liz Vázquez, Luz Villegas e Ivonne Vázquez. También a los amigos del Instituto de Ingeniería: Verónica Rodríguez, Luis Adrián Barraza y Sandra Carlos.

A los amigos que han trascendido en mi vida y han sido gran apoyo en algún momento: Itzé Mota, Estefanía Castillo, Rudy Esquivel, Celia Carreón, Fanny García, Zoé Iglesias, Abraham Nieto, Gustavo Cruz, Rafael Cabrera, Carlos Molina, Penélope Castro, Ricardo Vaquero, Alejandra Campos, Estéfano Andrade, David Sandoval, Lisset Salinas, Mikko Salminen, Lukas Klös, Joseba Ortega, Estefanía De la Garza, Carolina García y Cinthia Hernández.

¡Gracias, amigos!

TABLA DE CONTENIDO	Página
RESUMEN	1
1. INTRODUCCIÓN.....	2
1.1 Objetivos.....	3
1.1.1 <i>General</i>	3
1.1.2 <i>Específicos</i>	3
1.2 Alcances	3
2. RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS.....	4
2.1 Generación	4
2.2 Clasificación.....	4
2.3 Composición de los residuos sólidos urbanos.....	5
2.4 Composición de los residuos sólidos orgánicos	5
2.4.1 <i>Carbohidratos</i>	5
2.4.2 <i>Proteínas</i>	6
2.4.3 <i>Lípidos</i>	6
3. EXTRACCIÓN LÍQUIDO-SÓLIDO.....	8
3.1 Principios generales de la extracción líquido-sólido	9
3.2 Factores que influyen sobre la velocidad de extracción	10
3.3 Solubilidad	11
4. DIGESTIÓN ANAEROBIA	12
4.1 Aspectos bioquímicos	12
4.2 Microbiología.....	13
4.3 Inhibición de la digestión anaerobia	14
4.4 Procesos comerciales para la producción de biogás vía digestión anaerobia.....	16
5. PRETRATAMIENTOS DE LA FRACCIÓN ORGÁNICA DE LOS RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS	18
5.1 Pretratamientos físicos.....	18
5.2 Pretratamientos químicos.....	19
5.3 Pretratamientos biológicos	20
6. METODOLOGÍA.....	22
6.1 Homogenización y caracterización de la FORSU	23

6.2	Extracción con agua como solvente	24
6.3	Extracción de proteínas.....	25
6.4	Extracción de grasas y aceites.....	26
6.5	Potencial bioquímico de metano	28
7.	RESULTADOS	30
7.1	Homogenización y caracterización de la FORSU	30
7.2	Extracción con agua como solvente.....	31
7.3	Extracción de proteínas.....	32
7.4	Extracción de grasas y aceites.....	33
7.5	Comparación de extracciones.....	34
7.6	Potencial bioquímico de metano	36
8.	CONCLUSIONES.....	41
9.	REFERENCIAS	43

LISTA DE FIGURAS

	Página	
Figura 6.1	Diagrama de la metodología general.	24
Figura 6.2	Extracción de FORSU con agua como solvente	25
Figura 6.3	Extracción de FORSU con solución alcalina como solvente.	26
Figura 6.4	Sistema de extracción Soxhlet.	27
Figura 6.5	Proceso de extracción Soxhlet con éter como solvente.	27
Figura 6.6	Equipo de AMTPS.	28
Figura 7.1	Arrastre de sólidos por kilogramo de FORSU bajo diferentes métodos de extracción.	34
Figura 7.2	Arrastre de DQO por kilogramo de FORSU bajo diferentes métodos de extracción.	35
Figura 7.3	Arrastre de nitrógeno con base en kilogramo de FORSU bajo diferentes métodos de extracción a) Kjeldal b) amoniacal.	35
Figura 7.4	Arrastre de carbohidratos por kilogramo de FORSU.	36
Figura 7.5	Producción normalizada (1 atm, 273.15 K) por kilogramo de sólidos volátiles de FORSU.	38
Figura 7.6	Porcentaje de metano en el biogás por día.	38
Figura 7.7	Producción de metano normalizada por kilogramo de FORSU.	39

LISTA DE TABLAS

	Página	
Tabla 4.1	Tipos de microorganismos involucrados en cada etapa de la digestión del material polimérico (Adaptado de Stronach et al., 1986).	15
Tabla 6.1	Técnicas analíticas empleadas.	24
Tabla 7.1	Caracterización de la FORSU (con base en un kg de FORSU). Las determinaciones poseen error estándar de 5 %.	31
Tabla 7.2	Características del bagazo y lixiviado de la extracción acuosa (con base en miligramos por kg de FORSU). Las determinaciones poseen error estándar de 5 %.	31
Tabla 7.3	Características del bagazo y lixiviado de la extracción alcalina (con base en miligramos por kg de FORSU). Las determinaciones poseen error estándar de 5 %.	32
Tabla 7.4	Características del bagazo de la extracción Soxhlet (con base en miligramos por kg de FORSU). Las determinaciones poseen error estándar de 5 %.	33

RESUMEN

Con base en resultados de trabajos previos de titulación se observó que los tiempos de reacción de la digestión anaerobia de la fracción orgánica de los residuos sólidos urbano (FORSU) se reducen si se hace el tratamiento de extracción de componentes fundamentales en la producción de metano. No obstante, el bagazo resultante aún produce una cantidad de metano considerable. El siguiente trabajo propuso aumentar la extracción de las macromoléculas a digerir.

El objetivo de este trabajo fue determinar el potencial bioquímico de metano de los grupos de macromoléculas (proteínas, carbohidratos, grasas, etc.) que se pueden extraer de la FORSU con diversos métodos de separación por solubilización.

Se utilizó una muestra de la FORSU de la Ciudad de México, la cual fue previamente caracterizada. Esta muestra se sometió a lixiviación con agua destilada y solución alcalina, así como extracción Soxhlet con éter etílico como solvente no polar, todo esto con el fin de obtener sustratos que puedan ser fácilmente utilizados por los microorganismos que realizan la digestión anaerobia.

La producción de biogás se llevó a cabo utilizando la prueba de potencial bioquímico de metano (PBM). Las condiciones de extracción fueron las mismas en cuestión de presión y temperatura como variables de proceso (35 °C, 0.77 atm).

En este trabajo se demostró que la extracción alcalina arrastró la mayor cantidad de nutrientes con respecto a la extracción acuosa (52 % más de carbohidratos, 6 % de carbohidratos y 16 % de grasas y aceites). No obstante, ambos sustratos utilizados produjeron una cantidad de biogás similar (300 a 320 L/kgSV-FORSU a los 21 días). Además, la producción se estabilizó a los 10 días, con 88 % del biogás producido.

En el caso de la muestra sometida a extracción Soxhlet, la cual únicamente arrastra contenido lipídico, se obtuvo una disminución de 10 % en la cantidad de carbohidratos y proteínas en el bagazo respecto a la FORSU. Además de que para el análisis de PBM y caracterizaciones solamente se utilizó el bagazo debido a que la extracción arrastró poco extracto y las cantidades requeridas para hacer las determinaciones requieren más material que el obtenido a partir de la muestra disponible. Respecto a la cantidad de biogás producida por el bagazo se produjo 40 % menos gas que el producido por la FORSU sin tratamiento previo (955 L/kgSV-FORSU a 21 días).

Esto mostró que los métodos de extracción efectivos fueron las lixivitaciones (acuosa y alcalina), mostrando que la extracción Soxhlet no es conveniente para el aumento de la producción de metano.

1. INTRODUCCIÓN

La Ciudad de México presenta grandes problemas con el manejo de sus residuos sólidos, siendo uno de los centros urbanos más grandes del mundo con una población flotante de 20 millones de personas (ONU, 2010). Hoy en día cuenta una gestión de residuos en etapa temprana, la cual no es suficiente para el manejo de las 13,000 toneladas diarias que se producen (INEGI, 2009). Actualmente sólo un 13% de los residuos sólidos urbanos (RSU) son reciclados o reutilizados (PGIRSDF, 2009).

Aproximadamente un 52% de los RSU es fracción orgánica (INEGI, 2009). Esta fracción se denomina Fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos (FORSU). No obstante, solamente una pequeña fracción de la FORSU es aprovechada únicamente para producción de composta en la ciudad de México. (SEMARNAT, 2007).

La digestión anaerobia se ha convertido en una tecnología establecida y probada para el tratamiento de residuos sólidos, procedentes de los residuos sólidos orgánicos, mercado y otros compuestos orgánicos industriales (De Baere, 2000). En esta digestión se produce gas combustible, el cual tiene una alta concentración de metano (CH_4) (aproximadamente 60%), con una capacidad calorífica de 5,500 kcal/m³. Este gas se le denomina comúnmente biogás (Elías, 2012). Este combustible tiene un valor económico superior a la composta, además de

presentarse como una alternativa a la problemática de los crecientes aumentos en los precios de los combustibles.

La digestión anaerobia de residuos sólidos orgánicos tiene una gran aceptación y aplicación en el continente europeo, siendo países como Alemania, Suecia, Noruega, Finlandia, Suiza y Holanda grandes desarrolladores de esta tecnología (Nayono, 2009). Entre las tecnologías comerciales se encuentran: Kompogas, BTA, Waasa, Colsen, Cambi, etcétera. No obstante, el caso mexicano difiere al europeo, pues no existe en el país una tecnología a escala industrial, a excepción de la recuperación de biogás en rellenos sanitarios con ayuda del llamado “Modelo del Biogás Mexicano” desarrollado por la United States Environmental Protection Agency (US EPA, por sus siglas en inglés) (US EPA, 2013). Es por esto que es imprescindible en México desarrollar la tecnología de digestión anaerobia a nivel industrial para poder dar un manejo sustentable a los residuos y obtener una ganancia energética.

En este trabajo se plantea la digestión anaerobia de nutrientes extraídos de la FORSU, teniendo en cuenta la influencia que tienen los diferentes grupos de macromoléculas contenidas en la FORSU sobre la digestión anaerobia.

1.1 Objetivos

1.1.1 General

- ✓ Determinar el potencial bioquímico de metano de nutrientes extraídos de residuos sólidos orgánicos urbanos.

1.1.2 Específicos

- ✓ Llevar a cabo extracciones de la FORSU para obtener sustratos que se puedan utilizar para la prueba de potencial bioquímico de metano (PBM).
- ✓ Caracterizar los bagazos y extractos que se obtienen en las extracciones.
- ✓ Llevar a cabo la prueba de potencial de metano (PBM) para determinar la producción de biogás de los diferentes sustratos obtenidos.

1.2 Alcances

- ✓ Las muestras de FORSU se obtendrá de una estación de transferencia del Distrito Federal.
- ✓ Los inóculos a evaluar serán lodos anaerobios granulares del reactor UASB de la planta de Grupo Modelo y el adaptado a la FORSU en el laboratorio.
- ✓ La experimentación se realizará a nivel laboratorio. El seguimiento de la producción de metano se hará por cromatografía de gases.
- ✓ La digestión anaerobia se llevará a cabo a una temperatura de 35°C.

2. RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS

2.1 Generación

En materia legal se establece en la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (LGPGIR), Artículo 5° Fracción XXXIII, que los residuos sólidos urbanos se generan en casas habitación, además de los que provienen de cualquier otra actividad dentro de establecimientos o en la vía pública que genere residuos con características domiciliarias, y los resultantes de la limpieza de las vías y lugares públicos (LGPGIR, 2013).

En la ciudad de México se generan más de 4 millones de toneladas anuales de residuos sólidos urbanos (RSU), a razón de 13,000 toneladas diarias en 2009 (INEGI, 2009).

2.2 Clasificación

En la Ley de Residuos Sólidos del Distrito Federal de 2004, Artículo 3° fracciones XXXII y XXXIII se definen los residuos orgánicos como todo aquel residuo sólido que esté sujeto a biodegradación, y a los residuos inorgánicos como todo residuo que no tenga características de residuo orgánico y que pueda ser susceptible a un proceso de valorización para su reutilización y reciclaje, tales como vidrio, papel, cartón,

plásticos, laminados de materiales reciclables, aluminio y metales no peligrosos y demás no considerados como de manejo especial (LRSDF, 2004).

La proporción entre los residuos orgánicos e inorgánicos varía según la economía del país o región. Se ha demostrado que, para los países con menores ingresos, hay una menor producción de residuos, además de que predomina la fracción orgánica. En el caso mexicano se ha visto reflejada esta situación de cambio en la economía, dado que en la década de los 50, el porcentaje de residuos orgánicos se encontraba entre un 65 y 70%, mientras que para 2007 esta cifra se redujo a 50% (SEMARNAT, 2007).

2.3 Composición de los residuos sólidos urbanos

El desarrollo económico, la industrialización y la implantación de modelos económicos que conllevan al aumento sostenido del consumo, han impactado significativamente en el volumen y la composición de los residuos producidos por las sociedades en el mundo (SEMARNAT, 2007). Además de que la composición de los residuos en zonas urbanas tiende a constituirse de materiales no-biodegradables.

La composición de los RSU es: 52 % de residuos orgánicos (restos de comida, jardinería y estiércol), 14 % de papel y cartón, 11 % de plásticos, 6 % vidrio, 4 % metales, 1 % textiles y un 12 % de otros (INEGI, 2009). Es importante remarcar que la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos (FORSU) es aprovechada únicamente para producción de composta en la ciudad de México (SEMARNAT, 2007).

2.4 Composición de los residuos sólidos orgánicos

El potencial de producción de biogás depende en gran medida de las características del sustrato, su biodegradabilidad y el contenido de carbohidratos, proteínas y lípidos, así como las fracciones de celulosa, hemicelulosa y lignina (fibras crudas insolubles) en su composición (Hartmann y Ahring, 2006; Buffiere *et al.*, 2006). Debido al alto contenido de carbohidratos, proteínas y lípidos, se puede suponer que la FORSU es un buen sustrato para la digestión.

2.4.1 Carbohidratos

Los carbohidratos forman uno de los principales grupos de biomoléculas (compuestos constituyentes de los seres vivos, estos son formados principalmente de carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, azufre y fósforo) junto con proteínas, ácidos nucleicos y lípidos. Los carbohidratos se construyen a base de monosacáridos, los cuales son aldehídos o cetonas que tienen dos o más grupos

hidroxilo, debido a la nomenclatura empírica se les denominan como hidratos de carbono (Berg, 2008).

