

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA AMBIENTAL – AGUA

TRATAMIENTO DE VINAZAS TEQUILERAS A TRAVÉS DE UN REACTOR ANAEROBIO ELECTROQUÍMICO

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE: MAESTRO EN INGENIERÍA AMBIENTAL

PRESENTA: MA. GUADALUPE REYNOSO DELOYA

TUTOR: DR. EDSON BALTAZAR ESTRADA ARRIAGA INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA

COMITÉ TUTOR DR. GERMÁN BUITRÓN MÉNDEZ UNIDAD ACADÉMICA JURIQUILLA DEL INSTITUTO DE INGENIERÍA UNAM

> DR. SIMÓN GONZÁLEZ MARTÍNEZ INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM

JIUTEPEC, MORELOS, NOVIEMBRE DE 2019.



Universidad Nacional Autónoma de México



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

JURADO ASIGNADO:

| Presidente: | Dr. González Martínez Simón |
|----------------|------------------------------------|
| Secretario: | Dra. Fernández Villagómez Georgina |
| Vocal: | Dr. Buitrón Méndez Germán |
| 1er. Suplente: | Dra. Mijaylova Nacheva Petia |
| 2do- Suplente: | Dr. Estrada Arriaga Edson Baltazar |

Lugar donde se realizó la tesis: INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA

TUTOR DE TESIS:

DR. EDSON BALTAZAR ESTRADA ARRIAGA

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

A Dios por permitirme cumplir una meta más en vida

A mis padres, Domingo Reynoso y Lorenza Deloya gracias por sus enseñanzas, por apoyarme a seguir adelante, por aconsejarme en todo momento y sobre todo gracias por darme la vida.

A mi esposo y el padre de mi hijo Antonio Bautista gracias por tenerme paciencia, por respetar mis decisiones y por apoyarme durante este camino y poder llegar a la meta.

A mi hijo Josué Mateo Bautista, quien me da fortalece para salir adelante.

A Lorena y Juan gracias por su apoyo, porque a pesar de las diferencias que tenemos, sabemos que siempre estaremos apoyándonos en todo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y al Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA) por las facilidades brindadas para el desarrollo de mi formación profesional y realización del trabajo de tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por otorgarme la beca con la que pude realizar mis estudios de Maestría en Ingeniería Ambiental.

Al Dr. Edson Baltazar Estrada Arriaga por haber dirigido esta tesis, por apoyarme desde el inicio de la maestría hasta el final. Le agradezco por compartir su conocimiento conmigo y por su paciencia.

Al Dr. Germán Buitrón Méndez y al Dr. Simón González Martínez por haber estado en mis presentaciones de avances de tesis, por los consejos que me ofrecieron para mejorar este trabajo y por su tiempo invertido en la revisión de este documento.

A la Dra. Petia Mijaylova Nacheva y a la Dra. Georgina Fernández Villagómez por su apoyo con las revisiones de la tesis y mejora de este trabajo.

A los investigadores quienes formaron parte del personal académico durante la maestría, gracias por su apoyo en la adquisición de nuevo conocimiento.

A mis compañeros de generación Erika, Luis, Leisbel, Fanny y Yara por haber compartido su tiempo y amistad conmigo.





RESUMEN

Este trabajo tuvo como objetivo el tratamiento de vinazas tequileras utilizando un reactor anaerobio tipo UASB electroquímico. El estudio se dividió en tres fases teniendo como respuesta mejorar la eficiencia del tratamiento de las vinazas tequileras y la producción simultánea de metano. Durante la primera fase se realizó la Actividad Metanogénica Especifica evaluando diferentes concentraciones de materia orgánica medido como relación vinaza/agua las cuales fueron: 2, 15, 37, 47, 60, 68 y 100% que corresponde al valor de la vinaza sin diluir, en la segunda fase se evaluó la aplicación de diferentes cargas eléctricas al tratamiento de las vinazas tequileras, los voltajes que se suministraron fueron: 0.1, 0.3, 0.5 y 1.0 v, mientras que en la tercera fase dos reactores tipo UASB (convencional y electroquímico) fueron monitoreados, utilizando las condiciones favorables de la primera y segunda fase, pero evaluando tres tiempos de retención hidráulica diferentes (1, 3 y 7 días) para ambos reactores.

Los resultados de la Actividad Metanogénica Especifica indicaron que con una relación vinaza/agua del 15%, correspondiente a una concentración de materia orgánica de 10.63 g DQO/L fue observada una mayor Actividad Metanogénica Especifica con un valor de 0.3777 g DQO/g STV d, el valor menor fue de 0.0606 g DQO/g STV d, que se obtuvo con una relación vinaza/agua del 100% (71.05 g DQO/L) valor de la vinaza sin diluir, en esta etapa no se detectó hidrógeno gas.

En la segunda fase, al aplicar una carga eléctrica al tratamiento de las vinazas tequileras se incrementó la Actividad Metanogénica Especifica, teniendo el valor mayor de 0.7536 g DQO/g STV d con un voltaje de 0.5 v y el valor menor se obtuvo aplicando la carga eléctrica de 0.3 v teniendo como resultado 0.4230 g DQO/g STV d. En esta fase se detectó presencia de hidrógeno durante la digestión anaerobia de las vinazas tequileras.

De acuerdo con los resultados obtenidos en la Actividad Metanogénica Especifica los reactores UASB se alimentaron con una relación vinaza/agua del 14% (9.23 g DQO/L), en el caso del reactor UASB-electroquímico se suministró un voltaje de 0.5 v. Las Cargas Orgánicas Volumétricas aplicadas fueron de 1.15 ± 0.57 , 2.74 ± 0.54 y 8.03 ± 3.40 kg DQO/m³d para 7, 3 y 1 día, respectivamente. La remoción de la materia orgánica con un TRH de 1 día fue de 93%, con 3 días en 92% y en 7 días de 64% en ambos reactores. En la composición de biogás tanto en el reactor UASB convencional y el reactor UASB-electroquímico se tuvieron porcentajes similares de H₂, CH₄ y CO₂, teniendo valores de metano de 77% (7 días), 69% (3 días) y 68% (1 día), en cambio la producción de metano se favoreció en el reactor UASB-electroquímico teniendo valores de 11.68, 12.85 y 10.37 L CH₄/d para 7, 3 y 1 día, respectivamente.

Adicionalmente a la experimentación, se incrementó la Carga Orgánica Volumétrica a 9.92±2.00 y 17.79±4.84 kg DQO/m³d con un TRH de 3 días. En donde se observó la





disminución en la remoción de la materia orgánica, en el porcentaje de metano y en la producción del biogás. Teniendo valores de remoción de materia orgánica de 49% con la Carga Orgánica Volumétrica de 9.92±2.00 kg DQO/m³d y de 26% con la Carga Orgánica Volumétrica de 17.79±4.84 kg DQO/m³d. Los valores de porcentaje de metano fueron de 58% con 9.92±2.00 kg DQO/m³d y de 23% con 17.79±4.84 kg DQO/m³d. En la producción de metano se tuvieron valores de 9.27 L CH₄/d en el caso de la Carga Orgánica Volumétrica de 9.92±2.00 DQO/m³d y de 6.10 L CH₄/d para 17.79±4.84 kg DQO/m³d, todos los valores corresponden al reactor UASB-electroquímico. Al aumentar la Carga Orgánica Volumétrica, el pH disminuyo a valores menores de 6.0.





ÍNDICE

| RESUMEN | i |
|--|--------------|
| ÍNDICE DE TABLAS | vi |
| ÍNDICE DE FIGURAS | viii |
| GLOSARIO DE TÉRMINOS | xi |
| 1. MARCO TEÓRICO | 1 |
| 1.1. Proceso de elaboración del tequila y generación de vinazas tequileras | 1 |
| 1.2. Características de las vinazas tequileras | 4 |
| 1.3. Tecnologías para el tratamiento de vinazas tequileras | 9 |
| 1.4. Digestión anaerobia | 14 |
| 1.4.1. Etapas de la digestión anaerobia | 16 |
| 1.4.2. Aspectos microbiológicos | 17 |
| 1.4.2.1. Bacterias productoras de ácidos | 17 |
| 1.4.2.2. Bacterias productoras de metano | 19 |
| 1.4.2.3 Bacterias sulfato-reductoras | |
| 1.4.3. Factores ambientales relacionados con la digestión anaerobia | |
| 1.4.3.1. Temperatura | |
| 1.4.3.2. pH y alcalinidad | |
| 1.4.3.3. Nutrientes | |
| 1.5. Procesos para el tratamiento de aguas residuales | |
| 1.5.1. Procesos anaerobios | |
| 1.5.2. Reactor anaerobio de flujo ascendente (UASB-Upflow Anae Blanket) | robic Sludge |
| 1.5.2.1. Consideraciones previas al diseño conceptual | |
| 1.5.2.2. Cálculos básicos para el diseño del reactor UASB | |
| 1.5.3. Producción de biogás | |
| 1.6. Sistemas bioelectroquímicos | |





| | 1.6.1. Celda de combustible microbiana (MFC-Microbial fuel cells) | 5 |
|----|---|---------|
| | 1.6.2. Celda de electrólisis microbiana (MEC- Microbial Electrolysis Cell) | 9 |
| 2. | HIPÓTESIS | 4 |
| 3. | OBJETIVOS GENERAL | 4 |
| | 3.1. Objetivos específicos: | 4 |
| 4. | METAS DEL TRABAJO | 4 |
| 5. | METODOLOGÍA5 | 5 |
| | 5.1. Actividad Metanogénica Específica (AME) de vinazas tequileras a diferentes DQC |) 5 |
| | 5.2. Producción de biogás de las vinazas tequileras aplicando diferentes cargas eléctrica | 1s 2 |
| | 5.3. Evaluación reactor UASB-electroquímico y UASB convencional | 4 |
| | 5.4 Métodos analíticos 6 | 6 |
| | 5.4.1. Demanda química de oxigeno (DQO) 6 | 6 |
| | 5.4.2. Alcalinidad | 6 |
| | 5.4.3. Composición del biogás 6 | 7 |
| 6. | RESULTADOS Y DISCUSIÓN6 | 8 |
| | 6.1. Inóculo 6 | 8 |
| | 6.2. Caracterización fisicoquímica de las vinazas tequileras6 | 8 |
| | 6.3. Pruebas de Actividad Metanogénica Específica de vinazas tequileras 6 | 9 |
| | 6.4. Aplicación de diferentes cargas eléctricas para la producción de metano7 | 7 |
| | 6.5. Monitoreo del reactor UASB-electroquímico y UASB convencional 9 | 2 |
| | 6.4.1. Remoción de la materia orgánica9 | 3 |
| | 6.4.2. Monitoreo de pH y alcalinidad9 | 6 |
| | 6.4.3. Producción de biogás | 7 |
| 7. | CONCLUSIONES | 3 |
| 8. | REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 10 | 5 |





| 9. | ANEXOS |
|--------|--|
| (1 | 9.1. Resultados de la variación de DQO y de la COV durante los TRH evaluados en los reactores UASB |
| | 9.2. Resultados de las pruebas de alcalinidad durante los TRH evaluados en los reactores UASB |
| | 9.3. Resultados de la composición del biogás durante los TRH evaluados en los reactores UASB |
| 1 | 9.4. Resultados de la producción máxima de CH ₄ durante los TRH evaluados en los reactores UASB |





ÍNDICE DE TABLAS

| Tabla 1.1. Composición de diferentes muestras de vinaza de una destiladora (López-López y Contreras-Ramos, 2015) |
|--|
| Tabla 1.2. Características fisicoquímicas de las vinazas tequileras (López-López yContreras-Ramos, 2015)7 |
| Tabla 1.3. Composición de las vinazas tequileras. Datos de 10 lotes de una industria tequilera (Fuentes, 1990) |
| Tabla 1.4. Contribuciones al tratamiento de vinazas tequileras utilizando digestión anaerobia 13 |
| Tabla 1.5. Características del proceso de digestión anaerobia, de acuerdo al intervalo de temperatura en que se efectúa la metanogénesis 22 |
| Tabla 1.6. Características del sistema UASB 27 |
| Tabla 1.7. Información básica necesaria para diseñar un reactor UASB (Fernández-Polancoet al., 2015) |
| Tabla 1.8. Contribuciones utilizando MEC durante el tratamiento de aguas residuales 51 |
| Tabla 5.1. Soluciones de macronutrientes y micronutrientes (Souto, et al., 2010) 57 |
| Tabla 5.2. Condiciones operacionales de la prueba de actividad metanogénica especifica. 58 |
| Tabla 5.3. Aplicación de diferentes voltajes 64 |
| Tabla 5.4. Diseño experimental |
| Tabla 5.5. Condiciones en el cromatógrafo de gases (SRI 8610C) |
| Tabla 6.1. Características fisicoquímicas de la vinaza pura y sus diluciones 68 |
| Tabla 6.2. Producción de metano, AME, PBM y eliminación de DQO en las diferentesconcentraciones de vinazas tequileras |
| Tabla 6.3. Análisis de varianza de la producción de CH4 en las diferentes concentraciones de vinazas tequileras |
| Tabla 6.4. Producción de metano e hidrógeno, y remoción de DQO aplicando electricidad a vinazas tequileras 90 |
| Tabla 6.5. Producción de metano e hidrógeno, y remoción de DQO aplicando electricidad ala solución control constituido por acetato de sodio, macro y micronutrientes |
| Tabla 6.6. Análisis de varianza de la producción de CH4 aplicando electricidad a las vinazastequileras92 |





| Tabla 6.7. Parámetros de operación de los reactores UASB con TRH de 7 días, 3 días y 1día |
|---|
| Tabla 6.8. Análisis de varianza de la remoción de DQO en los reactores UASB con TRH de7 días, 3 días y 1 día |
| Tabla 6.9. Análisis de varianza de la producción de CH4 en los reactores UASB con TRHde 7 días, 3 días y 1 día102 |
| Tabla 9.1. Variación de DQO y de la Carga Orgánica Volumétrica durante los tres TRH y al incrementar la COV en el reactor UASB convencional y UASB-electroquímico 113 |
| Tabla 9.2. Resultados obtenidos de la prueba de alcalinidad durante los tres TRH 116 |
| Tabla 9.3. Resultados obtenidos de la composición del biogás durante los TRH 117 |
| Tabla 9.4. Resultados obtenidos de producción máxima de CH ₄ durante los TRH en los reactores UASB en estado estacionario |





ÍNDICE DE FIGURAS

| Figura 1.1. Elaboración del tequila y obtención de vinazas1 |
|---|
| Figura 1.2. Apariencia de la vinaza tequilera (Estrada, et al., 2013) |
| Figura 1.3. Diagrama del flujo de energía en la degradación anaerobia de la materia orgánica particulada de metano (Gujer y Zehnder, 1983) |
| Figura 1.4. Principales bacterias involucradas en cada etapa de la digestión anaerobia (Stronach, et al. 1986) |
| Figura 1.5. Esquema del flujo de energía en los procesos biológicos de tratamiento de aguas residuales |
| Figura 1.6. Generaciones de los reactores anaerobios |
| Figura 1.7. Diagrama esquemático de un reactor UASB 28 |
| Figura 1.8. Composición esperada del biogás en función del estado de oxidación del compuesto (Fernández-Polanco y Seghezzo, 2015) |
| Figura 1.9. Principales componentes en la técnica electrolítica |
| Figura 1.10. Detalles principales de una MFC de cámara doble. (Revelo, et al. 2013) 36 |
| Figura 1.11. Esquema de una celda de electrólisis microbiana (MEC) de una sola cámara (Lu y Ren, 2016) |
| Figura 5.1. Fases del trabajo de investigación55 |
| Figura 5.2. Montaje experimental para la prueba de actividad metanogénica especifica 56 |
| Figura 5.3. Lodo granular anaerobio 57 |
| Figura 5.4. Técnica de probeta invertida |
| Figura 5.5. Montaje experimental para la prueba de producción de metano aplicando diferentes voltajes |
| Figura 5.6. Electrodos de felpa de grafito separados con fibra de vidrio |
| Figura 5.7. Montaje del reactor UASB-electroquímico y UASB convencional |
| Figura 6.1. Resultados de la producción de CH ₄ en la prueba de AME para todas las muestras con diferentes concentraciones de vinazas tequileras |
| Figura 6.2. Metano generado con 2% de la concentración de las vinazas tequileras |
| Figura 6.3. Metano generado con 15% de la concentración de las vinazas tequileras 71 |
| Figura 6.4. Metano generado con 37% de la concentración de las vinazas tequileras 71 |





| Figura 6.5. Metano generado con 47% de la concentración de las vinazas tequileras 72 |
|--|
| Figura 6.6. Metano generado con 60% de la concentración de las vinazas tequileras 72 |
| Figura 6.7. Metano generado con 68% de la concentración de las vinazas tequileras 73 |
| Figura 6.8. Metano generado con 100% de la concentración de vinazas tequileras |
| Figura 6.9. Metano generado con la solución de acetato de sodio, macro y micronutrientes |
| Figura 6.10. Producción de metano aplicando diferentes cargas eléctricas a vinazas tequileras |
| Figura 6.11. Producción de hidrógeno aplicando diferentes cargas eléctricas a vinazas tequileras |
| Figura 6.12. Metano generado aplicando 0.1 v a vinazas tequileras |
| Figura 6.13. Hidrógeno generado aplicando 0.1 v a vinazas tequileras |
| Figura 6.14. Metano generado aplicando 0.3 v a vinazas tequileras |
| Figura 6.15. Hidrógeno generado aplicando 0.3 v a vinazas tequileras |
| Figura 6.16. Metano generado aplicando 0.5 v a vinazas tequileras |
| Figura 6.17. Hidrógeno generado aplicando 0.5 v a vinazas tequileras |
| Figura 6.18. Metano generado aplicando 1.0 v a vinazas tequileras |
| Figura 6.19. Hidrógeno generado aplicando 1.0 v a vinazas tequileras |
| Figura 6.20. Metano generado aplicando 0.1 v a la solución de acetato de sodio, macro y micronutrientes |
| Figura 6.21. Hidrógeno generado aplicando 0.1 v a la solución de acetato de sodio, macro y micronutrientes |
| Figura 6.22. Metano generado aplicando 0.3 v a la solución de acetato de sodio, macro y micronutrientes |
| Figura 6.23. Hidrógeno generado aplicando 0.3 v a la solución de acetato de sodio, macro y micronutrientes |
| Figura 6.24. Metano generado aplicando 0.5 v a la solución de acetato de sodio, macro y micronutrientes |
| Figura 6.25. Hidrógeno generado aplicando 0.5 v a la solución de acetato de sodio, macro y micronutrientes |





| Figura 6.26. Metano generado aplicando 1.0 v a la solución de acetato de sodio, macro y micronutrientes |
|--|
| Figura 6.27. Hidrógeno generado aplicando 1.0 v a la solución de acetato de sodio, macro y micronutrientes |
| Figura 6.28. Comportamiento de la DQO y carga orgánica volumétrica durante los tres TRH |
| Figura 6.29. Evolución de las eficiencias de remoción de la DQO durante los tres TRH y al aumentar la carga orgánica |
| Figura 6.30. Variaciones del pH durante los tres TRH y al aumentar la carga orgánica 96 |
| Figura 6.31. Comportamiento de la alcalinidad durante los tres TRH |
| Figura 6.32. Producción de biogás durante los tres TRH |
| Figura 6.33. Composición del biogás durante los TRH 100 |
| Figura 6.34. Producción de biogás de acuerdo a su composición durante los TRH 101 |





GLOSARIO DE TÉRMINOS

| Abreviatura | Significado | | | |
|--------------------------|--|--|--|--|
| DQO | Demanda Química de Oxigeno | | | |
| TRH | Tiempo de Retención Hidráulica | | | |
| h | Horas | | | |
| d | Días | | | |
| NaOH | Hidróxido de sodio | | | |
| CH ₄ | Metano | | | |
| CCM siglas en ingles MFC | Celdas de Combustible Microbianas | | | |
| CEM siglas en ingles MEC | Celda de electrólisis microbiana | | | |
| L | Litros | | | |
| kg | Kilogramos | | | |
| mg | Miligramos | | | |
| AGV | Ácidos Grasos Volátiles | | | |
| AGCL | Ácidos Grasos Volátiles de Cadena Larga | | | |
| CO ₂ | Dióxido de carbono | | | |
| H ₂ | Hidrógeno | | | |
| ppm | Partes por millón | | | |
| min | Minutos | | | |
| UASB | Upflow Anaerobic Sludge Blanket | | | |
| GLSS | Sistema de separación gas-liquido-solido | | | |
| Fe | Fierro | | | |
| A. R. | Agua residual | | | |
| mm | Milímetro | | | |





| Abreviatura Significado | |
|-------------------------|-----------------------------------|
| SSV | Sólidos Suspendidos Volátiles |
| rpm | Revoluciones por minuto |
| mA | Miliamperio |
| HCl | Ácido clorhídrico |
| KCl | Cloruro de potasio |
| ppm | Partes por millón |
| H_2S | Ácido sulfhídrico |
| ST | Sólidos Totales |
| STV | Sólidos Totales Volátiles |
| AME | Actividad Metanogénica Específica |
| CAL | Calorías |
| min | Minutos |
| Temp | Temperatura |
| DA | Digestión anaerobia |





1. MARCO TEÓRICO

1.1. Proceso de elaboración del tequila y generación de vinazas tequileras

De acuerdo con el Consejo Regulador del Tequila (2017) el proceso de producción de Tequila dura entre 7 y 9 años e inicia con la plantación del *agave tequilana Weber* variedad azul, que es la materia prima utilizada para la elaboración de esta bebida alcohólica. A su vez, de acuerdo con la Declaratoria General de protección a la denominación de Origen Tequila y la NOM del Tequila, la citada variedad de agave debe cumplir con otros requisitos para que pueda ser utilizado en la fabricación de Tequila, esto es:

- 1. Su cultivo debe realizarse dentro de una zona geográfica delimitada por la declaratoria general de denominación de origen.
- 2. Debe estar registrado en el organismo de certificación del Tequila.

El tiempo promedio que requiere la planta para alcanzar su madurez es de 7 años, al término del cual, se alcanza la acumulación máxima de los carbohidratos de esta planta. El carbohidrato principal es la inulina, polímero de alto peso molecular formado por aproximadamente 43 monómeros de fructosa cuyos extremos lo constituye una molécula de glucosa. En la Figura 1.1 se presenta un esquema de la elaboración del tequila y la obtención de las vinazas.



De acuerdo con el Consejo Regulador del Tequila se tienen las siguientes etapas para la elaboración del Tequila:

Jima: acción que consiste en separar la parte no aprovechable de las hojas o pencas de agave cuando esta ha alcanzado el desarrollo adecuado para su industrialización. El resultado de esta operación es la obtención de la piña del agave formado por el tallo y la





parte basal de las hojas o pencas en donde se encuentran almacenadas los carbohidratos utilizados para la elaboración del tequila. La herramienta utilizada en la jima es la coa.

Hidrólisis: considerando que el principal carbohidrato que contiene el agave es la inulina el cual es un polímero de fructosa y glucosa y que este compuesto no es susceptible de ser fermentado por las levaduras, es necesario realizar la hidrolisis para obtener azucares simples (principalmente fructosa). Para ello, se utiliza un procedimiento térmico o enzimático o bien, la combinación de ambos. Además de la hidrólisis de la inulina, en esta etapa se forman muchos compuestos que son determinantes en el perfil organoléptico del producto final. La hidrólisis se lleva a cabo en hornos de mampostería o autoclaves y en ambos casos se emplea vapor a una temperatura entre 100 y 110 °C.

Extracción: previa o posterior a la hidrólisis, los carbohidratos o azucares contenidos en las piñas de agave deben ser separados de la fibra, esta extracción se realiza comúnmente con una combinación de desgarradora y un tren de molinos de rodillos. Todavía existen casos excepcionales donde la extracción de los azucares se realiza en Tahonas (molinos que son movidos por animales) y actualmente, es común el uso de difusores que eficientan esta operación; en este caso generalmente la extracción es una etapa previa a la hidrolisis.

Formulación: de acuerdo con la Norma Oficial Mexicana del Tequila, el fabricante puede elaborar 2 categorías de Tequila, las cuales son Tequila 100% de agave y Tequila respectivamente.

- El Tequila 100% de agave es aquel que se elabora a partir de los azúcares extraídos del agave exclusivamente y, por lo tanto, la formulación puede consistir únicamente del envío de los jugos a las tinas de fermentación y la adición de levaduras, ajuste del pH óptimo para las levaduras y ajuste de la temperatura adecuada. El resultado de esta operación es el mosto fresco, listo para iniciar la fermentación.
- El Tequila, puede elaborarse con la participación de hasta un 49% de azúcares provenientes de fuente distinta al agave; en tal caso, la formulación consiste en la mezcla de los azucares extraídos del agave y de otra fuente, siempre y cuando la participación de esta última no sea mayor al 49% de azúcares reductores totales expresados en unidades de masa. Además de lo anterior, se lleva a cabo la adición de levaduras, ajuste del pH óptimo para las levaduras y ajuste de la temperatura adecuada. El resultado de esta operación es el mosto fresco, listo para iniciar la fermentación.

Fermentación: en esta fase del proceso, los azucares presentes en los mostos son transformados, por acción de las levaduras, en alcohol etílico y bióxido de carbono. En esta etapa, también se formarán otros compuestos que contribuirán a las características sensoriales finales del Tequila. Sin embargo, en la naturaleza, la fermentación no es un proceso común para los organismos, es un proceso que realizan ciertos organismos,





principalmente las levaduras cuando son sometidos a algún tipo de estrés (ausencia de oxigeno), como un mecanismo para sobrevivir.

La fermentación obedece fundamentalmente a la siguiente ecuación:

 $C_6H_{12}O_6$ -----2 C_2H_5OH + 2 CO_2 + ATP + 17, 015 CAL

180.16 g de glucosa-----2 x 46.07 = 92.14 g de etanol

Los factores críticos por controlar en esta fase son la temperatura (32 a 35 °C), el pH (4-5), nutrientes y la contaminación por organismos que representan una competencia para las levaduras. Controlando estos factores, aparte de favorecer la fermentación, también se controla la contaminación por hongos o bacterias. Otros factores por controlar porque afectan negativamente la fermentación son la presencia de calcio, azufre, floculación de las levaduras y espuma.

El calcio puede provocar la floculación de las levaduras mismas que se precipitan y por lo mismo, no se lleva a cabo una fermentación total de los azúcares. El azufre (proveniente como contaminante en los otros azúcares) inhibe la fermentación. La espuma ocasiona derrame de las tinas de fermentación y por lo tanto mermas. Algunas empresas utilizan antiespumante para evitar este problema.

El aumento de temperatura por arriba del óptimo, puede provocar muerte de las levaduras y por lo tanto detener la fermentación con las consecuentes perdidas por ineficiencia; sin embargo, antes de que eso suceda, el incremento de la temperatura puede favorecer la evaporación del etanol formado además que la expulsión del bióxido de carbono es más violento generando un mayor arrastre de etanol a través de las micropelículas que rodean a la burbuja de bióxido de carbono y que se convierte en pérdidas o ineficiencias en el proceso.

Destilación: una vez concluida la fase de fermentación, los mostos contienen cantidades mínimas de azucares y a su vez, contienen cantidades representativas de alcohol, estas cantidades pueden variar de 4 a 10% Alc. Vol. Por lo tanto, una vez concluida la fase de fermentación, es necesario llevar los mostos a destilación; proceso que consiste en la separación de los constituyentes del mosto. La destilación alcohólica está basada en que el alcohol etílico siendo más ligero que el agua, vaporiza a una temperatura menor que el punto de ebullición del agua, los vapores pueden ser condensados y convertidos a forma líquida con un alto contenido alcohólico.

La destilación se realiza generalmente en alambiques y consiste en dos fases, aunque también es común el uso de columnas de destilación. El producto obtenido del primer ciclo se conoce comúnmente como ordinario y en esta fase, se eliminan los componentes no deseables como son: los restos de levaduras, las sales nutritivas, sólidos, algunos alcoholes secundarios como el metanol y un grupo de compuestos conocidos como alcoholes





superiores y en última instancia, el agua. El conjunto de estos componentes no deseables se conoce como **vinazas**. El ordinario obtenido, es sometido a un segundo ciclo o rectificación obteniendo finalmente el Tequila.

El Tequila obtenido puede tener varios destinos como son; el envasado como tequila blanco, su abocamiento y envasado como tequila joven o bien puede ser enviado a maduración para la obtención de tequila reposado, añejo o extra añejo y su posterior filtración y envasado.

1.2. Características de las vinazas tequileras

Las vinazas tequileras se definen como un residuo líquido compuesto de sustancias no volátiles que se genera y permanece en el fondo del alambique de la destilación del mosto de agave fermentado durante el proceso de producción del tequila. También se incluye el aceite de fusel, fluido claro y transparente (flemasas en el argot tequilero), que se obtiene en la rectificación o segunda destilación, (López-López y Contreras-Ramos, 2015).

Físicamente, la vinaza es un líquido de color marrón esto a causa del elevado contenido de sólidos en suspensión, con un olor característico a alcohol-caramelo que recuerda el olor de agave cocido (Figura 1.2). Su color probablemente se deba al pigmento café oscuro de las melanoidinas, la presencia de fenoles, caramelo y melanina, propios del licor de destilerías de melazas (López-López, et al., 2010; Choix, et al., 2018).

En las vinazas permanecen las fibrillas de agave que no se retuvieron en la etapa de filtración del jugo, células de levadura agotada, azúcares residuales, ácidos, ésteres, alcoholes superiores, sustancias que dan color caramelo, etc. Aunque estos efluentes no son clasificados como residuos peligrosos, sí se catalogan dentro del tipo de aguas residuales complejas (Ilangovan, et al., 1996; Linerio, 2002; López-López y Contreras-Ramos, 2015).



Figura 1.2. Apariencia de la vinaza tequilera (Estrada, et al., 2013)





Por cada litro de tequila producido, se generan entre 10 y 12 litros de vinazas (López-López, et al., 2010). En el 2018 el Consejo Regulador del Tequila (http://www.crt.org.mx) reportó una producción de 309.1 millones de litros de tequila referidos a 40% Alc. Vol., lo que representa una generación de alrededor de 2,163.7 a 3,091 millones de litros de vinaza tequileras.

Los sólidos de las vinazas contienen partículas sólidas de agave, compuesta principalmente de celulosa y pectina y células de levadura, además de proteínas, sales minerales y algunos ácidos orgánicos (Cedeño, 1995).

La composición de las vinazas es muy variable entre empresas y también dentro de una misma destiladora. En general podemos decir que la vinaza es retirada de los alambiques a una temperatura del orden de 90 °C y a un pH menor a 4, (López-López y Contreras-Ramos, 2015). La Demanda Bioquímica de Oxigeno (DBO), la Demanda Química de Oxigeno (DQO) y los Sólidos Totales se encuentra en el rango de 35-60 g/L, 60-100 g/L y de 25-50 g/L respectivamente. Las concentraciones de Sólidos Suspendidos Volátiles son de 9.8 g/L y la de Ácidos Grasos Volátiles (AGV) oscilan de 2.5 a 3.4 g/L, expresado como ácido acético (López- López, et al. 2010; Marino-Marmolejo, et al., 2015; Toledo-Cervantes, et al., 2018).

Un factor importante lo determina el proceso de producción de tequila, es decir, si se elabora tequila 100% agave o tequila 51% (nombre comercial: tequila). En la vinaza de tequila 100% agave, la cantidad de fibra es mayor, mientras que en el tequila 51% agave puede tener mayor o menor intensidad de color caramelo y concentración de sales minerales, lo cual depende de si la fuente de azúcares complementaria proviene de las principales fuentes alternativas de azúcares como son piloncillo o azúcar estándar. Otro factor importante, es el nivel de tecnificación que utiliza la empresa en la producción del tequila, por ejemplo, para el cocimiento, algunas utilizan horno de mampostería, mientras que otras utilizan autoclave. Para la extracción del jugo de agave la mayoría de las empresas utilizan un sistema mecánico de molienda; mientras que las grandes empresas tienden a utilizar difusores (López-López y Contreras-Ramos, 2015).

Otra diferencia importante en ambos tipos de vinazas (100% y 51% agave) es el contenido, donde se observa que los valores de este parámetro son más altos para las vinazas de tequila 100% agave, lo cual implica que van a tender a fermentarse más rápido. Esto repercute en la estabilidad del tratamiento anaerobio, debido a que será necesario utilizar mayor alcalinidad en el proceso para neutralizar la acidez (López-López y Contreras-Ramos, 2015).