Para determinar los carbohidratos contenidos, se puede hacer a partir del cálculo del porcentaje remanente de la cuantificación de humedad, proteínas, lípidos y minerales, no obstante, este método puede tener resultados erróneos debido a las fallas experimentales de cada metodología utilizada (Nielsen 2003; Iturbe 2010). No obstante, existe el método desarrollado por Dubois, *et al* en 1956. Se fundamenta en que los carbohidratos en medios fuertemente ácidos y altas temperaturas, sufren deshidrataciones simples y producen varios derivados del furano que se condensan con el fenol, dando origen a compuestos coloridos que pueden ser determinados por espectrofotometría

2.4.2 *Proteínas*

Las proteínas son polímeros lineales construidos a partir de monómeros llamados aminoácidos empalmados uno tras otro. Este grupo de moléculas contiene diversos grupos funcionales que incluyen a los alcoholes, tioles, tioéteres, ácidos carboxílicos, carboxiamidas, etc. Las proteínas están constituidas por veinte aminoácidos, los cuales varían en tamaño, forma, carga, capacidad de formar puentes de hidrógeno, carácter hidrofóbico y reactividad química (Berg, 2008).

La técnica utilizada más frecuentemente para la determinación de proteína total es el método de Kjeldahl. En general, el procedimiento determina el nitrógeno total, que incluye a las proteínas. El método comprende dos pasos consecutivos: La descomposición de la materia orgánica bajo calentamiento en presencia de ácido sulfúrico concentrado y la determinación de la cantidad de amoniaco obtenida en la muestra (Aurand, 1987). En la mezcla de digestión se incluye sulfato sódico para aumentar el punto de ebullición y un catalizador para acelerar la reacción. El amoniaco en el destilado se valoriza con ácido normalizado. Para convertir el valor de nitrógeno a proteína se resta el valor de nitrógeno amoniaco al nitrógeno total, posteriormente se emplea el factor de 6.25, el cual proviene de la consideración de que la mayoría de las proteínas tienen una cantidad aproximada de 16 % de nitrógeno (Nielsen, 2003; Iturbe, 2010).

2.4.3 *Lípidos*

Los lípidos son un grupo de sustancias que generalmente son solubles en cloroformo, éter, benceno y otros solventes orgánicos, y que además son prácticamente insolubles en agua. Todos los lípidos contienen carbono, hidrógeno y oxígeno, y algunos también contienen fósforo y nitrógeno (Aurand, 1987). A pesar de que este grupo comprende sustancias con propiedades comunes y similitudes en

composición, hay algunos compuestos, como los triacilglicerolos que son muy hidrofóbicos. Otros, como los monoacilglicerolos, tienen movilidad hidrofóbica e hidrofílica en su molécula, por lo que pueden ser relativamente solubles en disolventes polares (Nielsen, 2003).

El contenido total de lípidos se determina comúnmente por métodos de extracción con disolventes (por ejemplo, Soxhlet, Goldfisch, Mojonier); sin embargo, también puede cuantificarse por métodos de extracción que no incluyen disolventes (por ejemplo, Babcock, Gerber) y por métodos instrumentales que se basan en propiedades físicas o químicas de estas sustancias (por ejemplo, infrarrojo, densidad, y absorción de rayos X) (Iturbe, 2010). El método Soxhlet es una extracción semicontinua con un disolvente orgánico. Dicho solvente se calienta, volatiliza y condensa goteando sobre la muestra, la cual queda sumergida en el disolvente. Posteriormente, éste es sifoneado al matraz de calentamiento para empezar de nuevo el proceso. El contenido de grasa se cuantifica por diferencia de peso entre el matraz conteniendo el extracto lipídico y el matraz a peso constante (Nielsen, 2003)

3. EXTRACCIÓN LÍQUIDO-SÓLIDO

La extracción líquido-sólido es un proceso de separación basado en la preferencia a solubilizar de uno o más de los componentes de una mezcla de sólidos en un líquido solvente (Berk, 2013). El proceso también es llamado lixiviación, no obstante este término es usualmente reservado para los casos donde la disolución del compuesto soluble es causada o acompañada por una reacción química (Ahmed, 2012).

La lixiviación es un proceso que se utiliza frecuentemente en la metalurgia (por ejemplo, la separación del oro disperso en una roca) e industria alimenticia (por ejemplo, la extracción de azúcar de la remolacha azucarera). Esto es debido a que la extracción promueve la difusión del soluto fuera del sólido hacia el solvente líquido (Seader, 2011). La extracción líquido-sólido también se usa en el área de ingeniería ambiental: tratamiento y disposición de residuos, limpieza de suelos, tratamiento de lodos, etc. (Heasman, 1997).

Generalmente, el proceso puede considerarse en tres partes: en primer lugar el cambio de fase del soluto al disolverse en el disolvente; el segundo lugar su difusión a través del disolvente existente en los poros del sólido hacia el exterior de la partícula; finalmente, la transferencia del soluto desde la disolución en contacto con las partículas hacia la masa principal de la disolución. Cada uno de estos tres procesos puede limitar la velocidad de extracción, pero el primero de ellos suele

tener lugar tan rápidamente que tiene un efecto despreciable sobre la velocidad global (Coulson, 2003).

3.1 Principios generales de la extracción líquido-sólido

El método utilizado para la extracción estará determinado por la proporción de componente soluble presente, su distribución en el sólido, la naturaleza de dicho sólido y el tamaño de partícula (Coulson, 2003). Además deben considerarse factores como el tipo de solvente a utilizar y la temperatura del proceso (Artinaid, 2013).

Si la materia soluble se encuentra uniformemente dispersa en el sólido, se disolverá en primer lugar el material próximo a la superficie, dejando una estructura porosa en el sólido resultante. El disolvente deberá penetrar a través de esta capa antes de alcanzar más material soluble, resultando el proceso cada vez más difícil y disminuyendo la velocidad de extracción. Si el soluto constituye una gran proporción del sólido, esta estructura porosa puede deshacerse fácilmente para dar un fino depósito de residuo insoluble, no impidiéndose de esta forma el acceso del disolvente al material soluble. En algunos casos el material soluble se encuentra distribuido en pequeñas bolsas aisladas en un material que es impermeable al disolvente. En tales casos, el material es triturado de tal forma que todo el material soluble esté expuesto al disolvente (Coulson, 2003; Seader 2011).

La transferencia de masa es un fenómeno de suma importancia en el proceso de lixiviación. Ésta se establece a través de la primera ley de Fick, la cual dice que una especie A difunde (se mueve con relación a la mezcla) en la dirección decreciente de la fracción molar de A (Bird, 2007). Es decir, la transferencia de masa se define como el movimiento neto de las especies en una mezcla de un punto a otro. En procesos de separación, la transferencia se da lugar frecuentemente a través de la interface (Seader, 2011).

Los dos mecanismos de la transferencia de masa son (Seader, 2011):

-la difusión molecular por movimientos microscópicos espontáneos y aleatorios resultantes del movimiento térmico y

-difusión de remolino (turbulencia), la cual es resultado de movimientos aleatorios del fluido a nivel macroscópico.

La difusión de las especies solubles con respecto al solvente ocurre debido a fuerzas motrices, que incluye la formación del gradiente de la concentración de las especies (difusión ordinaria), la presión, temperatura (difusión térmica) y campos de fuerzas externas (Seader, 2011).

La velocidad de transferencia de masa en el interior del residuo poroso es difícil de evaluar, debido a que resulta imposible definir la forma de los canales a través de los cuales debe tener lugar la transferencia. Sin embargo, es posible obtener una indicación aproximada de la velocidad de transferencia desde las partículas hacia la masa del líquido, utilizando el concepto de una delgada película como responsable de la resistencia a la transferencia (Coulson, 2003).

3.2 Factores que influyen sobre la velocidad de extracción

-Tipo de solvente: El líquido escogido debe ser un buen disolvente selectivo (que posea el mayor coeficiente de transferencia de masa posible), con una viscosidad suficientemente baja para que pueda circular con facilidad, En general se utiliza inicialmente un disolvente relativamente puro, pero a medida que la extracción vaya teniendo lugar la concentración del soluto aumenta y la velocidad de extracción disminuye, en primer lugar debido a la disminución del gradiente de concentración, y en segundo lugar porque la disolución aumenta generalmente su viscosidad (Artinaid 2013; Coulson, 2003).

-El tamaño de partícula: El tamaño de las partículas afecta a la velocidad de extracción de diversas maneras. Cuanto más pequeño es el tamaño, mayor es el área de contacto entre el sólido y el líquido, por lo tanto, la velocidad de transferencia de material es más elevada (Coulson, 2003). Debido a esto la extracción es frecuentemente precedida por la reducción de tamaño de la partícula, como puede ser la molienda (Ahmed, 2012). Además de que se debe considerar el factor de la porosidad del sólido, la difusión del soluto a través de la estructura porosa de los sólidos residuales es un factor responsable de la limitación de la velocidad de extracción. El material debe ser de menor tamaño para que la distancia que deba recorrer el soluto sea pequeña (Artinaid, 2013; Coulson, 2003).

-La temperatura: En la mayoría de los casos, la solubilidad del sustrato que se está extrayendo aumenta con la temperatura ocasionando una mayor velocidad de extracción. Además, es de esperar que el coeficiente de difusión aumente al elevarse la temperatura mejorándose también así dicha velocidad (Artinaid, 2013; Coulson, 2003).

-La agitación del fluido: Si la difusión del soluto desde la superficie de las partículas hacia la masa de la disolución es lo suficientemente baja para controlar el proceso, será necesario un alto grado de agitación del fluido, esto para fomentar la difusión de remolino. Además, la agitación de las suspensiones de pequeñas partículas evita la sedimentación, y hace que se utilice la superficie de contacto de manera eficaz (Artinaid 2013; Coulson, 2003).

3.3 Solubilidad

La solubilidad del soluto se define como la máxima cantidad de soluto que se disuelve en una cantidad dada de disolvente a una temperatura específica. Se dice que una sustancia es soluble si se disuelve de forma visible una cantidad suficiente cuando se agrega al disolvente. De lo contrario, la sustancia se describe como ligeramente soluble o insoluble. Por lo tanto, las descripciones son totalmente cualitativas (Chang, 2013).

En el contexto de extracción líquido-sólido, el término "mezcla de sólidos" se refiere a la FORSU, que como en capítulos anteriores se indica, tiene una gran variedad de sustancias presentes solubilizables.

La solubilidad de una proteína está influenciada por su composición en aminoácidos (una proteína rica en aminoácidos polares es en general más soluble que una rica en aminoácidos hidrofóbicos), otro factor es la estructura tridimensional (las proteínas fibrosas son en general menos solubles que las globulares). Los principales factores del entorno que influyen en la solubilidad de una proteína son la temperatura (menos soluble a más de 50°C), la constante dieléctrica del medio, el pH del mismo (más soluble a pH alcalino) y la fuerza iónica (Voet, 2006).

La definición de lípido se basa en la solubilidad. Los lípidos son muy poco solubles en agua, a pesar de esto, sí son solubles en disolventes orgánicos como cloroformo o acetona. Las grasas y aceites son lípidos típicos en términos de solubilidad (Campbell, 2004). Es por esto que para la extracción, los lípidos pasan al medio acuoso por arrastre.

En cuanto a los carbohidratos, usualmente tienen una considerable solubilidad en agua, así como en diversos solventes orgánicos. No obstante, las estructuras más complejas, como los polisacáridos, presentan baja solubilidad. Es también importante recalcar que algunos carbohidratos tienden a ser más insolubles en agua caliente, tal es el caso de la metilcelulosa (Dey, 1990). No obstante, el límite superior de temperatura está determinado por consideraciones secundarias, tales como la necesidad de evitar la acción de las enzimas en la extracción de azúcar (Coulson, 2003)

4. DIGESTIÓN ANAEROBIA

Una alternativa para el aprovechamiento de la FORSU es la digestión anaerobia, la cual permite estabilizar los residuos y además obtener biogás para ser usado como combustible para la generación de energía (Sosnowski *et al.*, 2003, Charles *et al.*, 2009) además de permitir la reducción del volumen de residuos que se envían a disposición final, así como la destrucción de organismos patógenos (Vikas *et al.*, 2001).

La digestión anaerobia es un proceso en el cual ocurre una descomposición de materia orgánica en ausencia de oxígeno o nitratos en el medio. En esta digestión se produce gas combustible, el cual tiene una alta concentración de metano (CH₄) (más del 60%); este gas se le denomina comúnmente como biogás. Este proceso se lleva a cabo en reactores anaerobios (Elías, 2012).

4.1 Aspectos bioquímicos

La digestión se divide comúnmente en cuatro etapas interrelacionadas: hidrólisis, fermentación (también conocido como acidogénesis), β -oxidación (acetogénesis) y metanogénesis (Nayono, 2009).

Durante la etapa de hidrólisis, los carbohidratos, proteínas y lípidos que sufren una despolimerización para formar moléculas solubles y degradables, como son

azúcares, ácidos grasos de cadena larga, aminoácidos, alcoholes, entre otros (Elías 2012). El tamaño de los productos solubles debe ser lo suficientemente pequeño para que su transportación a través de la membrana celular sea posible. La hidrólisis es un proceso lento que consume energía; es por esto que se considera normalmente como la etapa limitante de la digestión (McCarty y Mosey, 1991; Pavlosthatis y Giraldo-Gómez, 1991).

En la etapa de acidogénesis los compuestos solubles son transformados en ácidos grasos de cadena corta (ácidos grasos volátiles), principalmente en ácidos propiónico, butírico y acético. En esta etapa se encuentra la acetogénesis, proceso en el cual los productos intermedios se transforman en ácido acético, hidrógeno y dióxido de carbono. Este proceso de conversión puede ser solamente favorecido si la presión parcial del hidrógeno se mantiene baja. (Elías, 2012; Pavlosthatis y Giraldo-Gómez, 1991).

Finalmente, en la etapa de metanogénesis, el ácido acético, dióxido de carbono e hidrógeno se transforman a metano y dióxido de carbono. Aproximadamente dos tercios del metano producido proviene de la descarboxilación del acetato, mientras el otro tercio restante se obtiene de la reducción del dióxido de carbono con hidrógeno. (Elías, 2012; Nayono, 2009).