La Tabla 1.1 indica la posible variación en la composición de la vinaza de una empresa, este es un factor importante que debe considerarse para la implementación de un pretratamiento para la eliminación de sólidos y homogeneización de materia orgánica.





| | Vinaza cruda | | | Vinaza filtrada | | |
|---------------|---------------|----------|----|-----------------|----------|----|
| Parámetro | Intervalo de | Valor | n* | Intervalo de | Valor | n* |
| | valores | promedio | 11 | valores | promedio | 11 |
| DQO Total | 11 740 67 070 | 56 250 | 7 | 36 350 56 350 | 44.070 | 5 |
| (mg/L) | 41,740-07,970 | 50,250 | / | 30,330-30,330 | 44,070 | 5 |
| DQO Soluble | 30 040 60 470 | 18 130 | 5 | 20 780 40 800 | 35 460 | 5 |
| (mg/L) | 30,040-00,470 | 48,430 | 3 | 29,760-49,600 | 55,400 | 5 |
| Solidos | | | | | | |
| Sedimentables | 8-900 | 36 | 10 | 0-120 | 33 | 9 |
| (ml/L) | | | | | | |
| Solidos | | | | | | |
| Totales | 26,000-67,100 | 39,910 | 5 | 26,200-49,800 | 35,160 | 6 |
| (mg/L) | (mg/L) | | | | | |
| Solidos Fijos | 1 550 6 750 | 4 615 | 5 | 2 800 4 850 | 4 250 | 6 |
| (mg/L) | 4,330-0,730 | 4,015 | 5 | 2,000-4,030 | 4,230 | 0 |
| Solidos | | | | | | |
| Volátiles | 21,450-64,050 | 31,170 | 5 | 21,700-46,300 | 34,470 | 6 |
| (mg/L) | | | | | | |

Tabla 1.1. Composición de diferentes muestras de vinaza de una destiladora (López-López y Contreras-Ramos, 2015)

n*: número de muestras

La Tabla 1.2 muestra la variación en la composición de la vinaza según el tipo de tequila producido, la vinaza de tequila 100% agave presenta un mayor contenido de materia orgánica, medida como DQO total y DBO total, además de una mayor concentración de sólidos; lo cual está asociado a la gran cantidad de fibrilla del agave. La diferencia de valores entre la DOO total y DOO soluble, para ambos tipos de vinazas, está ligada al alto contenido de sólidos sedimentables, los cuales podrían eliminarse por medio de una etapa de sedimentación. Considerando la relación de DBO/DQO de 0.53 a 0.59, en ambas vinazas, podemos decir que las vinazas tequileras tienen aproximadamente entre 53% y 59% de materia biodegradable; el resto es materia orgánica integrada por compuestos de baja biodegradabilidad. Existe un criterio entre varios, en cuanto a la selección de procesos de tratamiento de aguas, que establece que cuando la relación DBO/DQO>0.5, el proceso biológico es una buena opción. Bajo este argumento y considerando la elevada concentración de materia orgánica presente en las vinazas, podría decirse que el proceso anaerobio presenta viabilidad técnica para tratar los efluentes tequileros. Además de considerarse otras etapas de post-tratamiento que contribuyan a degradar la materia orgánica persistente del proceso anaerobio, la cual no debería de ser necesariamente la diferencia de 1-DBO/ DQO, sino un valor menor (López-López y Contreras-Ramos, 2015).





| Tabla 1.2. Características fisicoquímicas de las | s vinazas tequileras (López-López y Contreras- |
|--|--|
| Ramos | , 2015) |

| | Vinazas Tequ | uileras | Vinazas Tequileras | | |
|---|------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|--|
| Devénestve | 100% Aga | ave | 51% Agave | | |
| Parametro | Intervalo | Valor | Intervalo | Valor | |
| | de valores | promedio ¹ | de valores | promedio ² | |
| рН | 3.4 - 4.5 | 3.5 | 3.2 - 4.5 | 3.6 | |
| Grasas y Aceites (mg/L) | 10 - 100 | 86 | 10 - 120 | 116.00 | |
| DBO Total (mg/L) | 35,000-60,000 | 39,041 | 16,000 - 36,000 | 26,300 | |
| DBO Soluble (mg/L) | 25,000 - 50,000 | 32,423 | 14,000 - 35,000 | 25,500 | |
| DQO Total (mg/L) | 60,000 - 100,000 | 72,820 | 28,000 - 68,000 | 44,560 | |
| DQO Soluble (mg/L) | 40,000 - 80,000 | 56,809 | 25,000 - 65,000 | 41,600 | |
| Sólidos Totales (mg/L) | 25,000 - 50,000 | 43,757 | 35,058.00 | 28,559 | |
| Sólidos Suspendidos Totales (mg/L) | 2,000 - 8,000 | 6,482 | 1,000 - 10,000 | 1,700 | |
| Sólidos Suspendidos Fijos (mg/L) | 10 - 500 | 418 | 20-2,000 | 100 | |
| Sólidos Suspendidos Volátiles (mg/L) | 1,990 – 7,500 | 6,063 | 980 - 8,000 | 1,600 | |
| Sólidos Disueltos Totales (mg/L) | 23,000 - 24,000 | 37,275 | 24,258.00 | 26,859 | |
| Solidos Sedimentables (mg/L) | 10 - 900 | 329 | 2 - 600 | 150 | |
| Alcalinidad Total (mg/L) | < 6.00 | 2 | < 6.00 | 2 | |
| Acidez Total (mg/L) | 1,500 - 6,000 | 2,816 | 150 - 1,500 | 335,40 | |
| Acidez Fija (mg/L) | 1,480 - 5,800 | 2,198 | 100 - 1,200 | 270,00 | |
| Acidez Volátil (mg/L) | 20 - 200 | 45 | 20 - 100 | 65,400 | |
| Calcio (mg/L) | 200 - 1,100 | 507 | 200 - 1,100 | 270 | |
| Magnesio (mg/L) | 100 - 300 | 141 | 100 - 300 | 230 | |
| Potasio (mg/L) | 150 - 650 | 374 | 150 - 650 | 348 | |
| Sulfatos (mg/L) | 0.3 - 0.3 | 0.78 | 0.3 - 0.3 | 0.88 | |
| Fosfatos Totales (mg/L) | 100 - 700 | 264 | 100 - 700 | 0.78 | |
| Nitrógeno Total (mg/L) | 20 - 150 | 67 | 20 - 150 | 86.10 | |
| Nitrógeno Orgánico (mg/L) | 20 - 100 | 49 | 20 - 100 | 80.50 | |
| Nitrógeno Amoniacal (mg/L) | 15 – 14 | 33 | 15 - 14 | 5.60 | |
| Azucares Reductores Totales (% peso) | 0.5 - 2.0 | 1.58 | 0.5 - 10.0 | 2.50 | |
| Azucares Directos (% peso) | 0.4 - 1.0 | 1.15 | 0.4 - 1.0 | 0.30 | |
| Cobre (mg/L) | < 0.3 | 1.17 | < 0.3 | 0.90 | |
| Níquel (mg/L) | < 0.02 | 1.01 | < 0.02 | 0.01 | |
| Hierro (mg/L) | <0.45 | 13.80 | <80 | 38.10 | |
| Zinc (mg/L) | <1.0 | 0.35 | <1.0 | 0.20 | |

1. Promedio de cinco muestras de vinazas

2. Promedio de tres muestras de vinazas





Otras observaciones importantes son las concentraciones de sulfato y potasio. El primero promueve el desarrollo de compuestos potencialmente tóxicos en la fermentación anaerobia y el crecimiento de bacterias sulfato-reductoras que compiten con los microorganismos productores de metano. Mientras que el potasio, es un elemento presente en gran cantidad en las vinazas de melazas de caña, y se ha reportado que es dañino cuando se utiliza en la alimentación de rumiantes (López-López y Contreras-Ramos, 2015). En el caso de las vinazas tequileras ninguno de estos elementos se presenta en cantidades apreciables, a diferencia de las vinazas alcoholeras con valores de 3693 mg/L y 2280 mg/L de sulfatos y potasio, respectivamente (Ilangovan y Noyola, 1993).

En la Tabla 1.3 se muestran los resultados que se obtuvieron en un estudio relacionado con la fermentación aerobia de vinazas tequileras, se reportó la composición enfocándose en otros compuestos, tales como azúcares, alcohol y acidez. Las concentraciones encontradas de los ácidos acético, láctico y tartárico son similares a las encontradas en vinazas de caña de azúcar. Además, se asume que la variación en composición de azúcares reductores, peso seco, cenizas y DBO está relacionada con variaciones propias del proceso y de factores que no se controlan normalmente como riqueza alcohólica uniforme en todas las destilaciones, que el volumen adicionado de piloncillo no es constante, tiempos de fermentación diferentes, variaciones de temperatura, etc. (Fuentes, 1990).

| Compuesto (mg/L) | Intervalo |
|---------------------------|---------------|
| Ácido Tartárico | 2,100-5,600 |
| Ácido Láctico | 2,500-6,800 |
| Ácido Acético | 1,600-4,500 |
| Azucares reductores | 1,700-17,700 |
| Cenizas | 2,200-12,900 |
| Peso seco | 1,100-19,500 |
| Solidos sedimentables (%) | 2-52 |
| pH | 3.6-4.6 |
| DBO | 16,162-35,102 |

Tabla 1.3. Composición de las vinazas tequileras. Datos de 10 lotes de una industria tequilera (Fuentes, 1990)

Los estudios realizados por Mancilla-Margalli y López (2002), los cuales estuvieron enfocados a la generación de compuestos de Maillard durante la cocción del agave, a partir de la hidrólisis de la inulina, indicaron la formación de furanos, piranos, aldehídos y compuestos de nitrógeno y azufre en exudados de agave. También se tuvo presencia de 2-metil-furoato, el 5-hidroximetil furfural y de los ácidos grasos de cadena larga y corta como los compuestos más abundantes. Dichos compuestos son de suma importancia en el olor y aroma característicos del tequila, por lo que se presume que algunos de ellos no son digeribles por las levaduras durante la etapa de fermentación y que forman parte de la





fracción no volátil, principalmente los compuestos producidos en las reacciones Maillard que permanecen en las vinazas después de la destilación.

Se estima que un 80% de las vinazas son descargadas directamente en cuerpos de agua (ríos, arroyos, lagos o depósitos), en el alcantarillado municipal o se descarga directamente en el suelo sin haber recibido antes el tratamiento adecuado (López- López, et al., 2010; García-Sánchez, et al., 2018).

El alto contenido de materia orgánica y el color reducen la penetración de luz en ríos, lagos y lagunas, haciendo que disminuya la actividad fotosintética de organismos acuáticos; esto disminuye la concentración de oxígeno disuelto, lo que causa un deterioro de la vida acuática (Iñiguez y Hernández, 2010).

1.3. Tecnologías para el tratamiento de vinazas tequileras

En México los trabajos de digestión anaerobia con vinazas tequileras se iniciaron a principio de los años 90 en reactores empacados, reactores UASB y filtros anaerobios (López-López y Contreras-Ramos, 2015). En un estudio Pinedo (1990) reportó la remoción de DBO de un 71% con un TRH de 2.5 días, obtuvo un rendimiento máximo de producción de biogás de 126 L/d y un porcentaje de metano del 50%, se trabajó con una temperatura de 32 °C y un pH entre 7 y 8.

Posteriormente, para evaluar el efecto de recirculación de la vinaza sobre la acidificación del reactor, Ilangovan et al. (1996) y Álvarez et al. (1995) realizaron el arranque mediante incrementos escalonados de carga orgánica volumétrica en dos reactores UASB, con y sin recirculación (relaciones 1:1 y 1:8). En este caso la recirculación permitió alimentar cargas mayores hasta de 22 kg DQO/m³d y remoción de DQO del 86%. Una aplicación específica de las vinazas en reactores de película fija lo reportó Voellger (2000), quien usó un reactor anaerobio de lecho fluidizado y película fija, con piedra pómez como material de soporte. El sustrato fue vinazas tequileras 100% agave, con una DQO de 54 kg/m³ y pH de 3.3. El arranque se realizó por lote, primero se alimentó con vinaza en una concentración de 1.5 kg DQO/m³, con adición de nutrientes N y P; la carga se incrementó a 9 kg DQO/m³d, con adición de metanol y acetato de sodio, para favorecer el desarrollo de bacterias metanogénicas. En la experimentación en continuo la carga orgánica se incrementó de 7.25 kg DQO/m³d hasta 20.58 kg DQO/m³d, con una temperatura de 35 °C y TRH de 2 días.

Espinoza-Escalante et al. (2008) estudiaron los efectos de tres pretratamientos para aumentar la eficiencia de la hidrolisis en las vinazas, dichos experimentos se llevaron a cabo en reactores batch variando condiciones de operación, tales como la sonicación, pH y la temperatura, con lo cual se obtuvo que para mejores resultados de producción de H_2 es necesario un pH de 7, la temperatura de 150 °C/30 min, un tratamiento de Sonicación





Ultrasónica de 47 kHz/30 min y con un TRH de 1 día. La principal desventaja del tratamiento es el requerimiento energético para elevar la temperatura de las vinazas.

En los estudios realizados por Espinoza-Escalante et al. (2009) se analizó el efecto de pH, la temperatura y el tiempo de retención hidráulica en un proceso semicontinuo en reactores anaerobios, concluyendo que para la mayor producción de metano la temperatura optima es de 35 °C, con un TRH de 5 días, además es necesario incrementar el pH de la vinazas de 3.5 a 6.5 como mínimo para permitir que el proceso sea más eficiente, mientras que en los estudios realizados por Buitrón y Carbajal (2010), se evaluó el efecto de dos temperaturas (25 y 35 °C) y del tiempo de retención hidráulico (12 y 24 h) para la producción de hidrógeno y metano a partir de vinazas tequileras sin un pretratamiento. Al trabajar con una temperatura de 35 °C y un tiempo de retención hidráulico de 12 horas, se logró producir una velocidad de producción máxima de hidrógeno de 50.5 mL H₂/L h con un contenido de hidrógeno en el biogás promedio de 29.2 ± 8.8% y se obtuvo cuando el reactor se alimentó con 3 kg DQO/m³, en cambio se observó que al aplicar el TRH de 24 h y la temperatura de 35 °C se tuvo presencia de metano.

Méndez-Acosta et al. (2010) evaluaron el rendimiento de un reactor con recirculación tipo CSTR con capacidad de 5 L. En el estudio se analizó el efecto de la DQO del influente desde 10 hasta 33 kg DQO/m³, el TRH se varió de 14 a 5 días y la temperatura se mantuvo en 35 ± 1 °C. Con ello se demostró que es posible mantener una eliminación del 90-95% de DQO, una producción de biogás de 537 L por kg de DQO eliminado y con más del 60% del contenido de metano en el biogás resultante. Los resultados también indicaron que el lodo anaerobio aclimatado tolera cambios de COV de 1 a 6 kg DQO/m³ d.

Buitrón et al. (2014), estudiaron la producción de hidrógeno y metano durante el tratamiento de vinazas tequileras en reactores anaerobios de dos etapas. Las vinazas tequileras fueron introducidas primeramente en un reactor de secuencia de lotes tipo SBR, la descarga de este reactor alimento a un reactor UASB. En el reactor SBR se evaluaron diferentes concentraciones de vinazas que van desde 0.5 kg de DQO/m³ hasta 16 kg de DQO/m³ mediante el uso de lodo anaerobio pretratado térmicamente como inóculo para la producción de hidrógeno. La tasa de producción volumétrica máxima de hidrógeno y la producción específica de hidrógeno que se alcanzaron fueron de 57.4 \pm 4.0 mL H₂/L h y 918 ± 63 mL H₂/g SSV d, respectivamente, con una concentración de sustrato de 16 kg DQO/m³ y 6 h de TRH. El efluente del reactor SBR se usó para la producción de metano en el reactor UASB, donde se ajustó el pH con bicarbonato de sodio en un rango de 6.8 a 7.5. La mayor composición de metano en el biogás se alcanzó en un 68% a una concentración de 1.636 kg de DQO/m³. La tasa de producción volumétrica, la tasa de producción específica y el rendimiento de metano que se alcanzaron fueron de 0.0117 \pm 0.0007 L CH_4/L h, 0.0072 ± 0.0004 L CH_4/g DQO h y 0.2579 ± 0.0138 L CH_4/g DQO, respectivamente, con un TRH de 24 h. Se logró una eliminación total de materia orgánica en este proceso de dos etapas del 73-75%. Se se mantuvo la temperatura en 35 °C.





Buitrón et al. (2014), evaluaron un reactor de lecho fijo para la producción de biohidrógeno utilizando vinazas tequileras como sustrato. El reactor tenía un volumen de trabajo de 1.7 L y estaba empacado con anillos de poliuretano que se utilizaban como material de apoyo para la inmovilización de la biomasa. Los experimentos se llevaron a cabo en modo continuo, la temperatura se mantuvo constante en 35 ± 1 °C, el TRH se fijó en 4 h y el pH estuvo en 4.7 ± 0.01 . Para aclimatar a los microorganismos productores de H₂, el contenido de glucosa se redujo gradualmente del 100 al 0% mientras que las vinazas se incrementaron, teniendo como DQO total 30 kg DQO/m³. El rendimiento máximo de H₂ y la tasa de producción de H₂ fueron 1.3 mol de H₂mol/mol de glucosa y 72 ± 9 ml de H₂/ (L_{reactor} h), respectivamente. El biogás consistió en CO₂ (36%) e H₂ (64%), no se observó CH₄.

Jáuregui-Jáuregui et al. (2014), examinaron el rendimiento de un biorreactor anaerobio de película fija en condiciones de operación estacionales, el biorreactor fue reiniciado después de ser apagado por 6 meses durante los cuales el inóculo murió. El medio de soporte de la biopelícula consistió en tres tubos de PVC equipado con placas con forma de cruz interna para aumentar el área de superficie. El pH de las vinazas se mantuvo alrededor de 6.5–7.0 al agregar una solución de NaOH y la temperatura se mantuvo en 35±2 °C. El procedimiento de puesta en marcha, consistió en aumentar simultáneamente la concentración de DQO de 1 a 20 kg DQO/m³, así como el TRH de 1 a 4 días, lo que resulta un aumento de tasa de carga orgánica de 1.5 a 8 kg DQO/m³/d. El procedimiento de puesta en marcha propuesto alcanzó una biopelícula estable en un período bastante corto (28 días) a pesar de la relación desequilibrada de DQO/N/P y el uso de inóculo no aclimatado. Durante la fase de operación la eliminación de DQO fue del 90% bajo la influencia de tasa de carga orgánica de 8 kg DQO/m³/d y un TRH de 4 días. Además, la producción de biogás alcanzó un máximo que fue de aproximadamente 0.357 L por g de DQO eliminada con una composición de metano en torno al 75%.

En otro estudio realizado por Marino-Marmolejo et al., (2015), evaluaron la influencia del TRH sobre la remoción de DQO en el tratamiento de las vinazas tequileras. En un reactor UASB de 1.2 L se realizaron experimentos en continuo variando el TRH entre 36 y 6 h, con COV de 5 a 30 kg de DQO/m³ d y una temperatura constante de 37 ± 1 °C. Los valores más altos de eliminación de DQO (alrededor del 70%) fueron obtenidos con una TRH de 12 h y una COV de 5 kg de DQO/m³ d (fase I). Las tasas más bajas de eliminación de DQO (alrededor del 36%) se obtuvieron con una TRH de 6 h. Este TRH promovió la producción y la acumulación de AGV en el sistema (4.11612 kg de AGV m³ total); alcanzando la concentración de AGV más alta en este experimento. La producción volumétrica de gas obtenida con una TRH de 6 h fue 1.09 L gas/L_{reactor} d.

López-López et al. (2015), evaluaron el efecto de la alcalinidad y la concentración de AGV sobre la remoción de DQO y la producción de metano en el tratamiento de las vinazas tequileras. Fue estudiada en un reactor UASB con un volumen total de 2.25 L, con recirculación en el efluente para así reducir el impacto de los AGV y la concentración de





materia orgánica presente, lo que induce la estabilidad del reactor. La vinaza de alimentación se ajustó a un pH de 7.00 con soluciones de NaOH y NaHCO₃ a 1.0 N, la temperatura se mantuvo en 35 °C y el TRH se estableció a 48 h. El reactor UASB fue operado durante 235 días con COV de 2.5 a 20.0 kg DQO/m³d, logrando una eficiencia de eliminación de DQO superior al 75%, cuando se tuvo una carga de 15 kg DQO/m³d, con un rendimiento de metano de 0.335 L de CH₄/g DQO, manteniendo una relación de AGV/Alc. \leq 0.5. Por lo tanto, se estableció una relación óptima de AGV/Alc para el sistema que funcionó en condiciones estables para el tratamiento de las vinazas de Tequila.

Para el tratamiento de las vinazas de tequila Arreola-Vargas et al. (2017), evaluaron el desempeño de un reactor de lecho empacado con tubos de PVC como medio de soporte para el desarrollo de la biopelícula, con un volumen de trabajo de 445 L y lleno con los tubos de PVC, fue operado durante 231 días. Las tasas de carga orgánica se incrementaron de 4 a 12.5 kg DQO/m³ d, primero disminuyendo el TRH de 5 a 2 días y luego aumentando la concentración de DQO de 20 a 25 kg DQO/m³. Con el fin de proporcionar condiciones homogéneas dentro del reactor, las vinazas del influente se mezclaron con el efluente por medio de recirculación. La temperatura se controló a 35 °C y el pH se mantuvo en 7 agregando NaOH. La eliminación de DQO y el rendimiento de metano se mantuvieron durante toda la operación del reactor en 85-89% y 0.24-0.28 L de CH₄/g DQO agregado, respectivamente. Mientras tanto, se alcanzó la tasa máxima de producción volumétrica de metano de 3.03 L CH₄/d cuando la tasa de carga orgánica fue de 12.5 kg DQO/m³ d.

Para el tratamiento de las vinazas tequileras Toledo-Cervantes et al. (2018), evaluó dos reactores anaerobios de lecho empacado con flujo continuo conectados en serie durante 335 días, fueron empacados con tubos de PVC como medio de soporte, el volumen de trabajo fue de 4 L para el reactor acidogénico (reactor A) y 8 L para el metanogénico (reactor M). la temperatura en ambos reactores fue controlada a 35 °C, mientras que el pH se controló a 5 y 7.7 añadiendo NaOH al reactor A y M, respectivamente. En el reactor A el TRH se varió de 2.6 a 1 día, la DQO se mantuvo en 20 kg/m³ y en el reactor M el TRH se varió de 6 a 2.2 días. Las tasas de carga orgánica oscilaron entre 7.7 y 29 kg DQO/m³d para el reactor A y de 2.7 a 12 kg DQO/m³d para el reactor M. Los resultados mostraron que el reactor A se mantuvo estable a tasas de carga orgánica menores de 19.4 kg DQO/m³ d, mientras que los AGV del efluente del reactor A se transformaron en biogás en el reactor M. La producción de biogás (hasta 0.00135 m³/h) y rendimiento de metano (0.29 L de CH4/g DQO) confirmó el potencial de la configuración del reactor de lecho empacado para una alta eliminación de DQO del 83%.

En la Tabla 1.4 se hace un resumen de las contribuciones del tratamiento de vinazas tequileras utilizando digestión anaerobia. A pesar de que existen diversos estudios de la remoción de materia orgánica para este tipo de aguas residuales, la utilización del biogás como subproducto de la digestión anaerobia para la generación de energía aún está en debate.





Tabla 1.4. Contribuciones al tratamiento de vinazas tequileras utilizando digestión anaerobia

| Tipo de reactor | Régimen de flujo | Temp. (°C) | TRH (días) | Carga orgánica (kg DQO/m ³ d) | Remoción de DQO (%) | Rendimiento de metano (L de CH ₄ /g DQO) | Referencias |
|---|---------------------|---------------|---------------|---|------------------------------|--|--|
| Filtro Anaerobio | Continuo | 32 | 2.5 | 0.01 | - | - | Pinedo, 1990 |
| Reactor UASB sin y con Recirculación | Continuo | - | - | 22 | 86 | - | Álvarez et al. 1995 Ilangovan et al. 1996 |
| Reactor de Lecho Fluidizado | Continuo | 35 | 2 | 9.9 | 90 | - | Voellger, 2000 |
| Reactor UASB | Lote | 70 | 1 | 64 | - | - | Espinoza- Escalante et al; 2008 |
| Reactor UASB | Semicontinuo | 35 | 5 | 64 | - | - | Espinoza- Escalante et al; 2009 |
| Reactor AnSBR | Lote | 35 | 1 | 3 | - | - | Buitrón y Carbajal, 2010 |
| Reactor con recirculación tipo CSTR | Lote y Continuo | 35 | 14 a 5 | 10-33 | 90-95 | - | Méndez – Acosta et al. 2010 |
| Reactor SBR y UASB | Lote y Continuo | 35 | 1 | 1.636 | 73-75 | 0.2579 | Buitrón et al. 2014 |
| Reactor de lecho fijo | Lote y Continuo | 35 | 0.16 | 30 | - | - | Buitrón et al. 2014 |
| Reactor anaerobio de película fija | Lote | 35 | 4 | 20 | 90 | 0.357 | Jáuregui- Jáuregui et al. 2014 |
| Reactor UASB | Continuo | 37 | 0.25 | 5 | 70 | - | Marino- Marmolejo et al., 2015 |
| Reactor UASB | Lote | 35 | 2 | 15 | 75 | 0.335 | López- López et al. 2015 |
| Reactor de lecho empacado | Lote y Continuo | 35 | 2 | 25 | 85-89 | 0.28 | Arreola- Vargas et al. 2017. |
| Reactores de lecho empacado | Continuo | 35 | 3.4 | 20 | 83 | 0.29 | Toledo- Cervantes et al. 2018 |





1.4. Digestión anaerobia

En el proceso de la digestión anaerobia, la materia orgánica presente en el agua residual es transformada por la acción de los microorganismos en biogás (mezcla de CH_4 y CO_2), materia orgánica degradada que continua en disolución y nuevos microorganismos (Fernández-Polanco y Seghezzo, 2015). Los procesos de digestión anaerobia se pueden llevar a cabo en diferentes lugares en donde se encuentre disponible materia orgánica y el potencial redox sea bajo es decir en ausencia de oxígeno (López-Vázquez, et al. 2017).

Van Haandel y Lettinga (1994) plantearon cuatro fases diferentes en el proceso global de la digestión anaerobia, desde polímeros orgánicos (proteínas, carbohidratos y lípidos) hasta metano. Las cuatro fases en las que puede dividirse el proceso de digestión anaerobia son: hidrolisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis. En la Figura 1.3 se ilustra la secuencia de realización de estas fases.



Figura 1.3. Diagrama del flujo de energía en la degradación anaerobia de la materia orgánica particulada de metano (Gujer y Zehnder, 1983)





El ecosistema anaerobio es el resultado de complejas interacciones entre microorganismos de varias especies. Los grupos de bacterias principales y las reacciones que se llevan a cabo son (López-Vázquez, et al. 2017):

- Bacterias fermentativas
- Bacterias acetogénicas productoras de hidrógeno
- Bacterias acetogénicas consumidoras de hidrógeno
- Reductores de dióxido de carbono
- Metanógenos acetoclásticos

En la Figura 1.4 se presentan algunas de las especies bacterianas involucradas en el tratamiento anaerobio y su ubicación en las diferentes etapas del proceso de degradación, así como sus principales sustratos.



Figura 1.4. Principales bacterias involucradas en cada etapa de la digestión anaerobia (Stronach, et al. 1986)





1.4.1. Etapas de la digestión anaerobia

De acuerdo a Fernández-Polanco y Seghezzo (2015) las cuatro fases de la digestión anaerobia se describen a continuación:

- 1. Hidrólisis: en esta etapa la materia orgánica compleja (hidratos de carbono, proteínas y lípidos) que forma parte el agua residual se transforma en materia orgánica sencilla como azúcares, aminoácidos y ácidos grasos de cadena larga (AGCL). Es una etapa indispensable del proceso anaeróbico ya que la materia compleja tiene un tamaño demasiado grande como para poder permear a través de la membrana citoplasmática de los microorganismos, que es la encargada de regular el transporte de los alimentos solubles. Los microorganismos encargados de realizar el proceso de depuración sólo son capaces de actuar sobre materia orgánica disuelta. La hidrólisis se produce por acción de enzimas extracelulares segregadas por los microorganismos por lo que esta etapa no puede considerarse como un proceso puramente biológico ya que no tiene lugar dentro de los propios microorganismos. Esta etapa es limitante en efluentes con gran cantidad de sólidos, cuya hidrólisis previa es necesaria, y donde puede considerarse que la velocidad de producción de biogás es proporcional a la velocidad de solubilización de materia orgánica.
- Acidogénesis: las bacterias acidificantes transforman la materia orgánica disuelta generada en la etapa de hidrólisis (azúcares y aminoácidos) en ácidos grasos volátiles (AGV) y mezclas de CO₂ + H₂. La cinética del proceso es relativamente rápida y el pH óptimo bajo. Las bacterias implicadas son facultativas.
- 3. Acetogénesis: las moléculas orgánicas de pequeño tamaño generadas en la etapa de acidogénesis, sobre todo los ácidos grasos volátiles (AGCL, propionato, valerato y butirato), son transformadas en acetato y mezclas de CO₂ + H₂. Las bacterias que llevan a cabo esta etapa reciben el nombre de bacterias facultativas acetogénicas y viven en estrecha colaboración con las bacterias metanogénicas.
- 4. Metanogénesis: es la única etapa estrictamente anaeróbica y en ella las bacterias metanogénicas producen CH_4 a partir de acetato o de mezclas $CO_2 + H_2$ generados en la etapa anterior. Las características fundamentales de la metanogénesis que influirán de forma definitiva en el éxito del proceso anaeróbico de tratamiento de aguas residuales son:
 - La cinética del proceso y la velocidad de formación de nuevas bacterias son bajas.

- Las bacterias metanogénicas son muy sensibles a las condiciones ambientales en las que se desarrolla el proceso (temperatura, tóxicos, nutriente, etc.).

- Las bacterias metanogénicas son estrictamente anaeróbicas.

- El pH de trabajo es próximo a 7.





En un esquema global, se pueden distinguir los siguientes sub-procesos (López-Vázquez, et al., 2017):

- 1) Hidrólisis de biopolímeros:
- Hidrólisis de proteínas.
- Hidrólisis de polisacáridos.
- Hidrólisis de grasas.
 - 2) Acidogénesis/fermentación:
- Oxidación anaerobia de aminoácidos y azúcares.
- Oxidación anaerobia de ácidos grasos de cadena larga y alcoholes.
 - 3) Acetogénesis:

- Formación de ácido acético e H_2 a partir de los productos intermedios (especialmente AGV).

- Homoacetogénesis: formación de ácido acético a partir de H₂ y CO₂.
 - 4) Metanogénesis:
- Formación de metano a partir de ácido acético.
- Formación de metano a partir de hidrógeno y dióxido de carbono.

1.4.2. Aspectos microbiológicos

Los procesos anaerobios se desarrollan a través de mecanismos complejos en los que han de intervenir diferentes familias de bacterias. Básicamente, la degradación anaerobia se realiza por dos grupos de bacterias: bacterias productoras de ácidos y bacterias productoras de metano. A continuación, se presentan sus características de estas bacterias según lo reportado por Fernández-Polanco y Seghezzo (2015).

1.4.2.1. Bacterias productoras de ácidos

Existen diversos grupos de bacterias que fermentan hidratos de carbono anaeróbicamente para producir CO_2+H_2 y una mezcla de AGV: acético, propiónico, butírico, valérico, isovalérico, entre otros, dependiendo de la concentración de H₂ en el medio. Cuando la concentración de H₂ en el gas producido en la digestión es muy baja (5-50 ppm) existe una preferencia en la formación de acético. Cuando aumenta la concentración de H₂, disminuye la proporción de ácido acético formada y aumenta la proporción de ácidos de cadena larga (propiónico, butírico, etc.).





• Bacterias acidogénicas

Estas bacterias pueden ser anaerobias facultativas o estrictas de crecimiento rápido (tiempo mínimo de duplicación 30 min). Fermentan la glucosa para producir CO₂, H₂ y una mezcla de ácidos acético, propiónico y butírico en función de la concentración de hidrógeno en el medio de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$C_{6}H_{12}O_{6} + 4H_{2}O \longrightarrow 2CH_{3}-COO^{-} + 4H^{+} 2HCO_{3}^{-} + 4H_{2}$$

$$acetato bicarbonato$$

$$\Delta G^{0} = -206 \text{ kJ/mol}$$

$$C_{6}H_{12}O_{6} + 2H_{2}O \longrightarrow CH_{3}CH_{2}CH_{2} - COO^{-} + 2HCO_{3}^{-} + 3H^{+} + 2H_{2}$$

$$\Delta G^{0} = -254.6 \text{ kJ/mol}$$

Donde:

 ΔG^{o} = Energía libre de formación (o de Gibbs) a 25° C y 1 atmósfera de presión. El signo negativo indica que la reacción libera energía.

Durante la acidogénesis, la velocidad específica de crecimiento obtenida con glucosa (μ Glucosa), es de 0.05 a 0.3 h⁻¹.

Las bacterias anaerobias estrictas del género Clostridium constituyen una fracción importante de la población anaerobia responsable de la primera etapa, pero se ha reportado también la presencia de otros grupos bacterianos tales como Bacteroides, Bacillus, Enterobacteriaceae, Pelobacter, Acetobacterium e Ilyobacter.