4.2 Microbiología

El proceso de digestión anaerobia con producción de metano es un tipo de fermentación que está catalizada por bacterias específicas. Se identifican cinco grandes poblaciones bacterianas, las cuales actúan catalizando cuatro procesos consecutivos: hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis (Elías, 2012; Nayono, 2009). A continuación, se detalla cada una de estas fases.

La etapa hidrolítica es un proceso enzimático extracelular en el que intervienen bacterias que se clasifican de acuerdo con la conversión que realizan (Elías, 2012; Nayono, 2009).

En la etapa acidogénica los monómeros producidos en la hidrólisis son degradados por diversos microorganismos facultativos y anaerobios. El ácido orgánico más importante que se produce es el acético debido a que es un sustrato utilizado para los microorganismos metanogénicos (Nayono, 2009).

Respecto a la etapa acetogénica, se lleva a cabo una transformación de los compuestos intermedios: los ácidos grasos volátiles de bajo peso molecular se convierten en acetato, hidrógeno gas y dióxido de carbono, este proceso solamente es favorecido termodinámicamente si la presión parcial del hidrógeno se mantiene

baja. (Gerardi, 2003; Nayono, 2009). Las bacterias acetogénicas descomponen los ácidos propiónico, butírico y valérico. También es importante mencionar al grupo de bacterias “homoacetogénicas” (que se incluyen dentro del grupo de las acetogénicas), el cual es capaz de producir ácido acético a partir de hidrógeno (H₂) y dióxido de carbono (CO₂) (Elías, 2012).

Finalmente en la etapa metanogénica se distinguen dos tipos principales de microorganismos: los que degradan el ácido acético (metanogénicas acetoclásticas) y los que consumen hidrógeno (metanogénicas hidrogenófilas). No obstante, la principal vía de formación de metano es a través de la degradación del ácido acético, la cual genera 50% del metano producido. A pesar de ser la vía principal, sólo microorganismos de los géneros *Methanosarcina* y *Methanothrix* son capaces de producir metano a partir de ácido acético. Otros géneros a los que pertenecen los microorganismos metanogénicos, en este caso hidrogenófilos, son *Methanobacterium*, *Methanococos*, *Methanobrevibacter* o *Methanogenium*, entre otros (Nayono, 2009; Stronach, 1986; Elías, 2012).

En la tabla 4.1 se indican los tipos de microorganismos que están presentes en cada etapa de la digestión.

Es importante remarcar que en las fases de hidrólisis y acidogéneses, los microorganismos involucrados suelen ser facultativos y anaerobios, además de que para la fase de metanogénesis los microorganismos tienen tasas máximas de crecimiento 5 veces menores a las acidogénicas. Esto significa que si los microorganismos metanogénicos tienen algún problema para reproducirse y consumir los ácidos, estos se acumularán, disminuyendo el pH y así empeorando las condiciones para los microorganismos responsables de la producción de metano (Castells, 2012).

4.3 Inhibición de la digestión anaerobia

La reducción en la actividad bacteriana (principalmente la metanogénica) es la causa principal de la inhibición del proceso, esto es debido a la presencia de una amplia variedad de sustancias a determinadas condiciones, tales como pH, temperatura, concentración, así como la presencia que puede presentar sinergias o antagonismos con aquellas inhibidoras (Mata-Alvarez, 2003).

Otra causa frecuente es la fluctuación en el influente, provocando una perturbación en el digestor, fluctuaciones de menor magnitud son amortiguadas por el propio sistema (Bermúdez, 1988).

Tabla 4.1 Tipos de microorganismos involucrados en cada etapa de la digestión del material polimérico (Adaptado de Stronach *et al.*, 1986).

Proceso de degradación	Grupo de bacterias	Tipo de conversión	Tipo de bacterias
Hidrólisis y Fermentación	Bacterias hidrolíticas acidogénicas	Proteínas a péptidos y aminoácidos solubles	<i>Clostridium, Proteus, Peptococcus, Bacteriodes, Bacillus, Vibrio</i>
		Carbohidratos a azúcares solubles	<i>Clostridium, Acetovibrio, Staphylococcus, Bacteriodes</i>
		Lípidos a ácidos grasos de cadena larga o alcoholes y glicerol	<i>Clostridium, Micrococcus, Staphylococcus</i>
		Aminoácidos a ácidos grasos, acetato y NH ₃	<i>Lactobacillus, Escherichia, Staphylococcus, Bacillus, Pseudomonas, Desulfovibrio, Selenomonas, Sarcina, Veillonella, Streptococcus, Desulfobacter, Desulforomonas</i>
		Azúcares a productos intermedios de la fermentación	<i>Clostridium, Eubacterium, Streptococcus</i>
Acetogénesis (β-oxidación)	Bacterias acetogénicas	Ácidos grasos de cadena larga o alcoholes a hidrógeno y acetato	<i>Clostridium, Syntrophomonas</i>
		Ácidos grasos volátiles y alcoholes a acetato e hidrógeno	<i>Syntrophomonas wolfei, Syntrophomonas wolinii</i>
Metanogénesis	Reductores de dióxido de carbono metanógenos	Hidrógeno y dióxido de carbono a metano	<i>Methanobacterium, Methanobrevibacterium, Methanoplanus, Methanospirillum</i>
	Acetoclásticos metanógenos	Acetato a metano y dióxido de carbono	<i>Methanosaeta, Methanosarcina</i>

La transformación de ácidos grasos volátiles a acetato e hidrógeno es una etapa limitante del proceso. La acumulación de los ácidos grasos (acidificación) es una causa frecuente del fracaso de este tipo de sistemas. No obstante, se ha demostrado que la acidificación es una consecuencia y no una causa del descenso de la actividad metanogénica. Dado lo anterior, la neutralización del valor de pH es una solución a corto plazo, la reducción e incluso la suspensión de la alimentación de materia orgánica es la única medida correcta a tomar (Bermúdez, 1988).

Durante la digestión anaerobia, el nitrógeno orgánico se hidroliza a nitrógeno amoniacal, nutriente esencial para el crecimiento microbiano. Sin embargo, cuando el nitrógeno amoniacal está en concentraciones más altas que las requeridas para el crecimiento, se presenta como un inhibidor de la metanogénesis, siendo el amonio, especie no disociada, el mayor inhibidor, el cual aumenta el valor de pH (Martí, 2006).

Una alta concentración de sulfatos en el sustrato puede inhibir la etapa de metanogénesis, esto es debido a que la presencia de sulfatos provoca que las bacterias metanogénicas compitan con las sulfato-reductoras por el acetato e hidrógeno contenidos, mostrando ventajas termodinámicas y cinéticas las segundas mencionadas (Martí, 2006).

Cabe recalcar que la presencia de cationes alcalinos y alcalinotérreos también es un factor inhibidor. El sodio, potasio, calcio y magnesio tienen efecto tóxico (en orden creciente, como se enlista). Los iones de metales pesados, tales como Zinc, Cobre (II), Cadmio y Magnesio también tienen un efecto negativo en la digestión (Bermúdez, 1988).

4.4 Procesos comerciales para la producción de biogás vía digestión anaerobia

Alrededor del mundo se cuenta ya con tecnologías variadas de digestión anaerobia para la producción de biogás. A continuación se enlistan algunas de las más importantes:

- ❖ *Thermophilic Digestion with Digestmix® de Colsen* (Países Bajos): Se trata de una digestión termofílica, en la que el proceso cuenta con un sistema de mezclado y calentamiento que proporciona una gran estabilidad a la eficiencia del digestor. El digestato se separa en fracciones sólida y líquida; en esta última se puede hacer una purificación según se requiera con la reducción de nitrógeno, fósforo y DQO. Con respecto al gas producido, se opta por desulfurizar y se comercializa para la producción de calor, la coproducción de energía o elevar su calidad similar a la del gas natural (Colsen, 2013).

- ❖ *The Cambi® Thermal Hydrolysis Process (THP)* (Noruega). En este proceso la materia orgánica se hidroliza en un rango de temperaturas entre 138-170 °C, esto propicia que la materia se disuelva fácilmente y se destruyan todos los agentes patógenos existentes para la alimentación al digestor. La diferencia que guarda respecto a la digestión anaerobia convencional es la destrucción de los patógenos que minimiza los olores de los productos obtenidos (Cambi, 2013).
- ❖ *Kompogas* (Suiza). Es un proceso de fermentación seca (70 a 80 % de humedad) que opera en un rango termofílico; dada la naturaleza del proceso, se tiene un alto contenido de sólidos totales (ST). Se opera a una temperatura de 55°C (condiciones termofílicas). El reactor es un cilindro horizontal tipo flujo pistón, está equipado con un agitador hidráulico, el cual garantiza que los residuos que tienden a flotar se mantengan el tiempo suficiente para ser digeridos (Kompogas, 2010).
- ❖ *BTA* (Alemania). Actualmente más de 40 plantas alrededor del mundo operan con este proceso (Blischke, 2004). Es un sistema de varias etapas, de bajo contenido en sólidos (10 % de ST). Inicialmente los residuos son sometidos a tratamientos por medios mecánicos, térmicos y químicos; el proceso separa los sólidos biológicos disueltos y los no disueltos. Los sólidos no disueltos se someten a una hidrólisis anaerobia y los disueltos se envían directamente a metanización. El BTA cuenta con un sistema de pretratamiento hidromecánico con el que se logra la remoción de impurezas (BTA, 2013).
- ❖ *Waasa* (Finlandia). El proceso opera bajo condiciones húmedas y la temperatura de operación puede ser mesofílica o termofílica. Su diseño es un digestor vertical que está separado en el interior para una digestión previa. Se utiliza para digerir desechos con un contenido del 10-15 % de sólidos totales (ST). Una de las características de este proceso es su reactor principal, el cual está dividido en varias zonas con una configuración sencilla. La mezcla en el reactor es de agitación neumática, donde el biogás producido se bombea a través de tuberías en la base del reactor. Una pequeña parte del residuo digerido se mezcla con los residuos recién alimentados para acelerar el proceso de inoculación (Williams et al., 2003).

5. PRETRATAMIENTOS DE LA FRACCIÓN ORGÁNICA DE LOS RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS

La meta de cualquier pretratamiento es alterar o remover impedimentos estructurales y composicionales para la hidrólisis y poder aumentarla. La investigación experimental de cambios físicos y químicos que ocurren en el proceso es requerida para el desarrollo de mecanismos efectivos que pueden ser utilizados en el diseño de procesos. Un pretratamiento efectivo se caracteriza por diferentes criterios, evitar la reducción de tamaño de partícula, minimizar la demanda energética y reducir costos. Así como los resultados de dicho proceso deben estar balanceados con los costos de operación, costo de capital y de biomasa (Mosier, 2005).

5.1 Pretratamientos físicos

El tamaño de las partículas tiene una gran influencia en el rendimiento de los digestores. Reducir el tamaño de las partículas aumenta el área superficial y aumenta la degradación, esto resulta en un aceleramiento de la digestión anaerobia (Mata-Alvarez, 2003). La accesibilidad de los microorganismos a la biomasa se ve incrementada debido a la reducción de tamaño de partícula, esto se debe que hay una ruptura de grandes estructuras a cadenas más cortas. También se logra registrar un incremento en la solubilidad del residuo, el cual mejora en gran manera la eficiencia del proceso (Hwang *et al.*, 1997).

Los tratamientos térmicos ayudan a la descomposición de los componentes. En este proceso la celulosa, hemicelulosa y lignina se transforman en glucosa, celobiosa y pentosa, los cuales son materia de fácil degradación (Cagnon et al., 2009). No obstante, las temperaturas superiores a 170-190°C inhiben la biodegradabilidad. Esto debido a la formación de melanoidinas a partir de aminoácidos y carbohidratos (reacción de Maillard), los compuestos formados son prácticamente imposibles de degradar (Carrère et al., 2010)

5.2 Pretratamientos químicos

El pretratamiento químico consiste en la adición de compuestos ácidos o básicos al sustrato con el fin de solubilizar la materia orgánica particulada. En este caso, existen diversos métodos utilizados: pretratamiento alcalino, pretratamiento ácido y la oxidación.

El pretratamiento alcalino es la aplicación de soluciones de NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o amoníaco para remover la lignina y parte de la hemicelulosa, aumentando eficientemente la accesibilidad de las enzimas a la celulosa (Kassim et al., 1986). El pretratamiento puede hacerse a bajas temperaturas pero en un tiempo relativamente largo (24 horas) y una alta concentración de la base (Xu et al., 2007). Se ha comprobado que el pretratamiento con NaOH es más efectivo para la conversión enzimática de la celulosa, esto comparado con el pretratamiento con ácido sulfúrico (Vaccarino et al., 1987; Silverstein et al., 2007; Zhao et al., 2008). Comparado con métodos ácidos u oxidantes, el proceso alcalino parece ser el más efectivo para romper los enlaces de ésteres entre la lignina, hemicelulosa y celulosa, así como la prevención de la fragmentación de los polímeros de la hemicelulosa (Gaspar et al., 2007). Respecto a la FORSU, López y Espinosa (2008) realizaron un pretratamiento alcalino con $\text{Ca}(\text{OH})_2$, el cual utilizó una concentración de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de 70 meq/L, lo cual aumentó el valor de DQO disuelta en 41%, aumentando así la producción de biogás en un 172%, lo cual infiere que este pretratamiento mejora el proceso de DA a través de la solubilización orgánica, aumento de área superficial disponible para la acción enzimática y el corte de fibras (López y Espinosa, 2008).

El tratamiento de materia lignocelulósica con ácido a altas temperaturas puede mejorar la hidrólisis enzimática. El ácido sulfúrico es el más empleado en este caso, mientras que el ácido clorhídrico y nítrico también son utilizados en menor proporción (Taherzadeh et al., 2007). Este tratamiento también puede ser utilizado a baja concentración de ácido y altas temperaturas (pretratamiento de ácido diluido) o a bajas temperaturas y alta concentración de ácidos (pretratamiento ácido concentrado). La temperatura baja del método de ácido concentrado (40 °C) es claramente más conveniente que la otra alternativa. No obstante, una concentración alta de ácido (30-70 %) puede volver al proceso extremadamente corrosivo y

peligroso. Es por esto que dicho proceso requiere materiales no metálicos especializados o costosas aleaciones. Además de que la recuperación del ácido, proceso necesario por razones económicas, es un proceso energéticamente demandante. A esto se le añade que el proceso de neutralización produce grandes cantidades de material incrustante, lo cual requiere una alta inversión para el mantenimiento de equipos, es por esto que el interés comercial en esta alternativa es reducido (Wyman, 1996; Sun, 2004; Jones, 1984).