Debido a la rapidez de las reacciones hidrolíticas y fermentativas de esta etapa, una sobrecarga orgánica produce un exceso de AGV que acidifican el sistema. Además de los ácidos grasos volátiles, se producen alcoholes y ácidos dicarboxílicos.

• Bacterias acetogénicas productoras obligadas de hidrógeno (OPHA)

Durante la acetogénesis, los productos de la fermentación son convertidos en acetato, hidrógeno y dióxido de carbono por un grupo de bacterias denominadas "bacterias acetógenas productoras obligadas de hidrógeno" (Obligated Hydrogen Producing Acetogen, OHPA).

Estas bacterias son inhibidas por el hidrógeno que producen y, por tal razón, viven en una relación sintrófica con las bacterias metanógenas hidrogenófilas (MH) quienes se encargan de consumir H₂.





Su existencia fue deducida, a partir de las limitaciones metabólicas que se conocían de los otros grupos de bacterias. Las bacterias OHPA convierten, en asociación con metanógenas hidrogenófilas, los ácidos propiónico y butírico en ácido acético de acuerdo a las ecuaciones:

 $4CH_{3}-CH_{2}-COO^{-} + 3H_{2}O \longrightarrow 4CH_{3}-COO^{-} + 3CH_{4} + HCO_{3}^{-} + H^{+}$ acetato metano bicarbonato ión hidronio $\Delta G^{0'} = -102.4 \text{ kJ/reacción}$ $2CH_{3}-CH_{2}-COO^{-} + H^{+} + 2H_{2}O \longrightarrow 3CH_{3}-COO^{-} + 2CH_{4} + 2H^{+}$ butirato $\Delta G^{0'} = -34 \text{ kJ/reacción}$

Durante la acetogénesis, la velocidad de crecimiento obtenida con butirato (μ HBT) es de 0.015 h⁻¹, y de 0.013 h⁻¹ con propionato (μ HPr) como sustrato.

La degradación del propionato a acetato se detiene cuando existen concentraciones de H_2 en el biogás de 500 – 50,000 ppm (Mosey, 1983).

• Bacterias acetogénicas.

Este grupo es capaz de transformar una mezcla de hidrógeno, dióxido de carbono y algunos sacáridos como la glucosa y fructosa, en acetato de acuerdo con la siguiente reacción:

 $4H_2 + 2HCO_3^- + H^+ \longrightarrow CH_3 - COO^- + 4H_2O$ acetato $\Delta G^{0'} = -104.6 \text{ kJ/reacción}$

El crecimiento reportado para las especies acetógenas mesófilas que crecen en una mezcla de hidrógeno-dióxido de carbono (H₂-CO₂) es de 0.4 a 1.9 d⁻¹.

1.4.2.2. Bacterias productoras de metano

• Bacterias metanogénicas.

Las bacterias metanógenas son esenciales para la digestión anaerobia ya que son las únicas que pueden catabolizar la reacción a partir de acetato e hidrógeno para dar como productos gaseosos metano (CH₄) y dióxido de carbono (CO₂), en ausencia de energía luminosa o aceptores de electrones exógenos como oxígeno (O₂), nitritos (NO₂) nitratos (NO₃) y sulfatos (SO₄²⁻).

Con base en estudios genéricos y bioquímicos este grupo tiene una posición filogenética especial (Archeobacterias), ya que su pared celular no contiene mureína y su membrana citoplásmica está constituida fundamentalmente por hidrocarburos isoprenoides, en lugar de





ésteres de glicerina y ácidos grasos como el resto de las bacterias. Se encuentran en la naturaleza en ambientes donde predomina ausencia total de oxígeno. Contienen coenzimas específicas como la M (CoM), la F-420, F-432 y F-430 que no han sido encontrados en otros organismos a excepción del F-420. Su constitución química diferente se hace ostensible gracias al F-420, que da una fluorescencia a una longitud de luz ultravioleta de 420 nm. La CoM, es un ácido que toma parte en la síntesis de metano como portadora de grupos metilo, a través de una metil CoM intermediaria.

La composición inorgánica de las bacterias metanógenas muestra que contiene los nutrientes esenciales Nitrógeno (N), Fósforo (P) y Azufre (S) en concentraciones normales, mientras que algunos micronutrientes como Níquel (Ni), Hierro (Fe) y Cobalto (Co), están presentes en concentraciones más altas a diferencia de otros microorganismos, lo que implica un requerimiento particular de estos elementos por dichas bacterias.

• Bacterias metanógenas acetoclásticas

Son las bacterias que producen metano a partir del ácido acético. Normalmente alteran el pH del medio debido a la eliminación del ácido acético y la producción de CO_2 que al disolverse forma una solución amortiguadora de bicarbonato (HCO₃⁻). La reacción de formación de metano es la siguiente:

 $CH_{3}-COO^{-} + H_{2}O \longrightarrow CH_{4} + HCO_{3}^{-}$ metano ión bicarbonato $\Delta G^{0} = -31.0 \text{ kJ/mol}$

Esta reacción es de suma importancia para la digestión anaerobia dado que produce el 73% del metano. Durante la metanogénesis, la velocidad de crecimiento obtenida con acetato (μ Hac) es de 0.014 h⁻¹.

• Bacterias metanógenas hidrogenófilas

Utilizan el hidrógeno producido en la oxidación anaerobia para reducir el CO_2 que proviene de la etapa de fermentación a CH_4 según la siguiente ecuación:

$$CO_2 + 4H_2 \longrightarrow CH_4 + 2H_2O$$

dióxido de carbono
 $\Delta G^{0'} = -131 \text{ kJ/reacción}$

La velocidad de crecimiento obtenida con hidrógeno (μH_2) es de 0.06 h⁻¹ durante la metanogénesis.

Esta reacción tiene una doble función en el proceso de la digestión anaerobia, por un lado, producir metano y, por el otro, eliminar el H_2 gaseoso. Esta eliminación actúa sobre el




potencial redox de la fermentación y permite a las bacterias acetógenas regenerar su NADH+, lo que les ayuda a continuar la síntesis del ácido acético.

Al consumir hidrógeno regulan la producción de ácidos y la mezcla de estos generados por las bacterias acidógenas. El hidrógeno también controla las velocidades a las que el ácido propiónico y el butírico son convertidos en ácido acético de acuerdo con la relación sintrófica. Por consiguiente, se puede considerar que las metanobacterias utilizadores de H₂ regulan la digestión anaerobia.

1.4.2.3 Bacterias sulfato-reductoras

• Bacterias sulfato-reductoras (SR)

Otras bacterias presentes en los digestores anaerobios, especialmente cuando hay presencia de sulfatos, son las llamadas sulfatoreductoras, que son organismos capaces de reducir los sulfatos a sulfuros de acuerdo a la reacción:

$$SO_4^= + 4H_2 + 2H^+ \longrightarrow H_2S + 4H_2O$$

ácido sulfhídrico

Estas bacterias utilizan, en medio anaerobio, el sulfato como aceptor final de electrones y la materia orgánica como donador. Su importancia es grande ya que puede competir con las metanobacterias impidiendo la formación de metano. Aunque en general, las sulfatoreductoras utilizan ácido pirúvico y láctico, algunas pueden utilizar también acético en competencia con las metanobacterias.

Sulfatobacterias
$$CH_3$$
- $COO^- + SO_4^= + H^+ \longrightarrow H_2S + 2HCO_3$
 $\Delta G^{0'} = -113 \text{ kJ/mol}$
Metanobacterias CH_3 - $COO^- + H_2O \longrightarrow CH_4 + HCO^-$
 $\Delta G^{0'} = -31 \text{ kJ/mol}$

De estas dos reacciones, la más favorecida termodinámicamente es la sulfatoreductora. Sin embargo, en un digestor anaerobio esta reacción no se lleva a cabo en forma significativa a menos que los sulfatos se encuentren en concentraciones elevadas; en éste caso la producción de H_2S puede provocar problemas de corrosión en los reactores anaerobios.

1.4.3. Factores ambientales relacionados con la digestión anaerobia

Los microorganismos involucrados en la digestión anaerobia requieren condiciones ambientales específicas, para su crecimiento y actividad óptima, que se verán manifestadas en un incremento de la biomasa, así como en altos porcentajes de remoción de materia orgánica. Algunos parámetros están claramente tipificados, no así otros en que el intervalo no ha sido bien delimitado. Entre los parámetros ambientales más importantes que inciden





en la digestión anaerobia, se encuentran la temperatura, el pH y los nutrientes, a continuación, se desglosa cada uno de estos parámetros (Moreno, et al. 2007).

1.4.3.1. Temperatura

La temperatura a la que opera un reactor influye de manera importante en la actividad de la biomasa, dado que las reacciones bioquímicas son directamente afectadas por este parámetro. Los microorganismos anaerobios se dividen, de acuerdo con su temperatura, en tres categorías: psicrófilos (inferior a 20° C), mesófilos (20 a 40°C) y termófilos (45 a 65°C). Las bacterias metanógenas mesófilas tienen una temperatura óptima de 37°C, con límites entre 30 y 40° C. Sin embargo, estas bacterias pueden adaptarse para operar fuera de ese intervalo, aunque con eficiencias menores. Los microorganismos presentes, así como las características del proceso difieren en cada intervalo de temperatura como se puede observar en la Tabla 1.5.

 Tabla 1.5. Características del proceso de digestión anaerobia, de acuerdo al intervalo de temperatura en que se efectúa la metanogénesis

| | Mesófila (20 a 40° C) | | Termófila (45 a 65° C) |
|---|------------------------------------|---|--|
| • | Menor vapor de agua en el gas | • | Mayor actividad |
| • | Mayor población metanógena | • | Menor TRH |
| • | Menos CO ₂ en el gas | • | Menor formación de lodo |
| • | Balance energético más favorable | • | Destrucción de microorganismos patógenos |
| • | Mayor experiencia en su aplicación | • | Equilibrio microbiano frágil |
| | | • | Mayor actividad metanógena de la biomasa |

Se sabe que las bacterias metanógenas pueden permanecer activas a temperaturas de 8 y 10°C, pero la actividad de la biomasa y la eficiencia del tratamiento anaerobio, disminuyen un 10–20% de los valores obtenidos a 35° C (Stronach et al. 1987).

Los cambios de temperatura en el intervalo mesófilo pueden tolerarse, pero cuando la temperatura desciende, la carga de un digestor anaerobio también debe ser disminuida de acuerdo con el descenso de la actividad esperada. No es aconsejable incrementar la temperatura de reactores mesofílicos por encima de 40°C, ya que a temperaturas más altas ocurre un rápido deterioro de las bacterias. Los procesos anaerobios, generalmente, se operan en el intervalo mesófilo de 25 a 40°C.

En el caso de aguas residuales con temperaturas elevadas, la operación termófila a 50 y 60°C, puede ser adecuada ya que en este intervalo se logran altas velocidades de reacción, pero es poco común por la dificultad de mantener estas temperaturas y por la fragilidad de la población anaerobia que se desarrolla bajo estas condiciones. La temperatura óptima de procesos anaerobios termófilos es de 55°C con una actividad de la biomasa en un 25 a 50% mayor que la obtenida en condiciones mesófilas.





Un problema con los procesos termófilos es el bajo rendimiento másico (50% del rendimiento a 35°C), que trae como consecuencia arranques y adaptaciones lentos a variaciones de carga orgánica, cambios de sustratos o sustancias tóxicas. Además, las células bacterianas tienen una tendencia a lisarse rápidamente a altas temperaturas, por lo que sólo pueden existir bajo condiciones de crecimiento exponencial. Existen pocas especies capaces de crecer a altas temperaturas.

Por otra parte, las bacterias termófilas producen altos niveles de AGV residuales que llegan a ser del orden de 1000 mg/l en lugar de los 300 mg/l encontrados en condiciones mesófilas.

En el caso de la metanogénesis termófila, la respuesta a cambios de temperatura súbitos es el paro temporal de la actividad, lo cual frena el proceso si la carga inicial es alta; pero si el cambio de temperatura es gradual, la actividad no se detiene totalmente. Esto trae como consecuencia, una disminución de la estabilidad ecológica en un proceso termófilo, y lo hace inadecuado como tratamiento en aquellos casos de donde existen cambios continuos de temperatura.

1.4.3.2. pH y alcalinidad

De forma similar a la temperatura, el pH en los reactores anaerobios, ejerce una gran influencia sobre la actividad de los microorganismos.

El pH óptimo para la actividad de los diferentes grupos involucrados en la digestión anaerobia, depende del grupo al que pertenecen; sin embargo, se sabe que el intervalo en el que todas las bacterias pueden interactuar es alrededor de la neutralidad (6.2 a7.8) con preferencia entre 7.0 y 7.2 (McCarty, 1964).

En el caso de las bacterias acidogénicas el pH está entre 5 y 6.5 y, para las metanógenas debe estar por arriba de 6.5. Por tanto, el pH de un reactor debe mantenerse en un intervalo de 6.5 a 7.5. Si éste parámetro, se mantiene en el intervalo señalado, se considera que existe una actividad bioquímica balanceada. La influencia del pH sobre la producción de metano, se relaciona principalmente con la concentración de Ácidos Grasos Volátiles (AGV's) provenientes de la fase acidogénica.

Si el proceso de digestión anaerobia no se controla, la producción biológica de los AGV's y del CO_2 tiende a incrementar la acidez en el reactor con la consecuente reducción del pH.







La regulación del pH en un reactor anaerobio, se lleva a cabo mediante el sistema ácidobase, que es el resultado de las reacciones que ocurren durante los procesos de degradación con la consecuente generación de alcalinidad.

La alcalinidad, es la capacidad amortiguadora de un sistema para mantener un determinado pH, por lo que, para mantener un nivel óptimo de pH es necesario tener una buena capacidad amortiguadora. Esta alcalinidad amortigua los cambios bruscos del pH mediante los sistemas ácido-base, carbónico, ortofosfórico y del amonio (NH_4^+) .

Otro punto de gran importancia, es la influencia del pH sobre la forma y proporción en que se presentan algunos compuestos que son tóxicos para el proceso de la digestión anaerobia como el amoniaco, el H_2S y los AGV. En aguas residuales que no contienen suficiente alcalinidad, el pH del reactor puede controlarse mediante la adición de materiales alcalinos por medio de un sistema de control automático y monitoreo. Sin embargo, bajo circunstancias específicas se ha logrado tratar aguas residuales ácidas, sin la adición de algún agente químico neutralizante, como es el caso de las vinazas provenientes de la fermentación de alcohol.

Otra forma de adicionar alcalinidad al sistema, se logra mediante la recirculación del efluente neutralizado por el propio sistema, para alcalinizar el influente.

Es importante señalar, el cuidado que se debe tener con el uso de agentes químicos en reactores anaerobios. Por ejemplo, la cal es uno de los álcalis más baratos, pero precipitación como Carbonato de Calcio (CaCO₃) causa serios problemas de acumulación de sólidos no deseables. Además, grandes cantidades de un catión simple como Na⁺, que se agregan para el control del pH, pueden llegar a ser potencialmente tóxicas. En estos casos, es preferible utilizar mezclas de neutralizantes, tales como Hidróxido de Calcio (Ca(OH)₂), Hidróxido de Sodio (NaOH) e Hidróxido de Potasio (KOH) para el control del pH.

1.4.3.3. Nutrientes

La digestión anaerobia por ser un proceso biológico requiere además de la fuente de carbono, nutrientes inorgánicos esenciales para el desarrollo de las bacterias y la síntesis de nueva biomasa, así como para incrementar la actividad específica de utilización del sustrato. Los nutrientes esenciales son el nitrógeno y el fósforo (también conocidos como macronutrientes).

El requerimiento de nitrógeno para el proceso anaerobio es sólo una pequeña fracción (0.2 a 0.5) de lo requerido en procesos aerobios. Esto se debe a la baja tasa de crecimiento (síntesis celular) de las bacterias anaerobias. Así mismo, el requerimiento de fósforo es aproximadamente 15% con respecto al nitrógeno.

Sin embargo, algunos estudios han comprobado que el requerimiento de nitrógeno depende del volumen de la biomasa y de la cantidad de carbono; para obtener 60 m³ de metano se





requiere de 1 kg de Nitrógeno (Speece y McCarty, 1962). Para una buena operación de la digestión anaerobia se necesita mantener la relación C:N en 75:1.

La cantidad de nitrógeno y fósforo necesario para el crecimiento anaerobio, se puede estimar por medio de la fórmula empírica de las bacterias, $C_2H_7O_2N$, donde los constituyentes nitrogenados representan el 18% de la masa celular en peso seco.

Si se asume que el 10% de la DQO biodegradable es convertida a nuevas células (el rendimiento de crecimiento celular es 0.1 kg SSV/kg DQO removida), se puede entonces, calcular los requerimientos de nitrógeno y fósforo.

1.5. Procesos para el tratamiento de aguas residuales

En los procesos biológicos la materia orgánica contaminante que se encuentra en forma coloidal o soluble es utilizada como alimento por los microorganismos presentes en los tanques o reactores. De esta forma pueden obtener la energía necesaria para reproducirse y llevar a cabo sus funciones vitales y la materia orgánica es transformada en nuevas células y otros productos que pueden ser más fácilmente degradables. Los procesos biológicos para el tratamiento de las aguas residuales pueden dividirse de dos tipos a) con presencia de oxigeno o aerobios y b) sin presencia de oxigeno o anaerobios. Sin embargo, para la generación de biogás los óptimos a utilizar son los sistemas anaerobios (Moreno, et al. 2007).

Las principales características, de los procesos aerobios y anaerobios, desde el punto de vista energético se esquematizan en la Figura 1.5.



Figura 1.5. Esquema del flujo de energía en los procesos biológicos de tratamiento de aguas residuales

1.5.1. Procesos anaerobios

Se clasifican en tres generaciones (Figura 1.6), de acuerdo a la evolución tecnológica que presenten, la primera corresponde a aquellos procesos donde la biomasa se encuentra en





suspensión; en la segunda generación, los microorganismos son retenidos en el reactor mediante un soporte o bien por sedimentación y; los de la tercera generación, donde los microorganismos están adheridos en un soporte que se expande o fluidifica (Moreno et al., 2007). En esta ocasión solo trataremos al Reactor Anaerobio de Flujo Ascendente.



Figura 1.6. Generaciones de los reactores anaerobios

1.5.2. Reactor anaerobio de flujo ascendente (UASB-Upflow Anaerobic Sludge Blanket) Este tipo de reactor fue desarrollado en Holanda por Lettinga et al. (1980); este sistema no requiere de soporte para retener la biomasa, lo que implica un ahorro importante en costos. Su funcionamiento se basa en la buena sedimentabilidad y actividad de la biomasa producida dentro del reactor (en forma de granos) y el flujo ascendente. Las cargas orgánicas alimentadas a este reactor pueden llegar hasta 40 kg DQO/m³/d.

El reactor UASB consiste en un tanque rectangular o circular, en el cual el residuo (agua o lodo) fluye en dirección de flujo ascendente a través de un lecho de lodos activados anaerobios, este lecho ocupa alrededor de la mitad del volumen del reactor y consiste en gránulos o flóculos altamente sedimentables. Durante el paso a través del lodo anaerobio, se lleva a cabo el proceso de tratamiento mediante el atrapamiento de los sólidos y la conversión de la materia orgánica a biogás y lodo. Las burbujas producidas de biogás ascienden de manera automática hacia la superficie del reactor, llevando consigo agua y partículas de sólidos, es decir, lodo biológico y sólidos residuales. Las burbujas de biogás son dirigidas hacia la superficie gas-líquido en la parte superior del reactor (por medio de deflectores), ayudando a que la GLSS sea más eficiente. Las partículas sólidas caen de nuevo en la parte superior del lecho de lodos, mientras que los gases liberados son capturados en un cono invertido o en alguna estructura similar, localizada en la parte superior del reactor. El agua fluye a través de las aberturas que se encuentran entre los deflectores, llevando algunas partículas de sólidos, las cuales pueden sedimentar en el área de sedimentación debido a que la velocidad de flujo ascendente disminuye con el aumento





del área de la sección transversal. Después de la sedimentación, los sólidos se deslizan hacia el lecho de lodos, mientras que el agua abandona la zona de sedimentación por los vertedores (López-Vázquez, et al., 2017).

El UASB se basa en tres características diferenciales de acuerdo a Fernández-Polanco y Seghezzo (2015):

- Aprovechar la capacidad de la biomasa para crecer agrupada, formando flóculos o incluso gránulos, con una buena velocidad de sedimentación, circunstancia que permiten su permanencia en el interior del reactor, sin ser lavados con el efluente.
- Incluir en la parte superior del reactor un sistema de separación de las fases gaseosalíquida-sólida. En el interior del reactor el gas que asciende provoca la mezcla del líquido y los sólidos, impidiendo la sedimentación de los flóculos de biomasa. El separador trifásico o campana permite la separación de la fase gaseosa, de forma que en la fase exenta de gas las partículas sólidas pueden sedimentar y caer, reincorporándose a la zona activa del reactor.
- La entrada del influente no se hace mediante una única entrada, como en otras tecnologías, sino que se hace de forma regular en toda la base del reactor, mediante un sistema de distribución que aplica flujos iguales por unidad de superficie de la base del reactor.

En la Tabla 1.6 se puntualizan las principales características de este tipo de rectores.

| Ventajas | Desventajas | | | | | | |
|--------------------------------------|---|--|--|--|--|--|--|
| -Elevada capacidad de tratamiento | -Proceso de granulación difícil de controlar | | | | | | |
| -Bajo TRH | -La granulación depende del agua | | | | | | |
| -Baja producción de lodo biológico | -Posibilidad de malos olores | | | | | | |
| -Alta eficacia de eliminación de DQO | -Útil para agua sin SS | | | | | | |
| -Bajo requerimiento energético | -La puesta en marcha puede requerir lodo granular | | | | | | |
| -Fácil construcción | Necesidad de post-tratamiento | | | | | | |

Tabla 1.6. Características del sistema UASB

La turbulencia generada por el flujo de agua residual que ingresa al reactor y el burbujeo ocasionado por la producción de biogás son suficientes para asegurar un buen contacto entre el agua residual y la biomasa bacteriana (Figura 1.7).







Figura 1.7. Diagrama esquemático de un reactor UASB

El reactor UASB puede reemplazar parcial o totalmente muchas de las unidades requeridas en sistemas aeróbicos convencionales, pero siempre es necesario considerar la utilización de desarenadores, rejas de distintos diámetros para la retención de materiales gruesos, y lechos para el secado de los lodos biológicos generados. El efluente de los reactores UASB normalmente necesita tratamiento adicional para remoción de DQO y/o DBO, material orgánico coloidal, patógenos, olores, entre otros parámetros de calidad del efluente, para alcanzar las normas específicas de descarga o reusó (Fernández-Polanco y Seghezzo, 2015).

1.5.2.1. Consideraciones previas al diseño conceptual

El diseño de reactores UASB están basadas en dos aspectos de acuerdo con Fernández-Polanco y Seghezzo, (2015):

1. Características del agua residual (información proporcionada por el cliente).

La composición de las aguas residuales y el caudal son parámetros cruciales para un diseño adecuado. En caso de que sea necesario, se deberá realizar un muestreo adecuado para recoger la información faltante sobre cada uno de estos parámetros. El crecimiento de la población, los cambios en el consumo, la disponibilidad de agua potable y muchos otros factores son también importantes para los propósitos del diseño.

Cuando no hay datos confiables disponibles, se tiene que recurrir a información de carácter general como el consumo del agua potable, la población en el área, las prácticas culturales,





los hábitos alimenticios, etc. Las características básicas de las aguas residuales necesarias para el diseño del reactor en estudio se presentan en la Tabla 1.7.

Tabla 1.7. Información básica necesaria para diseñar un reactor UASB (Fernández-Polanco et al., 2015)

| Parámetro | Valor promedio |
|--|----------------|
| Temperatura (°C) | 20 |
| pH | 7 |
| DQO (Demanda Química de Oxígeno) (mg/L) | 900 |
| DBO (Demanda Bioquímica de Oxígeno) (mg/L) | 600 |
| SST (Sólidos Suspendidos Totales) (mg/L) | 300 |
| Caudal (m^3/d) | 1500 |

2. Consideraciones y suposiciones.

El diseñador de un reactor UASB tiene que hacer siempre un cierto número de suposiciones de partida sobre las cuales se basará todo el diseño conceptual. Si en algún momento del diseño se descubre que alguna de las suposiciones no se aplica, se debe revisar el diseño. Es importante que las suposiciones de partida se entiendan claramente en el documento final para dar más transparencia al proceso de diseño y por razones legales.

1.5.2.2. Cálculos básicos para el diseño del reactor UASB

• TRH

El punto más delicado de todo el proceso de diseño es la selección del TRH y la carga orgánica (CO) apropiada. En caso de que no exista un estudio que haya determinado experimentalmente estos parámetros para las condiciones locales, estos dos valores se obtienen generalmente de una revisión cuidadosa de la bibliografía especializada. Una selección incorrecta de estos parámetros comprometerá la confiabilidad de todo el proceso de diseño.

El TRH es el tiempo que las aguas residuales permanecerán en el reactor y debe ser suficiente para asegurar un tratamiento apropiado:

$$TRH = \frac{V}{Q}$$

Donde:

TRH = Tiempo de retención hidráulica (h) V = Volumen (m³) Q = Caudal (m³/h)





• COV

Por otra parte, la CO es la cantidad de materia orgánica que se introducirá en el reactor. Si se expresa por unidad de volumen del reactor, es la carga orgánica volumétrica (COV):

$$COV = \frac{QxC}{V} = \frac{C}{TRH}$$

Donde:

COV = Carga orgánica volumétrica (kg DQO/m³. d)C = Concentración (kg DQO/m³)

La Carga Orgánica se puede también expresar en términos de la cantidad de materia orgánica alimentada al reactor por unidad masa de sólidos suspendidos volátiles (SSV), suponiendo que los SSV son una indicación de la cantidad de bacterias viables disponibles en el reactor. Esta Carga Orgánica se llama carga orgánica específica (COE) o carga del lodo:

$$COE = \frac{QxC}{VxX}$$

Donde:

COE = Carga Orgánica Específica(kg DQO/kg SSV d)X = Concentración activa de lodo en el reactor (kg SSV/m³)

Los valores de TRH y COV aplicable varían en función del tipo de aguas residuales, de las condiciones climáticas, del caudal y de otros factores.

1.5.3. Producción de biogás

La velocidad de producción de gas, puede utilizarse no solo como parámetro de control, sino también como variable para establecer la estabilidad del reactor. En un reactor estable, la materia orgánica compleja se puede transformar en metano y dióxido de carbono según la siguiente ecuación:

$$C_nH_aO_b + \left(n - \frac{a}{4} - \frac{b}{2}\right)H_2O \rightarrow \left(\frac{n}{2} + \frac{a}{8} - \frac{b}{4}\right)CH_4 + \left(\frac{n}{2} + \frac{a}{8} - \frac{b}{4}\right)CO_2$$

Puede establecerse la relación entre materia orgánica y metano que se produce en su transformación anaeróbica. Para el caso de una molécula tipo, la ecuación puede ajustarse como:

$$C_6H_{12}O_6 + OH_2O \rightarrow 3CH_4 + 3CO_2$$

Igualmente, la Demanda Química de Oxigeno (DQO) teórica puede calcularse estequiométricamente, mediante:

$$C_6H_{12}O_6 + 6 O \rightarrow 6 H_2O + 6 CO_2$$





Y teniendo en cuenta tanto las masas molares de las sustancias implicadas en la reacción, como la definición de DQO:

$$DQO = 192 g O_2 / 180 C_6 H_{12} O_6 = 1067$$

En consecuencia, la relación entre la DQO y el metano producido viene dado por:

$$1 \text{ mol } C_6 H_{12} O_6 = 192 \text{ g } DQ0 = 3 \text{ x } 22.4 \text{ L } CH_4$$

Lo que se traduce en:

$$1 \text{ g DQ0} = (3 \text{ x } 22.4)/192 = 0.35 \text{ mL CH}_4/\text{g DQ0}_{\text{eliminada}}$$

La productividad de cualquier sustancia orgánica queda, establecida como 350 litros de metano medidos en condiciones normales por kg de DQO eliminada en el proceso anaeróbico.

El porcentaje de metano formado depende del estado de oxidación del compuesto. Los hidratos de carbono son transformados en cantidades iguales de metano y dióxido de carbono, el metanol y los lípidos producen más metano que dióxido de carbono, los ácidos fórmico y oxálico más dióxido de carbono que metano, y de la hidrólisis de urea no puede obtenerse metano. Un esquema se muestra en la Figura 1.8.



Figura 1.8. Composición esperada del biogás en función del estado de oxidación del compuesto (Fernández-Polanco y Seghezzo, 2015)

No todo el CO_2 abandona el reactor como gas, dependiendo de las condiciones del medio, parte del CO_2 se transforma en HCO_3^- y CO_3 solubles e insolubles. Variaciones en la producción de CO_2 presente en el gas, son síntoma de variaciones de comportamiento del digestor, y la persistencia de la variación, síntoma claro de inestabilidad. Como es un parámetro de respuesta rápida y fácil análisis, el porcentaje de CO_2 puede tomarse como índice de estabilidad. La cantidad de metano producida por kg de materia degradada





depende del grado de oxidación. Como valores orientativos para la producción de metano pueden tomarse (Fernández-Polanco y Seghezzo, 2015):

| hidratos de carbono | $0.42 - 0.47 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg}$ |
|---------------------|--|
| proteínas | $0.45 - 0.55 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg}$ |
| grasas | 1 m ³ CH ₄ /kg |

Tomando como base la DQO de la alimentación, la producción de metano de referencia es de $0.350 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg}$ DQO eliminada. El biogás puede tener proporciones variables de H₂S y NH₃, formadas a partir de azufre y nitrógeno presente en algunos compuestos orgánicos o presentes en el medio.

El CH₄ puro, es un gas incoloro e inodoro, que constituye entre el 50 y 70% del gas producido por digestión anaerobia, el otro 30 a 50% principalmente es CO₂, con pequeñas cantidades de ácido sulfhídrico (H₂S), nitrógeno (N₂), entre otros. Esta composición está en función de las características que presenta el agua residual a tratar. El gas es más utilizado en aplicaciones de calentamiento, el cual puede emplearse directamente, con unidades de almacenamiento de baja presión. Alternativamente el gas de un reactor de cubierta fija, puede entubarse para ser almacenado en un recipiente (Moreno, et al., 2007).

El biogás generado en los reactores anaerobios como producto de la transformación del material orgánico presente en las aguas residuales, tiene un valor energético que muchas veces no es aprovechado. Esto se debe a que su manejo resulta ser relativamente complicado, debido a que para ciertos usos se tienen que realizar algunos pasos de purificación antes de su almacenamiento y utilización. Estos pasos consisten en el lavado y secado del biogás con objeto de eliminar o disminuir el contenido de ácido sulfhídrico (H₂S) y bióxido de carbono (CO₂), hasta valores en los cuales su efecto corrosivo sea mínimo. El almacenamiento del biogás se realiza en tanques, por lo que se pueden utilizar: tanques de presión baja (que tienen una campana flotante), tanques de presión media cilíndrico, tanques a alta presión y como gas licuado. Conforme aumenta la presión de almacenamiento, los requerimientos de pureza del biogás se incrementan, haciendo costoso su manejo (Moreno, et al., 2007).

1.6. Sistemas bioelectroquímicos

Los sistemas bioelectroquímicos o bioelectrochemical systems (por sus siglas en inglés BES) utilizan microorganismos para catalizar una reacción de oxidación y/o reducción en un electrodo anódico y catódico, respectivamente (Fazal, et al., 2019). El ánodo y el cátodo están conectados a través de un circuito eléctrico. Si se extrae energía eléctrica de este circuito, el sistema se denomina celda de combustible microbiana (MFC-Microbial Fuel Cells); si se adiciona energía eléctrica, el sistema se llama celda de electrólisis microbiana (MEC- Microbial Electrolysis Cell) (Rabaey, et al. 2009).





Dependiendo de la catálisis, los BES pueden clasificarse como MFC y celdas de combustible enzimáticas (EFC-Enzymatic Fuel Cell). En función de su modo de aplicación, pueden subdividirse a su vez en MFC, MEC, celdas de desalinización microbiana (MDC-Microbial Desalination Cells) y celdas solares microbianas (MSC-Microbial Solar Cells) (Rosenbaum, et al. 2010; Grattieri, et al., 2018, Zeppilli, et al., 2019). En el 2011 se introdujo el concepto de esnórquel electroquímico microbiano (MES-Microbial Electrochemical Snorkel), que es un diseño simplificado de un MFC "cortocircuitado" para el tratamiento de aguas residuales urbanas. A diferencia de los MFC, un MES no desvía energía para producir electricidad, pero garantiza la máxima eficiencia para la oxidación de la materia orgánica. Por lo tanto, un MES no proporciona corriente, pero mejora la eficiencia del tratamiento (Erable, et al. 2011)

Los BES son eficaces en el tratamiento de aguas residuales con baja concentración de materia orgánica (Ge et al. 2013), y pueden funcionar a temperaturas inferiores a 20 °C (Lu, et al. 2011). Sin embargo, estos sistemas por sí solos no son capaces de producir el efluente de alta calidad que se necesita para las aplicaciones de reutilización de agua (Katuri, et al. 2014). En comparación con las celdas de combustible convencionales, los BES funcionan en condiciones ambientales, utilizan una amplia variedad de sustratos orgánicos y en su mayoría no utilizan metales preciosos caros como catalizadores (Pant, et al. 2012).