El método de ácido diluido puede combinarse con otros tratamientos químicos. Azzam (1987) estudió bagazo pre-tratado en una solución de $ZnCl_2$ y 0.5 % de ácido hidrocórico, calentando a 145 °C por 10 minutos, posteriormente enfriado y precipitado con acetona. La biomasa resultante era altamente hidrolizable (aproximadamente un 93 %).

El mayor inconveniente de algunos pretratamientos, particularmente a bajos valores de pH es la formación de diferentes tipos de inhibidores como ácidos carboxílicos, furanos y compuestos fenólicos (Taherzadeh *et al.*, 2007 (2); Taherzadeh, 1999). Estos compuestos no afectan la hidrólisis enzimática, pero usualmente inhiben el crecimiento microbiano y la fermentación, lo cual resulta en una menor cantidad de producción de etanol y biogás (Taherzadeh *et al.*, 2007). Dado todo lo anterior, los métodos con bajos valores de pH deben ser seleccionados apropiadamente para evitar o al menos reducir la formación de inhibidores.

La oxidación húmeda ha sido aplicada como pretratamiento para la producción de etanol y biogás. En este proceso la materia es tratada con agua y aire u oxígeno a temperaturas arriba de 120°C por un periodo de 30 minutos (Palonen *et al.*, 2004; Garrote *et al.*, 1999). La temperatura, seguido por el tiempo de la reacción y la presión de oxígeno son los parámetros más importantes para la oxidación húmeda. El proceso es exotérmico, por lo cual se puede soportar a sí mismo con respecto al calentamiento posterior (Schmidt *et al.*, 1998). Este proceso es efectivo para la separación de la fracción celulósica de la lignina y hemicelulosa (Chum *et al.*, 1985; Saha, 2005). Como resultado de este proceso se tiene que la hemicelulosa es transformada en monómeros de azúcares y la celulosa es degradada, lo cual la vuelve altamente susceptible a la hidrólisis enzimática (Schultz *et al.*, 1984).

5.3 Pretratamientos biológicos

En este tipo de pretratamiento se utilizan enzimas y hongos, o la combinación de ambos. Generalmente se efectúa después de otro tratamiento mecánico, pues se necesita una etapa previa que garantice el ataque enzimático (Nowak *et al.*, 1999).

Los microorganismos que se utilizan degradan la lignina y hemicelulosa; sin embargo, la celulosa se degrada muy poco debido a que tiene más resistencia al

ataque biológico. Los hongos que se han utilizado para este propósito son diversos pero el que ha demostrado tener mayor efectividad es el hongo degradador blanco en cuanto al pretratamiento de lignocelulosas. (Taherzadeh *et al.*, 2008; Sun Y. *et al.*, 2002)

6. METODOLOGÍA

En este trabajo se propone la extracción de diferentes grupos de macromoléculas contenidas en la FORSU para estudiar el comportamiento de las fases obtenidas en la producción de biogás a través de la prueba de potencial bioquímico de metano (PBM). En las extracciones se pretende obtener carbohidratos, proteínas y grasas, volviendo más accesible dicha materia a la actividad microbiológica.

La extracción con agua como solvente para obtener un extracto con materia orgánica solubilizada ha demostrado tener efectos positivos en el rendimiento de la producción de biogás (Campuzano, 2013).

Se propone la determinación de producción de metano en muestras de diferentes extracciones realizadas a la FORSU con diferentes solventes, utilizando el sistema de prueba automático de potencial de metano (AMPTS; Automatic Methane Potential Test System, por sus siglas en inglés) de la compañía Bioprocess Control (Suecia). Todo esto con la finalidad de disminuir los tiempos de digestión anaerobia y aumentar la producción de metano en comparación con la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos (FORSU) sin tratamiento.

La metodología propuesta consta de varias etapas, las cuales se enlistan en la Figura 6.1:

La etapa 1 consiste en la reducción de tamaño de partícula y mezclado (homogenización) de la FORSU, así como su posterior caracterización.

La segunda etapa corresponde a las pruebas de extracción de los compuestos solubles de la FORSU mediante el uso de diferentes solventes (agua, solución 0.1 M de hidróxido de sodio y éter), así como la caracterización de los extractos y bagazos obtenidos.

La última etapa contempla el uso de las muestras ya mencionadas como sustratos en la prueba PBM, analizando su rendimiento para la producción de biogás.

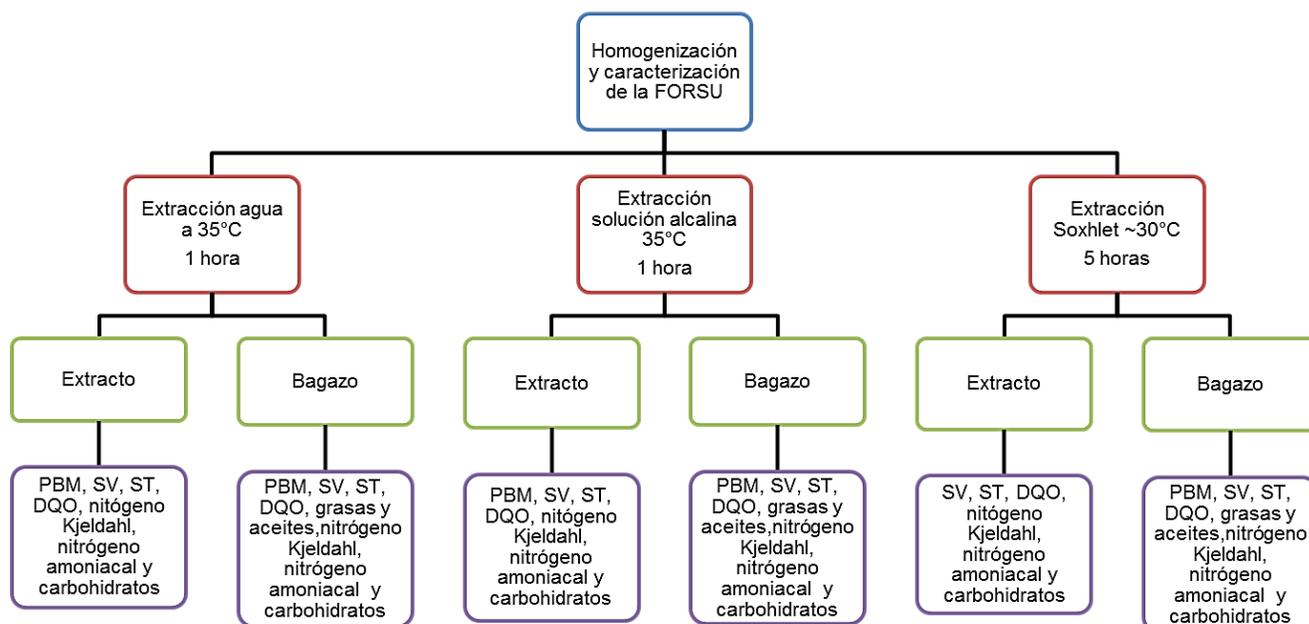


Figura 6.1 Diagrama de la metodología general

6.1 Homogenización y caracterización de la FORSU

La FORSU utilizada en este trabajo proviene de una estación de transferencia del Distrito Federal. Esta muestra fue colectada mediante el método de cuarteo indicado en la norma mexicana NMX-AA-015-1985 "Protección al ambiente - contaminación del suelo - residuos sólidos municipales - muestreo - método de cuarteo" (SECOFI, 1985), y se conserva en congelación a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ dentro de bolsas herméticas individuales con un peso aproximado de 1 kg cada una.

Después del muestreo los residuos fueron molidos utilizando molino de discos para reducir su tamaño y promover la homogeneidad de la muestra. El tamaño de las partículas tiene una gran influencia en el rendimiento de los digestores. Reducir el tamaño de las partículas aumenta el área superficial y aumenta la degradación, lo cual resulta en un aceleramiento de la digestión anaerobia (Mata-Alvarez, 2003).

Las determinaciones a realizar son: sólidos totales (ST), volátiles (SV) y fijos (SF), humedad, demanda química de oxígeno (DQO), grasas y aceites, nitrógeno Kjeldahl (NK) y carbohidratos. Los métodos usados se enlistan en la Tabla 6.1

Tabla 6.1. Técnicas analíticas empleadas

Determinación	Método estándar	Técnica de la determinación
Sólidos totales	APHA 2540-B	Gravimetría. Sólidos secados a una temperatura de 103 a 105 °C
Sólidos volátiles y fijos	APHA 2540-E	Gravimetría. Sólidos previamente secados a 103-105 °C e incinerados a 550 °C
Demanda química de oxígeno	APHA 5220-D	Fotometría. Digestión por reflujo cerrado a 150 °C con reactivos preparados a 600 nanómetros (nm)
Nitrógeno Kjeldahl	Titulación Wieninger	Digestión ácida con catalizador de selenio y posterior neutralización y titulación con H ₂ SO ₄ 0.2N
Grasas y aceites	Método Soxhlet modificado de APHA, AWWA, WPCF 5520-D	Gravimetría. Extracción con éter y posterior evaporación
Carbohidratos	Método colorimétrico de Dubois	Fotometría con fenol y ácido sulfúrico a 490 nm

6.2 Extracción con agua como solvente

En la lixiviación de la FORSU el agua arrastra material disuelto y suspendido, del cual sólo una parte del material disuelto está disponible para ser aprovechado por los microorganismos; la parte suspendida requiere de un tratamiento previo que rompa las grandes moléculas a compuestos solubles que la comunidad microbiana pueda aprovechar (Mata-Álvarez, 2003).

Para comenzar una extracción se pesa un kilogramo de FORSU previamente molida y se le adiciona agua destilada. Tomando en cuenta que la densidad del agua es 1 g/mL se puede afirmar que por cada litro de agua adicionada equivale a un kilo de ésta misma. Dado que la relación necesaria para el proceso es 1:2, la cantidad de agua destilada que se agrega es el de doble que de FORSU, en este caso, 1 kilo de FORSU con dos kilo de agua. Luego de agregar las muestras al contenedor se agita en una parrilla oscilatoria a 250 rpm durante una hora. El esquema general de las pruebas de lixiviación se muestra en la Figura 6.2. Las condiciones de esta operación unitaria fueron determinadas en trabajos de tesis de titulación y de posgrado donde la relación FORSU-agua es 1:2, el tiempo de agitación de 1 hora y la temperatura de 35 °C (Campuzano, 2013; Carlos, 2013; Arzate, 2011).

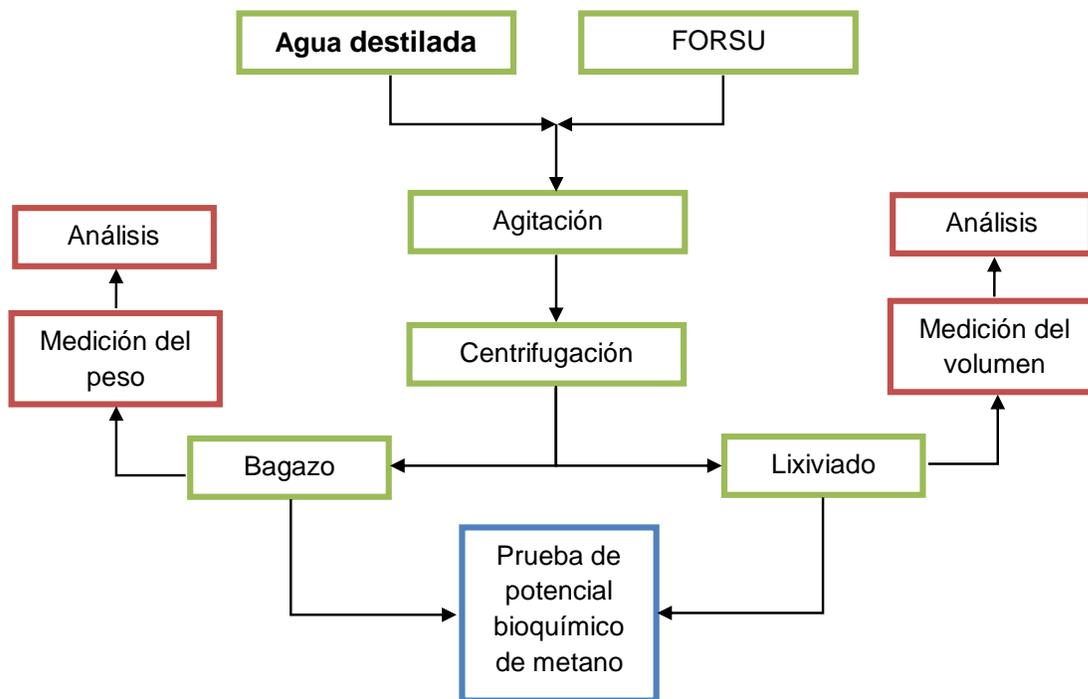


Figura 6.2 Extracción de FORSU con agua como solvente

Después de la extracción, se mide el volumen del extracto, así como el peso del bagazo con el objetivo de utilizar dichos datos en el análisis de resultados y poder referir los datos obtenidos a una medida en común.

El bagazo y extracto obtenidos se caracterizan por los siguientes parámetros: sólidos totales (SF), sólidos volátiles (SV), demanda química de oxígeno (DQO), grasas y aceites, nitrógeno Kjeldahl (NK) y carbohidratos (HC).

6.3 Extracción de proteínas

La extracción de proteínas de la FORSU se lleva a cabo por el método de Batisa (1999), en el cual se requiere una reducción de tamaño de partícula (realizado previamente a la muestra) y hace la extracción con una relación 1:2 (peso/volumen) durante una hora a temperatura de 35°C para obtener los mejores rendimientos. La solución a utilizar es NaOH 0.1 M (valor de pH 13). Finalmente la muestra se centrifuga a 5000 rpm por 15 minutos, obteniendo un sobrenadante. La Figura 6.3 muestra el proceso general de la lixiviación con solución alcalina.