Se han identificado tres posibles estrategias para facilitar la transferencia de electrones los cuales son: 1) transferencia directa de electrones (DET-Direct Electron Transfer) que involucra proteínas localizadas en la superficie de las células, 2) transferencia de electrones mediada (MET-Mediated Electron Transfer) a través del uso de pequeñas moléculas reactivas redox que transportan electrones de las bacterias a las superficies de los electrodos mediante un proceso de difusión limitada, y 3) apéndices conductores de electricidad conocidos como nanocables microbianos o bacterianos (Pant, et al. 2012).

En los procesos electroquímicos se utiliza la corriente eléctrica como agente oxidante (en el ánodo de la celda) y reductor (en el cátodo), además se genera un campo eléctrico entre el ánodo y el cátodo, que actúa como fuerza impulsora en la migración de iones entre ambos sistemas. Este fenómeno se puede utilizar en combinación con la tecnología de membranas para la separación de iones en medios líquidos. Existe diferentes técnicas para el tratamiento de efluentes líquidos una de las cuales es: electrolisis, se provoca un cambio químico en un líquido por intervención de la energía eléctrica. La energía eléctrica se introduce mediante la aplicación de una diferencia de potencial entre los elementos conductores (electrodos) sumergidos en el líquido. El líquido en el que se provoca la reacción química debe ser conductor y contener sustancias capaces de oxidarse o reducirse. La diferencia de potencial genera un paso neto de corriente eléctrica (electrones) entre los electrodos, con la consiguiente oxidación de algunas especies en la superficie de uno de los electrodos (ánodo) y la reducción de otras en el otro (cátodo), (Barrera, 2014).





En la Figura 1.9 se observa dos electrodos conectados a una fuente de alimentación de corriente continua, que provoca un transporte de electrones desde uno hasta el otro. El electrodo conectado al polo negativo de la fuente de alimentación se denomina "cátodo", y en él tienen lugar los procesos de reducción –transferencia electrónica desde el electrodo a la especie química–. Los productos reducidos resultantes pueden pasar a formar parte del cátodo o pueden continuar en disolución. El electrodo conectado al polo positivo se denomina "ánodo", y en él tiene lugar la oxidación –transferencia electrónica hacia el electrodo desde la especie química– de algún compuesto presente en la disolución, o bien la oxidación de parte del material electródico (electrodisolución). Para mantener el balance de cargas es necesario que dentro de la celda exista transporte de carga. Por este motivo es necesario que en la disolución existan sales, ya que los aniones de las mismas transportarán cargas negativas hacia el ánodo y los cationes transportarán cargas positivas hacia el cátodo, cerrándose el circuito de transporte de cargas (eléctrico e iónico) (Barrera, 2014).



Figura 1.9. Principales componentes en la técnica electrolítica

El objetivo del tratamiento electrolítico de aguas residuales es la oxidación o la reducción de los contaminantes contenidos en las aguas, de modo que estas especies se transformen en otras con menor peligrosidad ambiental. Se recomienda en el tratamiento de efluentes industriales no debe aplicarse para concentraciones superiores a los 10-20 kg/m³ de DQO ni inferiores a los 0.01-0.1 kg/m³ (Barrera, 2014).

Los principales parámetros que se requieren en los materiales de los electrodos son su estabilidad física y química, su conductividad, su capacidad catalítica y, en especial, la existencia de grandes sobrepotenciales para el proceso de oxidación del agua. Básicamente se utilizan dos tipos de electrodos como material anódico para estos procesos:





recubrimientos de óxidos metálicos y derivados del carbono. Como material catódico se han estudiado electrodos basados en carbono-fundamentalmente grafito-, níquel-metálico o en aleaciones-, platino y plomo, entre otros. En todo caso, el mayor interés respecto al material catódico es que tenga grandes sobrepotenciales para el proceso de evolución de hidrógeno. En la actualidad, las principales aplicaciones que se estudian para esta tecnología en el tratamiento de residuos líquidos son la eliminación de la materia orgánica contenida en determinados tipos de efluentes industriales mediante su conversión a dióxido de carbono, y la transformación de esta materia orgánica en otra más sencilla susceptible de ser tratada biológicamente (Barrera, 2014; Grattieri, et al., 2018; Fazal, et al., 2019).

1.6.1. Celda de combustible microbiana (MFC-Microbial fuel cells)

Las celdas de combustible microbiana (MFC) son reactores electroquímicos, que utilizan microorganismos de una solución electrolítica como catalizadores para generar corriente por la oxidación de materia orgánica tales como acetato, glucosa y ácidos grasos volátiles, o materia inorgánica tales como sulfuros (Higgins, et al., 2013, Xiao, et al., 2014, Baicha, et al., 2016, Velarde, et al., 2017, Grattieri, et al., 2018). La producción de electricidad no es el único objetivo del funcionamiento de las MFC. También la eliminación de contaminantes como nitritos, sulfuros o sulfatos, la reducción de Cr (VI) y de perclorato, y especialmente la eliminación de materia orgánica y, por lo tanto, el tratamiento de aguas residuales. La eficiencia y el rendimiento de las MFC, incluidos la densidad de potencia y la eficiencia coulombic, dependen de la composición química y biológica del sustrato utilizado en la celda. (Pant et al., 2010²; Fazal, et al., 2019).

Las MFC ofrecen varios tipos de energía (generación de electricidad directa, ahorro de energía por tratamiento anaerobio debido a la eliminación de la aireación, bajo rendimiento de lodo); ambiental (recuperación de agua, baja huella de carbono, menores volúmenes de lodo para su eliminación); beneficios económicos (ingresos a través de la energía y productos de valor agregado: productos químicos, bajos costos operativos, eliminación de procesos posteriores) y beneficios operativos (autogeneración de microorganismos, buena resistencia al estrés ambiental y susceptibles a tiempo real) monitoreo y control (Li, et al., 2014).

El porcentaje más alto de eliminación de carbono (> 90%) de las aguas residuales se ha observado en las MFC. La oxidación de la materia orgánica en las aguas residuales genera los electrones y protones en el compartimiento del ánodo mediante exoelectrógenos. Los protones y electrones son transferidos a la cámara catódica por la membrana y los electrodos, respectivamente. Estos procesos dan como resultado la generación de agua limpia y energía. Las aguas residuales de la industria alimentaria y de procesamiento de alimentos, aguas residuales industriales de aceites vegetales, refinería y destilería, procesamiento de mariscos, aguas residuales lácteas, porcina, de matadero, quirúrgica, de la industria del algodón, ganado y petroquímicas, se han utilizado para la generación de electricidad utilizando MFC (Palanisamy, et al. 2019). El rendimiento de MFC ha sido





probado con diferentes sustratos como solución electrolítica, en aguas residuales de cerdos, aguas residuales domésticas, destilería, sustratos alcalinos, glucosa, acetato y microalgas, entre otros (Martin et al. 2010, Mohanakrishna et al. 2010, Liao et al. 2014, Baicha et al. 2016, Kim et al. 2016).

Una MFC típicamente está compuesta por dos cámaras (Figura 1.10), una anaerobia y otra aerobia en medio de las cuales hay un separador conocido como membrana de intercambio de protones (PEM- Proton Exchange Membrane). La cámara anaerobia contiene sustratos orgánicos que, al oxidarse por acción de los microorganismos, generan electrones, protones y CO₂. En cada una de las cámaras se coloca un electrodo, el ánodo en la cámara anaerobia y el cátodo en la cámara aerobia (Du et al., 2007, Fazal, et al., 2019), una vez los electrones se liberan en la cámara anódica, éstos son captados por el ánodo y posteriormente transferidos hacia el cátodo mediante un circuito externo. Simultáneamente, en la cámara anódica se generan protones que migran hacia la cámara catódica a través del separador, se combinan con el oxígeno del aire para reducirse a agua con los electrones que captan directamente del cátodo, debido a que esta reacción no está catalizada por microorganismos el cátodo se refiere como abiótico (Revelo, et al. 2013).



Figura 1.10. Detalles principales de una MFC de cámara doble. (Revelo, et al. 2013)

La celda se fabrica en acrílico o en vidrio, para los electrodos se pueden utilizar diferentes materiales como cobre, platino, grafito u otros (Du, et al.,2007). El separador, que es un importante componente del sistema porque es una membrana que impide el paso de electrones de la cámara anódica a la catódica y deja pasar los protones, puede ser de varios tipos: membrana de intercambio de cationes (MIC), membrana de intercambio de aniones, membrana bipolar, membrana de microfiltración, membrana de ultrafiltración, puente salino, fibra de vidrio, membranas porosas y otros materiales para filtrado. El separador





más ampliamente utilizado es la MIC que también se conoce como membrana de intercambio de protones (PEM) y entre ellas es muy común la Nafion, un producto de DuPont Inc., USA, que muestra una alta permeabilidad a los protones (Li, et al., 2011).

Una variante de la MFC de doble cámara se obtiene eliminando la cámara catódica y exponiendo el cátodo directamente al aire, transformándose así en una MFC de una sola cámara; este hecho hace que sea un sistema mucho más sencillo y de menor costo (Du et al., 2007). Aunque se ha informado que el MFC de cámara única sin un separador produce una mayor densidad de potencia (Liu y Logan, 2004), la ausencia de un separador aumentaría la difusión de oxígeno y sustrato y, por lo tanto, disminuiría la eficiencia Coulombic y la actividad bioelectrocatalítica de los microorganismos del ánodo (Liu, et al. 2005). Se ha demostrado que los separadores mejoran significativamente el rendimiento general de las MFC. Sin embargo, el uso del separador también puede causar muchos problemas, como la baja tasa de recuperación de electrones, el rendimiento inestable del sistema y los altos costos (Li, et al. 2011).

Se han desarrollado MFC de biocátodo o de cátodo microbiano (Huang, et al. 2011), en las que a diferencia de los cátodos abióticos los microorganismos son usados como biocatalizadores para aceptar electrones a partir del cátodo y así reemplazar el uso de catalizadores químicos costosos. Los biocátodos son de dos tipos: (1) biocátodos aeróbicos que usan oxígeno como el oxidante y microorganismos que asisten la oxidación de compuestos metálicos de transición, tales como Mn(II) o Fe(II), para la entrega de electrones al oxígeno; (2) biocátodos anaeróbicos que usan diferentes compuestos como aceptores terminales de electrones, tales como: nitrato, sulfato, Mn(IV), Fe(III), selenato, arsenato, fumarato, perclorato, cloroetenos, Cr(VI), H⁺, CO₂, entre otros (Sharma y Kundu, 2010; Huang et al., 2011). Estos biocátodos son de gran interés por su bajo costo, capacidad auto-regenerativa y sostenibilidad y además porque pueden contribuir a disminuir los altos potenciales catódicos (Revelo, et al. 2013).

De acuerdo, a Zhou et al. (2012) la eliminación de la DQO de las aguas residuales refleja la energía total cosechada de la materia orgánica. La eficiencia de eliminación de la DQO (η DQO) se calcula a partir de la ecuación:

$$\eta_{DQO} = (DQO_{inf} - DQO_{efl})/DQO_{inf}x100\%$$

Donde:

 $DQO_{inf} = DQO \text{ influente (mg/L)}$ $DQO_{efl} = DQO \text{ efluente (mg/L)}$

No toda la energía obtenida de la bioconversión de un producto orgánico se convierte en electricidad. Parte de la energía es utilizada por la biopelícula como energía de mantenimiento que es necesaria para su supervivencia y salud. La energía desperdiciada se libera en forma de calor de bajo grado irrecuperable. El potencial de salida real en circuito





cerrado de un MFC es mucho menor que el potencial teórico en circuito abierto. El potencial real de circuito cerrado se calcula a partir de potenciales estándar como:

$$U_{salida} = E_{c\acute{a}todo} - E_{\acute{a}nodo} - \Sigma \eta_{j} + I * R_{i}$$

Dónde:

 ηj = suma de los sobrepotenciales de activación y concentración para el ánodo y el cátodo.

Ri = resistencia interna.

I = flujo de corriente.

Los potenciales del electrodo (cátodo y ánodo) se calculan en base a la ecuación de Nernst, que depende de los potenciales y actividades estándar y de las presiones parciales. La eficiencia de Coulomb refleja la relación de la cantidad de electrones que pasan a través de la carga externa R (ohm), que genera electricidad y el número de electrones eliminados del sustrato durante la bioconversión. Se calcula con la siguiente ecuación para el funcionamiento por lotes de MFC con cátodo aireado.

$$CE = \frac{\left(\int_{t_1}^{t_2} Udt\right)/R}{F * b(\Delta DQO) * V} * PM$$

Dónde:

U = voltaje de salida en función de t (tiempo).

R = carga externa en ohm.

F = constante de Faraday (96 485 C/mol).

b = número de electrones intercambiados por mol de O₂, igual a 4.

 $\Delta DQO =$ eliminación de DQO.

V = volumen de aguas residuales (L) en la cámara anódica.

 $PM = peso molecular de O_2.$

La integral es para una duración de tiempo $(t_1 a t_2)$ durante la cual la electricidad se cosecha a través de la carga externa.

La salida de densidad de potencia en la MFC basada en un área de superficie del electrodo (PA) y la densidad de potencia en función del volumen de líquido en la cámara anódica o la cámara catódica (Pv) se calculan fácilmente a partir de las ecuaciones:

$$P = IU \qquad P_A = \frac{P}{A} \qquad P_V = \frac{P}{V}$$

Dónde:

A = área de superficie de un electrodo m^2 .

V = volumen del líquido en la cámara anódica o catódica.

I = corriente en amperios.

U = potencial en voltios.





El rendimiento de la MFC típicamente se mide usando la densidad de potencia basada en el ánodo o el área superficial del cátodo. Estas cifras de densidad de potencia son todavía de 3 a 4 órdenes de magnitud más bajas que las producidas por una típica celda de combustible química de intercambio de protones.

Un tratamiento alternativo para las vinazas mezcaleras según Santos et al. (2017), es utilizar MFC para la disminución de materia orgánica y la producción de electricidad. Se evaluó el efecto con diferentes concentraciones de materia orgánica en términos de DQO se utilizaron y compararon con respecto a la densidad de potencia, resistencia interna y la producción de voltaje. La MFC consistió en dos cámaras separadas por una membrana de intercambio de protones, el volumen total fue de 0.90 L con 0.45 L en cada cámara. El cátodo consistía en una placa de acero inoxidable Los resultados demostraron que la DQO más alta, dio como resultado poco rendimiento de la MFC. Al utilizar las vinazas durante 10 días, con una DQO de 6 kg/m³ generó 80.64 W/m³ y utilizando las vinazas con una DQO de 17.143 kg/m³, la densidad de potencia se redujo a 5.13 W/m³. Otras pruebas de rendimiento de la DOO se llevaron a cabo por 68 días, donde se demostró que una DOO de 10.604 kg/m³ sólo produjo 0.61 v, mientras que una DQO de 6.760 kg/m³ alcanzó 0.81 v. En cuanto a la remoción de materia orgánica, la mayor remoción de DQO (92 %) se obtuvo utilizando vinazas con 10.604 kg DQO/m³. Utilizando una DQO de 6 kg/m³, la remoción fue del 83% y con 17.143 kg/m³, fue del 49%. Para lograr un mejor rendimiento de la MFC, el contenido de materia orgánica en el electrolito no debe exceder 6 kg/m³ de manera que la celda no alcance un estado saturado que obstaculice los mecanismos de oxidación y por lo tanto la producción de electricidad y la remoción de la materia orgánica.

1.6.2. Celda de electrólisis microbiana (MEC- Microbial Electrolysis Cell)

En 2005 se descubrió que una MFC se puede convertir en una celda de electrólisis microbiana (MEC) aplicando una cantidad pequeña de electricidad en el cátodo para producir productos como el hidrógeno gas (Liu, et al. 2005²; Jain y He, 2018).