Al igual que la extracción acuosa, es necesario medir el volumen y peso del lavado y bagazo, respectivamente.

El bagazo y extracto obtenidos se caracterizan por los siguientes parámetros: sólidos totales (SF), sólidos volátiles (SV), demanda química de oxígeno (DQO), grasas y aceites, nitrógeno Kjeldahl (NK) y carbohidratos (HC).

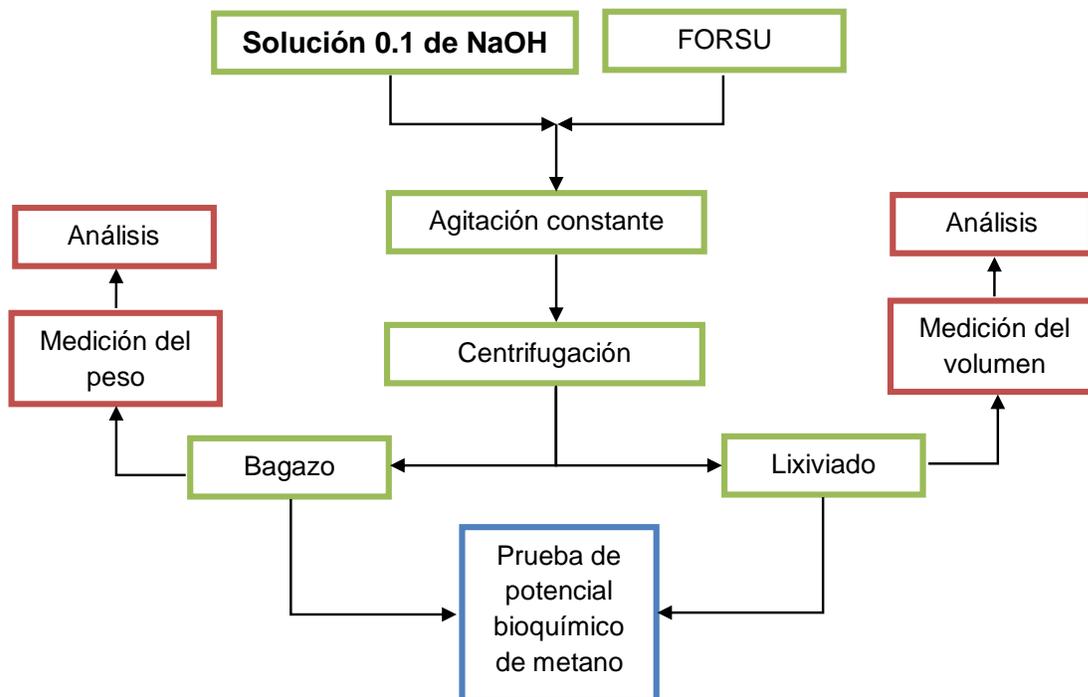


Figura 6.3 Lixiviación de FORSU con solución alcalina como solvente

Para determinar la cantidad de proteínas contenidas en la muestra se cuantifica el nitrógeno total por el método Kjeldahl y se le resta el nitrógeno amoniacal cuantificado para obtener el nitrógeno orgánico. El cálculo para obtener la cantidad de proteínas se efectúa multiplicando el factor de 6.25 al nitrógeno orgánico, el cual proviene de la consideración de que la mayoría de las proteínas tienen una cantidad aproximada de 16% de nitrógeno (Nielsen, 2003; Iturbe, 2010).

6.4 Extracción de grasas y aceites

Para la extracción de lípidos se utiliza el método Soxhlet, el cual es una extracción semi-continua con un disolvente orgánico (en este caso éter). En este método el disolvente se calienta, se volatiliza y condensa goteando sobre la muestra, la cual queda sumergida en el disolvente (Figura 6.4), el cual es sifoneado al matraz de calentamiento para empezar nuevamente el proceso. El contenido de grasa se cuantifica por diferencia de peso entre el matraz conteniendo el extracto lipídico y el matraz a peso constante (Nielsen, 2003).

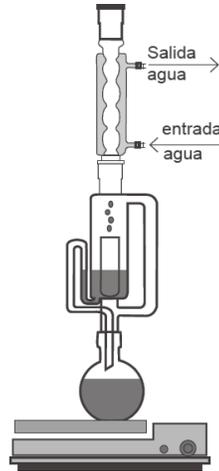


Figura 6.4 Sistema de extracción Soxhlet

En la Figura 6.5 se muestra el proceso general de esta extracción. Es importante remarcar que dado a la poca cantidad de extracto obtenido, no se puede realizar la caracterización del mismo. El bagazo obtenido se caracteriza por los siguientes parámetros: sólidos totales (SF), sólidos volátiles (SV), demanda química de oxígeno (DQO), grasas y aceites, nitrógeno Kjeldahl (NK) y carbohidratos (HC).

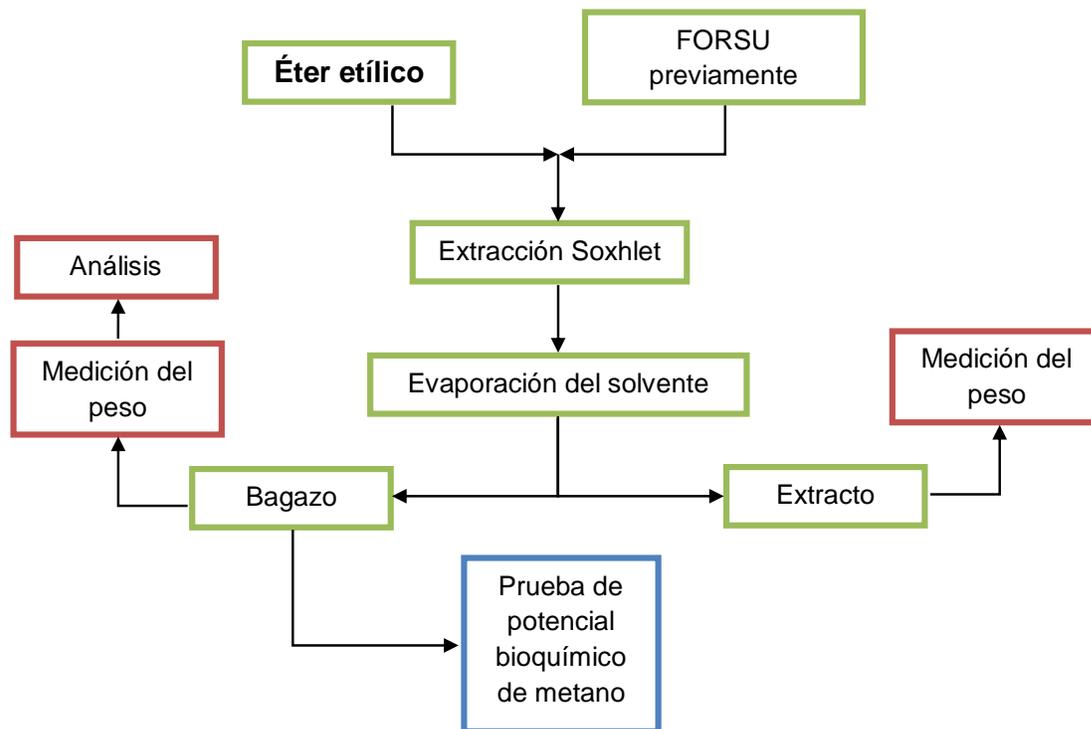


Figura 6.5 Proceso de extracción de grasas y aceites (Soxhlet) de FORSU con éter como solvente

6.5 Potencial bioquímico de metano

El potencial bioquímico de metano (PBM) es un procedimiento que se ha desarrollado para determinar la degradabilidad anaerobia y la tasa de producción de metano de un determinado sustrato bajo diferentes condiciones operacionales, así como la cinética del proceso (Esposito *et al.*, 2012; Owen, 1979). El principio general de la técnica es la incubación de un sustrato como fuente de carbono con una variedad de microorganismos anaerobios en un medio adecuado (agua y minerales) a pH neutro y a una temperatura específica (Raposo *et al.*, 2011). Es una prueba relativamente simple, confiable, económica y reproducible que es usada como herramienta para la optimización técnica-económica de las plantas de biometanización y para la calibración y validación de modelos matemáticos (Esposito *et al.*, 2012).

Las muestras obtenidas en las pruebas de extracción, los bagazos y la FORSU se analizan en el equipo de potencial bioquímico de metano AMPTS (*Automatic Methane Potential Test System*, por sus siglas en inglés) de la compañía sueca Bioprocess Control (Figura 6.4). La medición del volumen de biogás y los datos generados son registrados de manera automática mediante un contador de gas, una tarjeta de datos y un software.



Figura 6.6. Equipo AMPTS

Cada frasco de reacción consta de un volumen total de 500 mL y volumen útil de 400 mL. En cada frasco de prueba de potencial de metano se requieren 8 g de lodos como SSV (concentración en los frascos de reacción de 20 gSSV/L) y 2 g de sustrato como SV (concentración en el frasco de reacción de 5 gSV/L). Se establece una relación de 0.25 gSV de sustrato/g SSV del inóculo en cada frasco (Raposo, 2011).

Se utilizan 14 frascos de reacción: en 2 de ellos hay testigos (sin sustrato), en otros 2 se tienen controles (FORSU sin tratamiento previo), se colocan en otros 4 muestras del bagazo y extracto resultantes de las pruebas de lixiviación con agua como solvente. El bagazo y lixiviado de la extracción con solución alcalina se agrega a los siguientes 4 frascos, en otro par se añade bagazo resultante de la extracción de lípidos

A los frascos de reacción se les adiciona 140 mL de lodos anaerobios, 1mL de solución de micronutrientes y el resto de solución búfer de fosfatos (K_2HPO_4/KH_2PO_4). Después se burbujea nitrógeno para desplazar el oxígeno y así obtener una atmósfera anaerobia. La reacción se lleva a cabo a 35 °C por un periodo de 21 días. Se realizan análisis de las muestras con intervalos de 24 horas por cromatografía de gases con el cromatógrafo de gases modelo SRI-8610, hasta lograr que la tendencia sea similar durante 2 o 3 días consecutivos.

7. RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de las diferentes fases experimentales de este trabajo, así como su interpretación. Se comienza con los resultados obtenidos de la caracterización de la FORSU. Posteriormente el análisis de los resultados obtenidos en las 3 extracciones efectuadas, y el análisis de la caracterización de las diferentes muestras obtenidas en los procesos de separación y determinación de los nutrientes que contiene cada muestra. Finalmente se muestra el análisis y la relación de los rendimientos obtenidos en la producción de biogás con los grupos de moléculas que contiene cada sustrato utilizado.

7.1 Homogenización y caracterización de la FORSU

La caracterización de la FORSU es crucial para el análisis posterior de dicha muestra como sustrato y materia prima para las extracciones posteriores. En la tabla 7.1 Se muestran los resultados relacionados con la caracterización de la muestra homogeneizada. Las determinaciones de carbohidratos, nitrógeno Kjeldahl, nitrógeno amoniacal y demanda química de oxígeno se efectuaron en una suspensión en agua 1:3 residuos-agua.

La FORSU presenta un valor de humedad del 74 %, es decir, por cada kilogramo de FORSU 740 gramos serán agua y el resto es material seco.

Tabla 7.1 Caracterización de la FORSU (con base en un kg de FORSU). Las determinaciones poseen error estándar de 5 %.

Unidades	mg/kg
Humedad	741,230
ST	258,770
SV	202,145
SF	56,625
DQO	315,819
N-Kjedahl	6,992
N-amoniacal	811
Carbohidratos	154,071
Grasas y aceites	19,632

El material sólido, representado por los sólidos totales, contiene 60 % de hidratos de carbono; en el caso de proteínas, utilizando el múltiplo de 6.25 (Nielsen, 2003; Irturbe, 2010), se calcula 15 % de proteínas; para el caso de grasas y aceites se reporta un 2 % de la muestra total.

La caracterización de nitrógeno demuestra que 89 % del nitrógeno total es orgánico.

De acuerdo con la demanda química de oxígeno (DQO), 315 g de cada kilogramo de FORSU es potencialmente degradable.

7.2 Extracción con agua como solvente

En la extracción acuosa se obtuvo un volumen de 1.71 L de lixiviado por kilogramo de FORSU, así como 1.1 kg de bagazo. Tomando en cuenta que inicialmente se utilizan 2 L de agua y 1 kg de FORSU, los datos anteriores muestran que el bagazo resultante adquiere más humedad de la que tenía la muestra inicialmente. Para poder evidenciar esto se efectuó la correspondiente caracterización; los resultados se muestran en la tabla 7.2.

Tabla 7.2 Características del bagazo y lixiviado de la extracción acuosa (con base en miligramos por kg de FORSU). Las determinaciones poseen error estándar de 5 %.

	Bagazo	Extracto
Humedad	783,742	-
ST	216,528	57,498
SV	170,708	49,889
SF	45,820	7,609
DQO	247,865	80,029
N-Kjedahl	4,891	1,307
N-amoniacal	487	198
Carbohidratos	109,253	53,317
Grasas y aceites	7,963	-

Con los resultados presentados se observa que sólo un 22% de los sólidos totales fue fácilmente solubilizado. La tendencia se muestra prácticamente igual en todos los parámetros, excepto el contenido de grasas y aceites, el cual solubilizó en un 60%, lo cual muestra que la extracción acuosa sí extrae una cantidad considerable de las grasas y aceites contenidos en la muestra. Debido a la cantidad requerida para poder determinar grasas y aceites de la fase líquida (2 litros) (APHA, 1992), no se pudo realizar dicha caracterización.

7.3 Extracción de proteínas

La extracción alcalina provee un volumen de 1.45 L de extracto por kilogramo de FORSU empleada, así como 1.45 kg de bagazo. Teniendo en consideración que inicialmente se utilizan 2 L de agua y 1 kg de FORSU, se puede notar que en este caso el bagazo se encuentra con una concentración menor que el resultante de la extracción acuosa, lo cual puede ser resultado de una ligera hidrólisis del material celulósico durante el proceso. Xu *et al.* (2007) efectuó la hidrólisis a temperatura ambiente y largos periodos de tiempo (24 horas) y obtuvo un aumento de 10 % en la hidrólisis respecto a materia sin tratamiento previo. Debido a lo anterior, así como a las condiciones del proceso efectuado, existe la probabilidad de que se haya logrado hidrolizar alguna proporción de la celulosa. Los datos obtenidos de la caracterización del extracto y bagazo se muestran en la tabla 7.3

Tabla 7.3 Características del bagazo y lixiviado de extracción alcalina (con base en miligramos por kg de FORSU). Las determinaciones poseen error estándar de 5 %.

	Bagazo	Extracto
Humedad	799,829	-
ST	200,171	58,094
SV	145,994	36,126
SF	54,176	21,967
DQO	249,298	94,747
N-Kjedahl	3,966	2,701
N-amoniaco	411	268
Carbohidratos	98,858	56,685
Grasas y aceites	5,819	-

Como se muestra en la tabla 7.3, la humedad del bagazo aumenta hasta 80 % (respecto al 74 % de la FORSU). Sin embargo, los sólidos totales del lixiviado alcalino no muestran un aumento significativo, respecto al lixiviado acuoso. Un dato destacable es la extracción de las grasas y aceites, la cual se realizó en 70 %, respecto a la cantidad contenida en la FORSU. La alta solubilización y arrastre de grasas y aceites en la extracción alcalina demuestra que se puede efectuar este tipo de proceso como una alternativa al que se efectúa con solventes orgánicos.

La extracción alcalina logró extraer hasta un 42 % de las proteínas de la FORSU, lo cual es considerablemente mayor al 16 % extraído con agua como solvente.

Con respecto a los carbohidratos, la extracción alcalina logró extraer 37 % de los carbohidratos de la FORSU, una cantidad mayor en 10 % respecto a la extracción acuosa. Esto puede deberse a que uno de los factores más importantes para la solubilidad de las proteínas es el pH, ya que las proteínas son más solubles a pH alcalino (Voet, 2006).

7.4 Extracción de grasas y aceites

En la extracción Soxhlet, 223 g de bagazo fueron obtenidos por kilogramo de FORSU, además de un extracto lipídico de 19.6 g por kilogramo de FORSU. Este método requiere un doble secado de la muestra (antes de poner en el cartucho de celulosa y al final de la extracción para eliminar solvente), lo cual puede presentar algunos inconvenientes que más adelante se discutirán. Dado que la extracción es un método estándar, se sabe que se logran extraer prácticamente todas las grasas y aceites contenidos en la muestra (Nielsen, 2003). Debido a la naturaleza y poca cantidad del extracto obtenido, no se pudo hacer la caracterización del mismo. Los resultados de las diferentes determinaciones se enlistan en la tabla 7.4

Tabla 7.4 Características del bagazo de la extracción Soxhlet (con base en miligramos por kg de FORSU). Las determinaciones poseen error estándar de 5 %.

	Bagazo
Humedad	0
ST	224,394
SV	174,598
SF	49,795
DQO	293,551
N-Kjedahl	6,368
N-amoniacal	534
Carbohidratos	136,137
Grasas y aceites	0

Se puede apreciar que el método sólo consiste en la extracción de grasas y aceites de la muestra y que los otros parámetros no fueron afectados. Las cantidades de sólidos (en todas sus formas), carbohidratos y proteínas contenidos en el bagazo sólo son 10 % menores respecto a la FORSU. Este ligero descenso se debe a que las temperaturas superiores (a partir de 40 °C) fomentan la formación de melanoidinas a partir de aminoácidos (compuestos formadores de proteínas) y carbohidratos esta es la llamada reacción de Maillard (Carrère *et al.*, 2010). Todo esto dando como resultado una reducción en un 25% de la demanda química de oxígeno respecto a la FORSU.

7.5 Comparación de extracciones

A continuación se enlistan las comparativas de los parámetros con los que se caracterizó la FORSU.

En el caso de los sólidos (en su forma total, volátil y fija) se nota un comportamiento similar en todos los sustratos, donde el 75-78 % de los sólidos contenidos es materia volátil (Figura 7.1). No obstante, en el lixiviado alcalino se obtiene un 62 % de materia volátil, esto puede deberse a la mayor extracción de materia sólida comparado a la extracción acuosa, o bien, a la naturaleza del solvente utilizado.

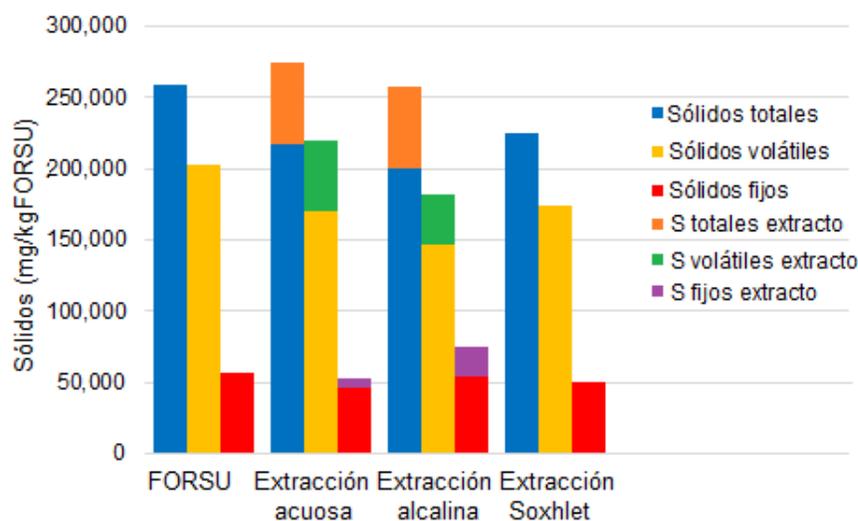


Figura 7.1 Arrastre de sólidos por kilogramo de FORSU bajo diferentes métodos de extracción.

En el caso de la DQO contenida en las diversas muestras (Figura 7.2), un 22-30 % de dicho parámetro fue obtenido en el extracto. El bagazo con menor DQO presente fue el resultante de la extracción Soxhlet, lo cual puede deberse a la formación de melanoidinas, compuestos no degradables (Carrère *et al.*, 2010).

Para calcular la cantidad de nitrógeno orgánico y cuantificar la proteína se hizo la determinación de nitrógeno Kjeldahl. En la figura 7.3 se muestra una comparativa de los diferentes sustratos obtenidos, la extracción alcalina tuvo un rendimiento 20 % mayor respecto a la extracción acuosa. Cabe destacar que la preparación del solvente no requiere gran cantidad de hidróxido de sodio (0.1 M), por lo cual puede utilizarse dicha solución como una alternativa a la extracción convencional con agua como solvente. Debido a que la extracción Soxhlet es exclusiva para obtener grasas y aceites, se obtiene prácticamente la misma cantidad de proteínas que la muestra obtenida: sólo un 10 % se pierde debido a la reacción de Maillard.

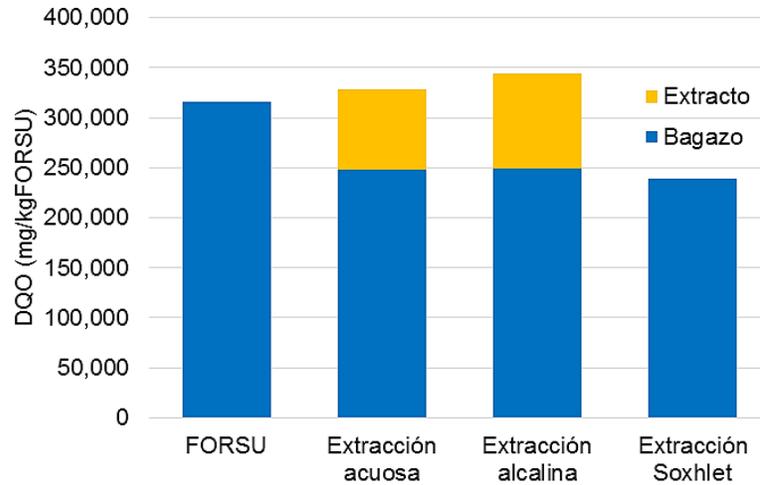
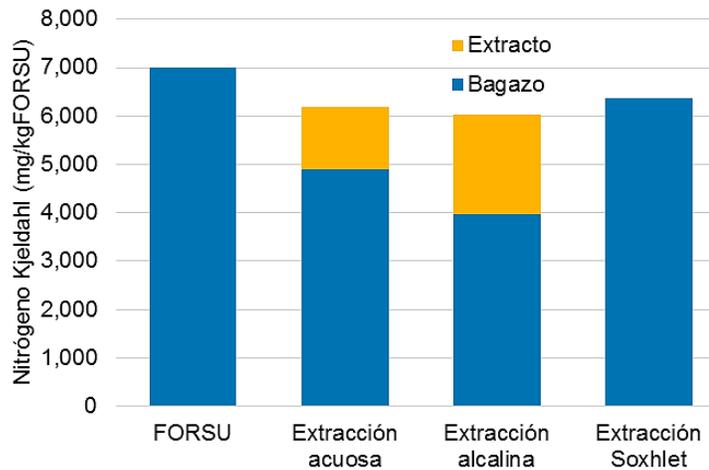


Figura 7.2 Arrastre de DQO por kilogramo de FORSU bajo diferentes métodos de extracción.

a)



b)

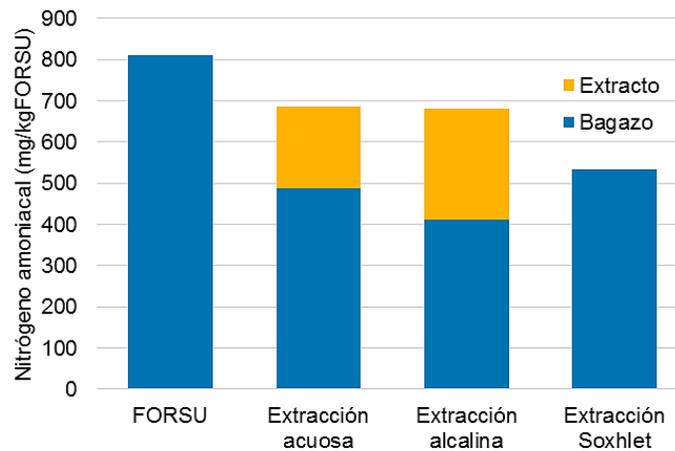


Figura 7.3 Arrastre de nitrógeno con base en kilogramo de FORSU bajo diferentes métodos de extracción a) Kjeldal b) amoniacal.

Finalmente, el análisis de arrastre de carbohidratos mostró que no existe gran variación en cuanto a la eficiencia de extracción (Figura 7.4); la extracción alcalina muestra un 10% más de arrastre con respecto a la acuosa. Esto es debido a que las proteínas son ligeramente más solubles a valores de pH alcalinos que a valores de pH neutros (Voet, 2006). El bagazo de Soxhlet tiene una pérdida de 12 % de los carbohidratos con respecto a la FORSU, la cual es una proporción similar a la pérdida de proteínas. Esto se debe a que los azúcares pequeños reaccionan con mayor velocidad con las proteínas a partir de los 100 °C (Herrera, 2003).

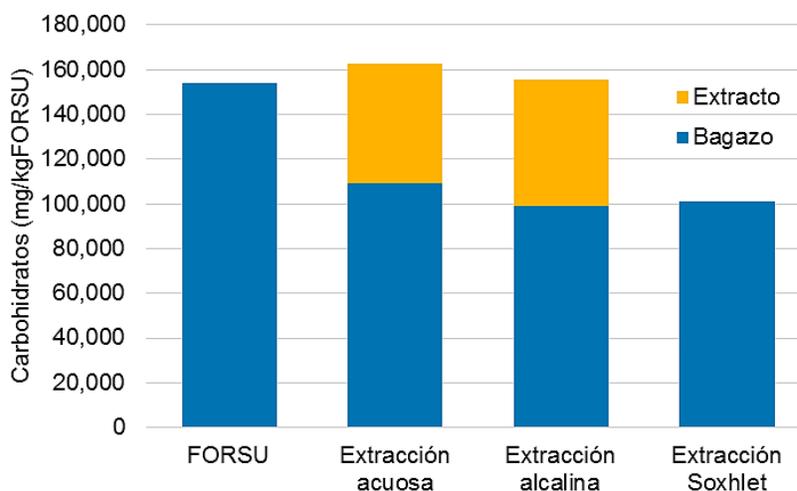


Figura 7.4 Arrastre de carbohidratos por kilogramo de FORSU

7.6 Potencial bioquímico de metano

Se realizaron pruebas de potencial bioquímico de metano para determinar el potencial de producción de biogás con el que cuentan los diferentes extractos y bagazos obtenidos de las extracciones, así como para conocer el efecto que éstas tienen en los bagazos sobre dicho potencial.

Cada sustrato se caracterizó para tener información de la cantidad de sólidos volátiles que contienen, esto con objeto de tener una referencia en común para el reporte de resultados. Los datos se encuentran en la figura 7.1.

La prueba de potencial de metano tuvo una duración de 21 días. En la figura 7.5 se muestran las curvas de volúmenes producidos de biogás de las muestras obtenidas de los diferentes procesos de extracción. El mayor volumen se produjo durante los primeros siete días (aproximadamente un 75-80 % se produce en este periodo). Esta etapa se relaciona con la presencia de sustratos solubles fácilmente biodegradables. A pesar de esto, durante los días posteriores aún hubo producción de biogás, lo cual puede estar relacionado con la degradación y solubilización de los sustratos más difíciles de hidrolizar.

Los reactores con sustratos de pruebas de lixiviación tuvieron un comportamiento similar, aunque la producción neta fue mayor en el lixiviado alcalino.

Puede notarse que los bagazos acuoso y alcalino tienen un comportamiento similar al de la FORSU en la producción de biogás (control del experimento). Sin embargo, la producción de la muestra de bagazo Soxhlet muestra una menor cantidad de biogás producido.

En la figura 7.5 se observan comportamientos similares entre los lixiviados y bagazos de extracciones acuosa y alcalina. En el caso de los extractos alcalinos, la producción de biogás fue ligeramente menor con 300 L y 651 L por kilogramo de sólidos volátiles de FORSU para el lixiviado y bagazo, respectivamente. Comparado a los 319L y 704 L por kilogramos de sólidos volátiles de FORSU, pueden notarse variaciones no mayores a 10% entre ambos sustratos. La producción de biogás obtenido por el bagazo Soxhlet es de 570 L por kilogramos de sólidos volátiles de FORSU, 40% menor a la producción de la FORSU (955 L/kgSV-FORSU), esto puede deberse a la producción de material poco degradable durante el proceso de extracción.

En el caso de la extracción acuosa, la producción fue de 319 L y 704 L por kgSV-FORSU. Estos valores poseen una variación no mayor a 10 % con respecto a la producción de los sustratos obtenidos de la extracción alcalina.

La producción de biogás obtenido por el bagazo Soxhlet es de 570 L por kgSV-FORSU, 40% menor a la producción de la FORSU (955 L/kgSV-FORSU), esto puede deberse a la formación de material poco degradable durante el proceso de extracción.

Las muestras de biogás tuvieron un seguimiento diario por cromatografía de gases para conocer el porcentaje (en mol) de metano y dióxido de carbono para así calcular la producción específica de metano. El análisis se hizo hasta el día 13, esto debido a que el porcentaje de metano mantuvo la misma tendencia los 3 días anteriores. El comportamiento de la concentración de metano se muestran en la figura 7.6.

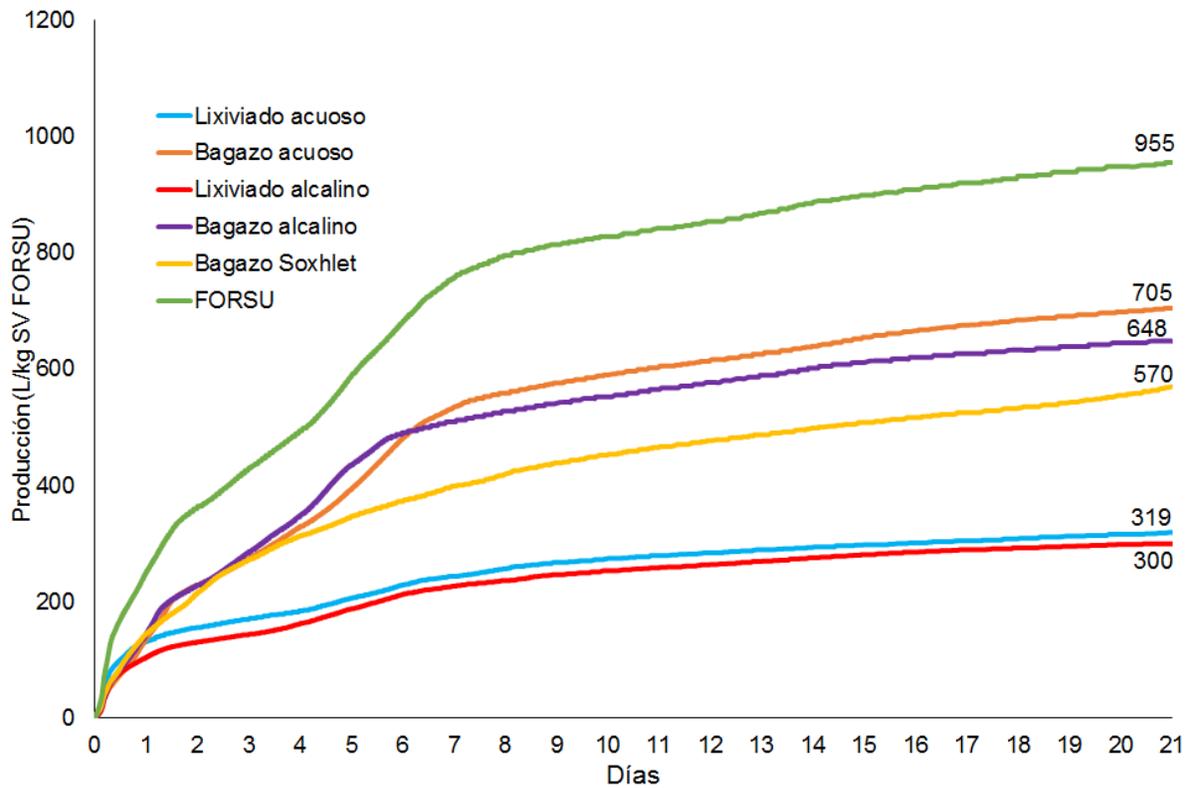


Figura 7.5. Producción normalizada de biogás (1 atm, 273.15 K) por kilogramo de sólidos volátiles de FORSU.

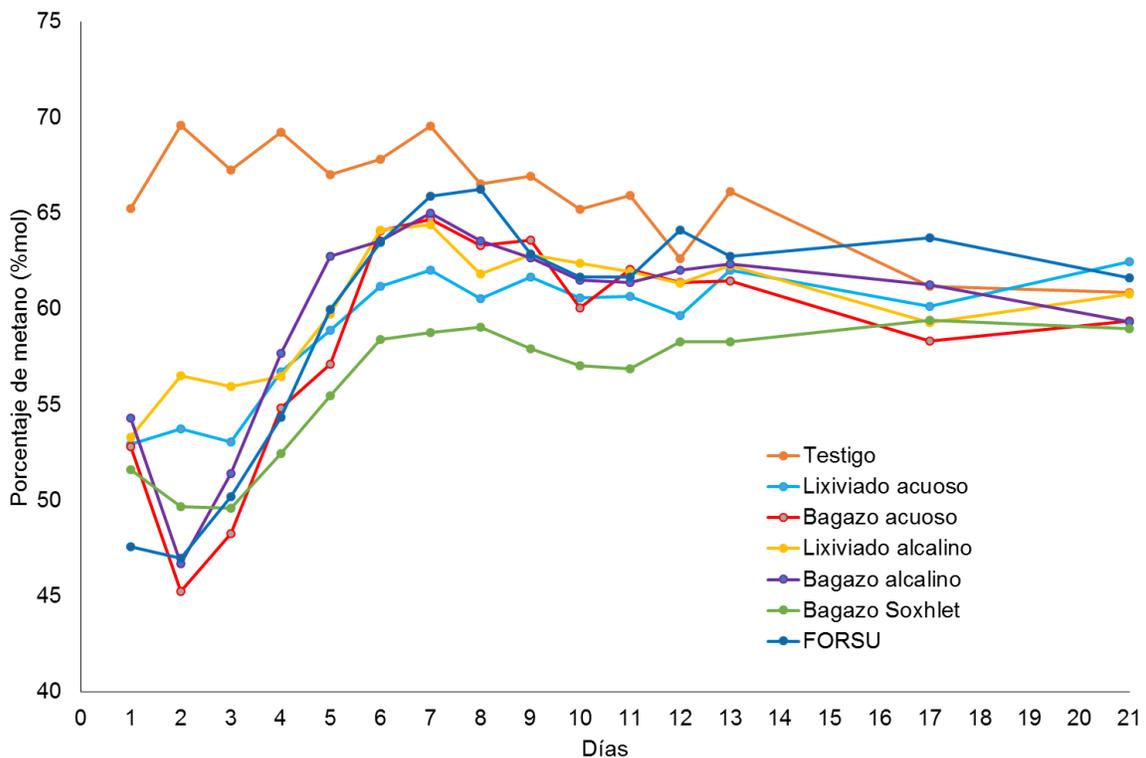


Figura 7.6. Porcentaje de metano en el biogás por día

En la figura 7.6 se puede constatar que el pico de concentración de metano va de 65 a 70 % dependiendo de la muestra, lo cual es una producción aceptable con base en trabajos experimentales anteriores, como el de Sandip *et al.* (2012) que con objeto de incrementar la producción de metano en dos reactores, uno trabajando con residuos sólidos urbanos mixtos y otro con residuos compostables, obtuvo un pico en la concentración de metano del 69.5 % a los 30 días de operación.

Con la determinación de la concentración de metano en cada reactor a lo largo de la prueba se puede determinar la producción específica de metano por kilogramo de FORSU, la cual se muestra en la figura 7.7. En esta imagen además se agrega el testigo, el cual muestra la producción endógena de los lodos anaerobios.

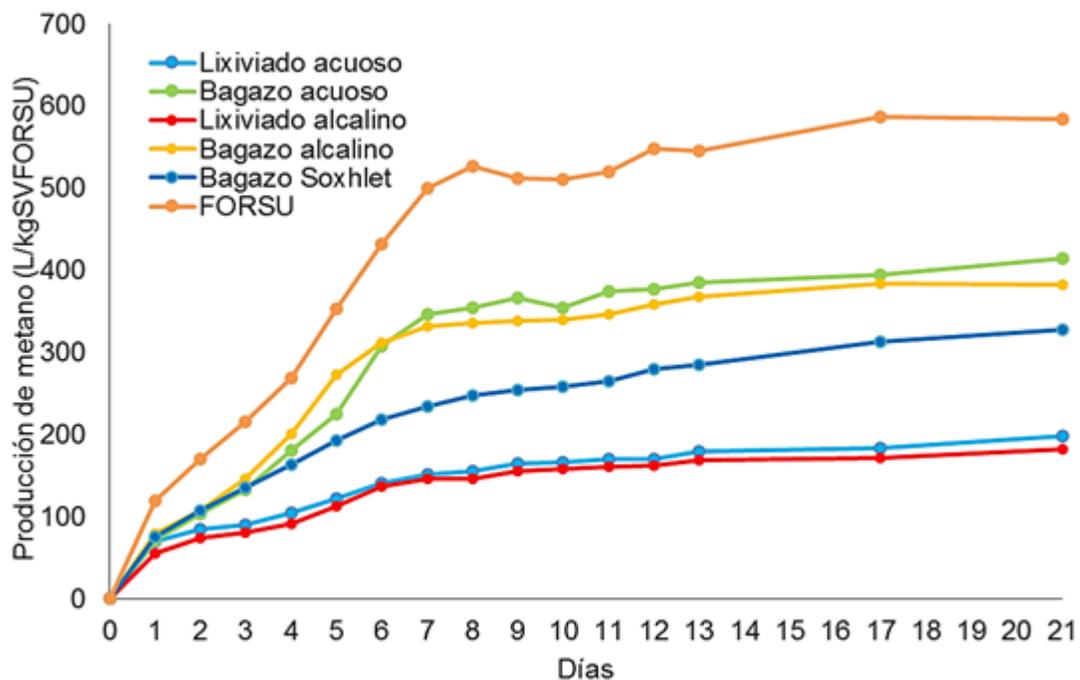


Figura 7.7. Producción de metano normalizada por kilogramo de FORSU

En la figura puede verse que todas las muestras, salvo las que tienen como sustrato bagazo (alcalino y acuoso) y la FORSU, comienzan a tener un comportamiento casi lineal a partir del sexto día. La razón por la que las excepciones citadas aún muestran pendiente más pronunciada es debido a la naturaleza de los mismos sustratos. Dado a que se trata de muestras sólidas, la digestión se efectúa de forma más lenta pero gradual.

La producción de metano en la FORSU a 21 días fue de 584 L/kgSV-FORSU. Comparando dicha cantidad, se puede observar que el lixiviado alcalino produjo 30 % y el acuoso 33 % de la FORSU, con 181 L y 197 L/kgSV-FORSU, respectivamente.

Respecto a los bagazos, el alcalino logra una producción de 382 L de metano por kilogramo de sólidos volátiles de FORSU, 65 % de la FORSU. El bagazo acuoso consigue un 70 % de producción respecto al control, con una cantidad de 414 L/kgSV-FORSU. Finalmente, el bagazo de Soxhlet produce 56 % de la producción respecto al control, con un total de 327 L/kgSV-FORSU. No obstante, esta diferencia de en la producción de biogás no quiere decir que el extracto lipídico produce el resto de metano, esto se debe a las degradaciones que se presentan en la muestra durante el secado para la extracción Soxhlet y la evaporación del solvente posterior.

8. CONCLUSIONES

Los residuos orgánicos obtenidos y homogenizados contienen 260 gSV/kgORSU, es decir, el 25 % de la FORSU es materia susceptible de ser biodegradable, lo cual se refuerza con el valor de DQO de 315 g/kgFORSU.

De acuerdo con los procedimientos de las extracciones, se puede concluir lo siguiente:

Por medio de la extracción acuosa es posible lixiviar 20 % de sólidos totales, volátiles y fijos de la FORSU. En el proceso de separación se obtiene 25 % de la DQO, 30% de proteínas, 60 % de grasas y aceites y 30 % de carbohidratos de la FORSU.

En el proceso de extracción con solución alcalina hay 20 % de materia sólida arrastrada, con un ligero aumento de materia fija contenida respecto al que se obtiene usando agua como solvente. El extracto contiene 10% de materia potencialmente degradable (DQO), 70 % de materia lipídica, 42 % de proteínas y 55 % de carbohidratos de la FORSU.

La extracción con solución alcalina como solvente solubiliza una mayor cantidad de materia orgánica potencialmente degradable.

La extracción Soxhlet presenta inconvenientes, las condiciones para poder obtener el extracto dañan de forma significativa al bagazo. Los secados del sustrato a 105°C

reducen en 10 % la cantidad de carbohidratos y proteínas contenidos en la FORSU. Otro problema presentado en dicho proceso de separación, es el poco extracto que se obtiene; las cantidades requeridas para hacer las determinaciones en el laboratorio requieren más material que el obtenido a partir de la muestra disponible.

De acuerdo con la prueba de potencial de metano, se puede concluir lo siguiente:

El comportamiento en las digestiones anaerobias para los extractos alcalinos y acuosos son similares. Aunque el extracto alcalino contenga una cantidad ligeramente superior de sustancias con respecto al extracto acuoso, no se puede afirmar que la producción de biogás varíe sustancialmente respecto a las muestras obtenidas por lixiviaciones con agua.

Los extractos líquidos (acuoso y alcalino) producen 30 % del metano que se obtiene en el control. Se logra un rendimiento de 20 L de biogás por kgSV-FORSU durante 7 días. Dicho rendimiento en el metano producido representa un tercio del rendimiento por día de la digestión del FORSU hasta el mismo día.

Los sustratos sólidos, con excepción del bagazo de Soxhlet, llevaron a cabo una digestión anaerobia de forma similar. No obstante, los bagazos tuvieron un 40 % menor de gas producido con respecto a los residuos orgánicos sin tratamiento previo. En cuanto a rendimiento, los bagazos acuosos y alcalinos tienen un rendimiento del 50-60 % respecto a la FORSU con un rendimiento estabilizado a partir del décimo día.

La fracción de metano producida por todos los sustratos utilizados varía entre 65 y 70% del biogás. Los mayores porcentajes se obtienen en la FORSU sin tratamiento previo y los extractos.

9. REFERENCIAS

- Ahmed J., Rahman M.S (2013) *Handbook of food process design*, Blackwell Publishing, Reino Unido. Pp. 287-296.
- American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Environment Federation (WEF) (2006) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Edición 22, Washington D.C.
- Artinaid (2013) Lixiviación <http://www.artinaid.com/2013/04/la-lixiviacion/> (Fecha de acceso 20 de noviembre de 2013).
- Arzate, S. (2011) Pretratamiento químico de la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos de la Ciudad de México para su posterior acidificación bioquímica. Tesis de licenciatura. Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, UNAM.
- Aurand, L.W., Woods, A.E., Wells, M.R. (1987) *Food Composition and Analysis. An AVI Book*, New York.
- Berg J.M., Stryer L., Tymoczko J.L, (2008) *Bioquímica*, 6a, Editorial Reverté, España, pp 1026
- Bermúdez J.J., Canovas M., Manjon A., Iborra J.L., Howell J.A. (1988), *La digestión anaerobia*, EDITUM, Universidad de Murcia, España, 75 pp.
- Bird B, Stewart W, (2007) *Transport Phenomena*, John Wiley & sons, Estados Unidos, pp 513-520
- Blichke, J. (2004) Combining anaerobic digestion with enclosed tunnel composting. *BioCycle*, 45 (4), 49.
- BTA (2013) BTA® Process <http://www.bta-international.de/en/der-bta-prozess/der-bta-prozess0.html> (Fecha de acceso: 30 de septiembre de 2013)

- Buffiere P., Loisel D., Bernet N., Delgenes J.P. (2006) Towards new indicators for the prediction of solid waste anaerobic digestion properties. *Water Science and Technology*. 53 (8), 233-241.
- Cambi (2013) Biogas from food waste. Cambi™ Recycling Energy En línea <http://www.cambi.no/photoalbum/view2/P3NpemU9b3JnJmlkPTM5MTczMSZ0eXBIPTE> (Fecha de acceso: 24 de septiembre de 2013)
- Campbell M. Pharrel S. (2004) *Bioquímica*, Cengage Learning Editores, 4a edición, México, D.F., pp 191-192
- Campuzano (2013) Lixiviación de residuos sólidos orgánicos urbanos como alternativa para reducir los tiempos de reacción durante la producción anaerobia de biogás. Tesis de doctorado (En proceso). Programa de maestría y doctorado en ingeniería, ingeniería ambiental-residuos sólidos, Instituto de Ingeniería UNAM.
- Carlos, S. (2013) Tratamiento térmico de la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos de la Ciudad de México para la producción de biogás. Tesis de maestría. Programa de maestría y doctorado en ingeniería, ingeniería ambiental-residuos sólidos, Instituto de Ingeniería UNAM.
- Carrère H., Dumas C., Battimelli A., Batstone D.J., Delgenés J.P., Steyer J.P., Ferrer I. (2010) Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 183 (1) 1-15.
- Chang, R., Goldsby K. (2013) *Química*, Mc Graw-Hill-Interamericana, 11a edición. México.
- Chum H.L., Douglas L.J., Feinberg D.A., Schroeder H.A. (1985), *Evaluation of pretreatments of biomass for enzymatic hydrolysis of cellulose*. Solar Energy Research Institute Library, Estados Unidos, 67 pp.
- Colsen® (2013) Thermophilic Digestion. En línea. <http://www.colsen.nl/csn-prod&serv/en/thermophilic-digestion-en-flyer.pdf> (Fecha de acceso: 24 de septiembre de 2013) Hulst, Países Bajos.
- Coulson J, Richardson J (2003) *Ingeniería química operaciones básicas*. Vol. 2. Editorial Reverté, España, pp 481-485.
- De Baere L. (2000) Anaerobic digestion of solid waste: state-of-the-art. *Water science and technology*. 41 (3), 283-290.
- Dey P, Harborne J. (1990) *Methods in plant biochemistry* vol. 2 Carbohydrates, Academic Press, Estados Unidos. pp 672.
- Dubois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J.K., Rebers, P.A. y Smith, F. (1956) Colorimetric method for determination of sugars and related substances, *Analytical Chemistry*, 28 (3) 350-356
- Elías X., Flotats X. Campos E., (2012) *Procesos biológicos. La digestión anaerobia y el compostaje: Tratamiento y valorización energética de residuos*, Ediciones Díaz de Santos. Madrid, España. Pp. 618-620
- Esposito G., Frunzo L., Liotta F., Panico A., Pirozzi F. (2012) Bio-methane potencial test to measure the biogas production from the digestion and co-digestion of complex organic substrates. *The Open Environmental Engineering Journal*. 5(2012), 1-8.
- Garrote G, Domínguez H, Parajo J.C. (1999) Hydrothermal processing of lignocellulosic materials, *Holz als Roh- und Werkstoff*, 57 (3), 191-202.

- Gaspar M., Kalman G., Reczey K. (2007) Corn fiber as a raw material for hemicellulose and ethanol production. *Process Biochemistry*, 42 (7), 1135-1139.
- Gerardi, M. (2003) *The Microbiology of Anaerobic Digesters. Waste water microbiology series*. John Wiley & Sons, Nueva York, Estados Unidos.
- Heasman, L., Van der Sloot, H.A., Quevauviller, Ph. (1997) *Harmonization of leaching/extraction tests*, Elsevier, Amsterdam, Países Bajos.
- Hartmann H., Ahring B.K. (2006) Strategies for the anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: an overview. *Water Science and Technology*. 53 (8), 7-22.
- Herrera C., Bolaños V., Lutz G., (2003) *Química de alimentos*, Editorial Universidad de Costa Rica, Costa Rica.
- INEGI (2002) Estadísticas del medio ambiente del distrito federal y zona metropolitana
http://www.inegi.org.mx/prod_serv/contenidos/espanol/bvinegi/productos/integracion/sociodemografico/medioambdf/2002/archivo9.pdf (Fecha de acceso: 17 de septiembre de 2013)
- INEGI (2009) Estadísticas a propósito del día mundial del medio ambiente
www.inegi.org.mx/inegi/contenidos/espanol/prensa/.../ambiente0.doc (Fecha de acceso: 15 de marzo de 2011)
- Iturbe, F., Sandoval, J. (2010). *Análisis de alimentos. Fundamentos y técnicas*. Facultad de Química/UNAM, México, 127 p.
- Jones J., Semrau K. (1984) Wood hydrolysis for ethanol production, previous experience and the economics of selected processes. *Biomass*, 5, 109-135.
- Kassim E.A, El-Shaded A.S. (1986) Enzymatic and chemical hydrolysis of certain cellulosic materials, *Agricultural Wastes*, 17 (3), 229-233
- KOMPOGAS (2010) Evergreen Energy, The Kompogas Process. En línea
<http://www.evergreenenergy.com.au/SiteMedia/w3svc198/.pdf>. (Consulta: septiembre 2011).
- Kyung-Yub W., Eung-Bai S., Hong-Bok C. (1997) A mechanical pretreatment of waste activated sludge for improvement of anaerobic digestion system. *Water Science and Technology*, 36 (12), 111-116
- LGPGIR (2013) Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos Última reforma publicada el 7 de junio de 2013. Disponible en línea.
<http://www.diputados.gob.mx/LeyesBiblio/pdf/263.pdf> (Fecha de acceso: 30 de septiembre de 2013).
- López M., Espinoza M. del C. (2007) Effect of alkaline pretreatment on anaerobic digestion of solid wastes, *Waste Management*, 28 (11), 2229-2234.
- LRSDF (2004) Ley de Residuos Sólidos del Distrito Federal. Disponible en línea.
http://www.provecino.org.mx/pdfs/leyes/Ley_Residuos_Solidos_DF.pdf (Fecha de acceso: 30 de septiembre de 2013).
- Martí N. (2006) Phosphorus Precipitation in Anaerobic Digestion Process. Tesis de licenciatura, Universidad de Valencia, España, 53pp.
- Mata-Alvarez J. (2003) *Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes*, IWA Publishing, Barcelona, España, 323 pp.
- McCarty, P.L. and Mosey, F.E. (1991) Modelling of anaerobic digestion processes. *Water science and technology* Vol. 24 (8): 17-33.

- Mosier N.; Myman C, Dale B., Elander R., Lee Y., Holzapple M. y Landisch M. (2005) Features of promising technologies for pretreatment of linnocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 96(25), 673-686.
- Nayono (2009) *Anaerobic digestion of organic solid waste for energy production*. KIT Scientific Publishing. Karlsruhe, Alemania. 131 pp.
- Nielsen S. (Ed); (2003) *Food Analysis Laboratory Manual*; Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, USA.
- ONU (2010). World Urbanization Prospects: The 2009 Revision Population Database. Organización de las Naciones Unidas. <http://esa.un.org/wup2009/unup/index.asp?panel=2> (Fecha de acceso: 1° de octubre de 2013).
- Owen W. F. (1979) Biossay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. *Water research*, 3, 485-492.
- Palonen H., Thomsen A.B., Tenkanen M., Schmidt A.S., Viikari L. (2004) Evaluation of wet oxidation pretreatment for enzymatic hydrolysis of softwood, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 117 (1), 1-17.
- Pavlosthatis y Giraldo-Gomez, E. (1991) Kinetics of anaerobic treatment. *Water science and technology*, 24 (8), 35-59.
- PGIRSDF. (2009) Programa de Gestión Integral de los Residuos Sólidos para el Distrito Federal 2009-2014. *Gaceta Oficial del Distrito Federal*, Décima séptima época, No. 710. México.
- Raposo F., De la Rubia M.A, Fernández-Cegrí V, Borja R. 2011. Anaerobic digestion of solid organic substrates in batch mode: Anoverview relating to methane yields and experimental procedures. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 16 (1), 861-877.
- Saha B.C. (2003) Review Hemicellulose bioconversion, *Journal of industrial microbiology & biotechnology*, 30 (5), 279-291.
- Sandip, M. T., Kanchan, K. C., Ashok, B. H. (2012) Enhancement of methane production and bio-stabilization of municipal solid waste in anaerobic bioreactor landfill. *Bioresource Technology*. 110 (2) 10-17.
- Schmidt A, Thomsen A. (1998) Optimization of wet oxidation pretreatment of wheat straw, *Bioresource Technology*, 64 (2), 139-151.
- Schultz T.P., McGinnis G.D., Biermann C.J. (1984) Similarities and differences in pretreating woody biomass by steam explosion, wet oxidation, autohydrolysis, and rapid steam hydrolysis/continuous extraction. *Proceedings of Annual Symposium on Energy from Biomass and Wastes*; Florida, Estados Unidos.
- Seader, J.D., Henley, E.J. (2011) *Separation Process Principles*, John Wiley, Nueva York, Estados Unidos.
- SECOFI. (1985) Norma Mexicana NMX-AA-015-1985 Protección al ambiente-Contaminación del suelo – Residuos sólidos municipales – Muestreo – Método de cuarteo.
- SEMARNAT (2007) Informe de la situación del medio ambiente en México. (7) http://www.semarnat.gob.mx/informacionambiental/Documents/pdf/cap_7_residuos.pdf (Fecha de acceso: 18 de septiembre de 2013)
- Silverstein R.A., Chen Y., Sharma-Shivappa R.R., Boyette M.D., Osborne J. (2007) A comparison of chemical pretreatment methods for improving saccharification of cotton stalks. *Bioresource Technology*, 98 (16), 3000-3011.

- Sosnowski P., Wieczorek A., Ledakowicz S. (2003) Anaerobic co-digestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid wastes. *Advances in Environmental Research*. 7 (3), 609-616.
- Sun Y., Cheng J. (2002) Review Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review, *Bioresource Technology*, 83 (1), 1-11.
- Sun X.F., Xu F., Sun R.C., Wang Y.X., Fowler P., Naird M.S. (2004) Characteristics of degraded lignins obtained from steam exploded wheat straw. *Polymer Degradation and Stability*, 86 (2), 245-256
- Taherzadeh M., Karimi K. (2008) Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: A review, *International Journal of Molecular Sciences* 9 (9), 1621-1651.
- Taherzadeh M.J., Karimi K. (2007) Acid-base hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: A review, *BioResources*, 2 (3), 472-499.
- Taherzadeh M.J., Karimi K. (2007) (2) Enzymatic-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: a review. *BioResources*, 2 (4), 707-738.
- US EPA (2013) Modelo de Biogás Mexicano 2.0. Agencia para la protección ambiental de los Estados Unidos (US EPA, Environmental Protection Agency). <http://www.epa.gov/lmop/international/mexicano.html> (Fecha de acceso: 1° de octubre de 2013).
- Vaccarino C, Lo Curto R.B., Tripodo M.M., Bellocco E., Laganfi G., Patan R. (1987) Effect of SO₂ NaOH and Na₂CO₃ pretreatments on the degradability and cellulase digestibility of grape marc. *Biological Wastes*, 20, 79-88.
- Vikas S., Neena R. and Vipin C.K. (2001) Microbial and enzymatic improvement of anaerobic digestion of waste biomass. *Biotechnology Letters*. 23 (18) 1463-1466.
- Voet D, Voet J. (2006) *Bioquímica*, Editorial Médica Panamericana, 3ª edición, Buenos Aires, Argentina, 138-140.
- Williams, R. B., Jenkins, B. M., Nguyen, D. (2003) *Solid Waste Conversion: A Review and Database of Current and Emerging Technologies. Final Report. Department of Biological and Agricultural Engineering*. University of California, Davis.
- Wyman C.E. (1996) *Handbook on bioethanol: production and utilization*. Taylor & Francis; Estados Unidos.
- Xu Z., Wang Q., Jiang Z., Yang X-X., Ji Y. (2007) Enzymatic hydrolysis of pretreated soybean straw. *Biomass and Bioenergy*, 31 (2-3), 162-167.
- Zhao X., Zhang L, Liu D. (2007) Comparative study on chemical pretreatment methods for improving enzymatic digestibility of crofton weed stem, *Bioresource Technology*, 99(9), 3729-3736.