Las MEC oxidan la materia orgánica electroquímicamente utilizando biopelículas microbianas en una cámara anódica para producir protones y electrones, que posteriormente se utilizan en una reacción de reducción para producir productos de valor agregado como el H_2 y el CH₄. La biopelícula electrógena en el ánodo actúa como un biocatalizador para empujar la reacción anódica. Los electrones donados por la biopelícula anódica para el ánodo llegan al cátodo a través de un circuito eléctrico externo, donde reducen el H_2O y el protón para producir OH⁻ y H², que se libera desde el compartimiento del cátodo. Se requiere una tensión de alimentación externa porque la reacción redox acoplada es desfavorable desde el punto de vista termodinámico. Se necesita menos energía para el proceso que en la electrólisis del agua porque la degradación del carbono orgánico en una MEC suministra parte de la energía necesaria. Además del H₂, también se pueden producir otros productos como el CH₄ si se reduce en el cátodo algo que no sea protones o agua (Zhou, et al., 2013; Zhan, et al., 2019).





La metanogénesis a través de la oxidación de H₂ por metanógenos en una comunidad de biopelícula anódica es una reacción lateral que compromete la productividad del H₂ por parte de las MEC, especialmente cuando se utiliza una MEC sin membrana. Sin una partición de membrana, parte del gas hidrógeno generado en la región del cátodo puede escapar a la región anódica donde los metanógenos pueden consumirlo (Zhou, et al., 2013). Además del H₂, otros productos químicos inorgánicos y orgánicos, como CH₄, H₂O₂ y ácido fórmico, también se han generado usando un proceso similar (Wang y Ren, 2013; Zhang y Angelidaki, 2014; Zeppilli, et al., 2019).

Cuando un par de electrodos se insertan en un reactor anaerobio, el H_2 producido a partir del cátodo puede reaccionar con el CO_2 para producir CH_4 in situ mediante metanógenos hidrógeno tróficos (Bo, et al., 2014; Liu, et al., 2019). La producción de CH_4 a partir de las MEC varía con el inóculo, el sustrato y la configuración del reactor (Chae, et al., 2010).

En la Figura 1.11 se muestra el esquema de un ejemplo de una MEC, que utiliza microbios exoelectrogénicos en el ánodo para convertir sustratos biodegradables, como la materia orgánica en aguas residuales, en corriente eléctrica y liberación de protones (H+). Los electrones se transfieren al cátodo para reducir los protones para la producción de H₂ (Liu et al., 2005). Debido a que la electrólisis microbiana es endotérmica (energía libre positiva de Gibbs) no ocurrirá espontáneamente a menos que la presión parcial de hidrógeno extremadamente baja. Por lo tanto, para producir H₂ en el cátodo, es necesario forzar la generación de corriente aplicando una pequeña tensión entre los dos electrodos. En general, el voltaje aplicado (0.2-0.8 v) para superar la barrera termodinámica es mucho menor que la electrólisis tradicional del agua (1.8-3.5 v) y puede ser suministrado por un pequeño panel solar o una MFC (Kadier et al., 2016).



Figura 1.11. Esquema de una celda de electrólisis microbiana (MEC) de una sola cámara (Lu y Ren, 2016)





La bioelectrohidrogénesis utiliza compuestos orgánicos (como el acetato) para producir H_2 en la electrólisis microbiana de dos MEC ha sido ampliamente estudiada por Liu et al. (2005). Es un nuevo método para convertir fuentes de carbono baratas o de desecho para recuperar la bioenergía a través de sistemas bioelectroquímicos (Mook et al. 2013).

Los estudios MES más antiguos usaron aguas residuales como materia prima fue por Cheng et al. (2009), quienes informaron que el CH₄ podría ser producido en un reactor MEC (Cheng et al., 2009). Estudios de seguimiento la hipótesis de que los metanógenos crecidos en el cátodo pueden aceptar electrones directamente desde el electrodo o indirectamente utilizar intermedios donadores de electrones, como H_2 catódico, para la reducción de CO_2 a CH₄ (Villano et al., 2010). Todavía no está claro qué ruta (s) dominan la reducción de CO₂ y producción química, en parte porque todos los estudios utilizaron potenciales de cátodo equilibrado que son inferiores a H₂- potencial de evolución de 0.414 V (frente a electrodo de hidrógeno estándar) en condiciones biológicas estándar (T = 25 °C, P = 1 bar, pH = 7). El H₂ producido en el cátodo puede ser consumido rápidamente in situ dentro de la biopelícula y sirvió como donante de electrones para reducir indirectamente el CO₂ incluso si no se puede detectar H₂. Los análisis de comunidad microbiana mostraron resultados similares que hidrógeno tróficos metanógenos dominó la metanogénesis en MEC a pesar de la presencia o ausencia de acetato (Lu et al., 2012), lo cual hace que sea difícil llegar a una conclusión sobre los mecanismos de transferencia de electrones indirecta entre el cátodo y la biopelícula. La configuración experimental de usar un potencial de cátodo por encima de H2- potencial de evolución, así como cultivo puro no hidrógeno trófico o mutante ayudaría a identificar la vía potencial del electrón directo a transferir. También se ha informado que los MEC producen H₂O₂, fórmico ácido y otros productos químicos en el cátodo abiótico utilizando electrones de la oxidación orgánica en la cámara del ánodo (Wang et al., 2015).

Muchos compuestos orgánicos son inadecuados como sustratos para la producción de hidrógeno fermentativo debido a las limitaciones de la termodinámica. La fermentación de glucosa y celulosa produce productos de fermentación "sin salida", que son diferentes especies oxidadas (por ejemplo, otros ácidos volátiles tales como butirato y propionato, y solventes como butanol y etanol) que no se descomponen para producir hidrógeno porque las bacterias no pueden extraer energía de esas reacciones. Para que cualquier reacción ocurra de forma espontánea, los Gibbs de la reacción (Δ Gr) debe ser negativa, pero la conversión de la mayoría de estos compuestos orgánicos a hidrógeno produce un positivo Δ Gr. Por ejemplo, bajo estándares biológicos (T= 25 °C, P=1 bar, pH=7) la reacción de energía libre de Gibbs (Δ Gr) para la oxidación de acetato a hidrógeno es:

$$CH_3COO^- + 4H_2O \rightarrow 2HCO_3^- + H^+ + 4H_2$$
$$(\Delta G_r = +104.6 \text{ kJ/mol}$$

Esta reacción tiene un Δ Gr positivo, y por lo tanto el acetato no puede fermentarse a hidrógeno. La energía adicional tiene que ser agregado a este sistema para superar este





límite de la termodinámica. Daña el proceso de electrólisis microbiana, el voltaje aplicado debe ser al menos mayor que Δ Gr/nF, donde n es la cantidad de electrones involucrados en la reacción, y F es la constante de Faraday 96 485 C/mol e-. Este valor se conoce como el voltaje de equilibrio, E_{eq} . E_{eq} también se puede calcular a partir del ánodo teórico (E_{an}) y potenciales del cátodo (E_{cat}) como:

$$E_{eq} = E_{cat} - E_{an}$$

Estos potenciales se pueden calcular a partir de valores tabulados bajo condiciones estándar usando la ecuación de Nernst.

Estudios recientes demostraron que la aplicación de las MEC a la digestión anaerobia puede acelerar la degradación de un sustrato (incluidos los compuestos recalcitrantes) y alterar la comunidad microbiana, que hace enriquecer los exoelectrógenos y los metanógenos, lo que aumenta la producción de biogás (Yu, et al. 2018).

Tartakovsky, et al. (2011), construyeron dos MEC sin membrana, cada una tenía un compartimiento anódico de 50 mL y un compartimiento de recolección de H₂ del mismo volumen, la cámara anódica contenía un ánodo de fieltro de carbono de 5 mm de espesor y 10.5 cm. El cátodo de difusión de gas de papel carbón contenía 0.2 mg/cm² de Ni electrodepositado. El cátodo estaba intercalado entre el ánodo y las placas del compartimento de la recolección de H₂, formando una pared entre los dos compartimentos. Entre los dos electrodos se colocó una tela de poliéster de aproximadamente 0.7 mm de espesor. Las MEC se inocularon con 5 mL de lodo anaerobio mesofílico obtenido de una industria de procesamiento de alimentos, se mantuvieron a 30 °C y un pH de 6.8-7.0. En un reactor se utilizó como sustrato acetato (MEC-A) y en el otro una solución madre de agua residual sintética (MEC-W). A lo largo de las pruebas, se cambiaron las TRH y las cargas orgánicas de las MEC, se realizaron 4 pruebas en cada reactor. El voltaje aplicado estuvo entre 0.4 y 1.2 v. En todas las pruebas, los cambios en el rendimiento de las MEC, causados por las variaciones en la carga orgánica, las propiedades de la fuente de carbono y el tiempo de retención hidráulica fueron seguidos con éxito por el algoritmo de seguimiento de la resistencia mínima, lo que dio como resultado la máxima producción de hidrógeno.

Cusick et al. (2011), construyeron una MEC de flujo continuo a escala piloto y se hicieron pruebas para la generación de biogás y la eliminación de la DQO, utilizando aguas residuales del vino de uva. El reactor consistía en un tanque rectangular de polietileno de alta densidad reforzado con acero, con placas de difusión y deflectoras para promover un flujo uniforme a través del reactor y los módulos de electrodos, contenía 144 pares de electrodos en 24 módulos de los cuales contenía 6 ánodos y 6 cátodos. Los ánodos estaban hechos de cepillos de fibra de grafito (Ø5.1x66 cm) y los cátodos placas de acero inoxidable (7.6x66 cm), se colocó tela de fibra de vidrio entre ellos para evitar cortocircuitos, antes de su uso los electrodos fueron tratados térmicamente y se conectaron eléctricamente en serie. El volumen total del reactor era de 1,000 L, con un volumen de





líquido de trabajo de 910 L (90 L de desplazamiento del electrodo). Se inició la inoculación con agua residual cruda, luego se colocó lodo del tanque de aireación y lodos activados. Se aplicó un voltaje constante de 0.9 v en cada módulo, fue medido a través de una resistencia externa (0.01 ohm) cada 20 minutos usando un multímetro. La mezcla del reactor se logró a través de una línea de recirculación instalada en la pared lateral del reactor. El enriquecimiento de la biopelícula exoelectrogénica se hizo en 60 días. La generación de biogás se aseguró teniendo una relación de AGV/DQO \geq 0.5 y aumentando la temperatura de las aguas residuales (31±1 °C). La producción de gas alcanzó un máximo de 0.19±0.04 L/L/día, aunque la mayor parte del gas fue convertido a metano (86±6%). La remoción de DQO (62±20%) fue consistente con un TRH de 1 día.

Huang, et al. (2013), utilizaron una MEC de dos cámaras, con electrodos separados por una membrana de intercambio catiónico, para determinar la efectividad y la eficiencia energética de la lixiviación de cobalto a partir de partículas de óxido de litio y cobalto. El fieltro de grafito (3.0x2.0x1.0 cm) se utilizó en cada compartimiento y sirvió como ánodo y cátodo. Antes de la instalación, los electrodos se lavaron primero en un 32% de HCl y luego en un 35% de NaOH para eliminar los metales de la superficie. Un electrodo de referencia (electrodo de Ag/AgCl) se utilizó para obtener potenciales del cátodo y ánodo. El volumen de trabajo neto de cada cámara fue de 100 mL y el reactor fue envuelto con papel de aluminio para excluir la luz. La cámara anódica de la MEC contenía una solución de acetato de sodio, traza de vitaminas y minerales (pH=7.0), el ánodo se aclimato en una MFC durante 3 meses. En el cátodo se agregaron partículas de óxido de cobalto y litio, antes de transferir este electrodo unido a LiCoO 2 a la cámara del cátodo, el catolito (solución acuosa de HCl 0.01 M) se purgó con nitrógeno durante 15 minutos para eliminar el oxígeno. Los voltajes que se aplicaron fueron: 0.2, 0.5, 0.7 y 1.0 v. Se utilizaron nuevos cátodos para cada voltaje aplicado. Luego se realizaron experimentos con los reactores operados al mismo voltaje. Para examinar el efecto de la conductividad de la solución, el catolito inicial tenía una conductividad de 1.6 mS/cm (pH 3.0), que luego se cambió a conductividades de 4.5 y 17.6 mS/cm mediante la adición de KCl (0.1 M). El reactor funcionó a una temperatura de 20±2° C, excepto en los casos en que los efectos de la temperatura se examinaron a 4, 10, 35 y 50 °C, respectivamente. La lixiviación con cobalto de 57.0 \pm 0.7% y la eficiencia energética de 134.0 \pm 5.6% se lograron a un voltaje aplicado de 0.2 v y pH 2.0. Con voltajes más altos (0.4-1.0 v) y un pH más ácido (1.0) mejoró la lixiviación del cobalto, pero disminuyó la eficiencia energética.

Tartakovsky, et al. (2014) evaluaron la co-digestión de estiércol de vaca y hierba de césped en un reactor de tanque completamente agitado (CSTR) mediante el proceso de digestión anaerobia (AD) con electrólisis mejorada. Se operaron dos digestores de vidrio de 9.5 L con agitadores funcionando a 60 rpm. El digestor R-0 fue operado como un digestor anaerobio convencional durante un período de 3 meses. El digestor R-1 se usó para probar el efecto de la electrólisis en la producción de biogás y la degradación de la materia orgánica. El





volumen de líquido en cada digestor se mantuvo a 6 L, se mantuvo la temperatura a 35 °C y el pH por encima de 6.7. En el R-1 se colocaron cuatro pares de electrodos, cada par consistió en un ánodo de malla de titanio de 12 cm x 2 cm x 1 mm de espesor cubierto de IrO₂, y un cátodo de malla de acero inoxidable. Los electrodos se separaron con tres capas de una tela de poliéster. La alimentación está compuesta de 100 g de pasto, 400 g de estiércol, 50 mL de buffer de bicarbonato y 650 mL de agua de grifo. Los reactores se incubaron a temperatura de 35°C, con agitación de 100 rpm, se realizaron por lotes teniendo una TRH de 35 días y se fijó una corriente de 100 mA. La voltamperometría cíclica del ánodo se realizó utilizando el cátodo como contraelectrodo y la voltamperometría cíclica del cátodo se realizó utilizando el ánodo como contraelectrodo, las pruebas se realizaron a una velocidad de exploración de 50 mV/s. Se obtuvieron ganancias significativas en el rendimiento del proceso y la calidad del biogás a densidades de corriente de 20-25 mA L⁻¹_R (por volumen del digestor) con un consumo de energía volumétrico correspondiente de 0.07-0.08 Wh L⁻¹_R. En particular, la tasa de eliminación de la DQO aumentó de 0.6 a 0.9 g de DQO/ L^{-1}_{R} d, la producción de metano aumentó un 26% y el contenido de H₂S en el biogás disminuyó de 2500-3000 ppm a menos de 10 ppm

Un grupo de investigadores encontraron que al acoplar la MEC y la digestión anaeróbica en un reactor de acero inoxidable que a su vez se usaba como cátodo, fue de una sola cámara, en forma de barril con un volumen de 180 mL, el ánodo era de fieltro de carbono (2.0 x 5.0 cm), se utilizaron cables de titanio para conectar los electrodos al circuito. El electrodo de Ag/AgCl se utilizó como electrodo de referencia. Los experimentos se realizaron en tres reactores (AD-reactor anaerobio sin entrada de energía, E_1 -voltaje de 0.4 v y E_2 -voltaje de 1.0 v). Los reactores se inocularon con metanógenos de un reactor MEC de dos cámaras que producía CH₄, fueron operados durante tres meses con acetato (1 g/L), se conectó una fuente de alimentación para agregar un voltaje fijo de 0.2 v y se usó un multímetro para monitorear el voltaje a través de una resistencia externa de 10 ohm. Después de la aclimatación, se utilizó acetato a 10 g/L, los reactores se sellaron con tapones de goma, con una temperatura constante de 30 °C, el valor de pH se ajustó a 7±0.1 y el gas se recogió en una bolsa de gas de 0.5 L. Los rendimientos de CH₄ aumentaron gradualmente con el tiempo y alcanzaron el máximo a las 72 h. En comparación con la digestión anaerobia (control) común, se logró un contenido de CH4 superior al 98% y el rendimiento se incrementó 2.3 veces. Mientras tanto, la tasa de eliminación de DQO se triplicó y la recuperación de carbono se incrementó en un 56.2% (Bo, et al., 2014).

Se realizaron pruebas por lotes para investigar la mejora bioelectroquímica de la producción de metano a partir de la digestión anaeróbica de lodos residuales en las MEC. El lodo crudo se mezcló con lodo de un reactor UASB en una proporción de 9:1, el pH de la mezcla fue de 7.5 ± 0.1 y una DQO de 106.5 ± 8.1 kg DQO/m³. Se insertó un par de electrodos de tubo de Fe (Ø100x180 mm, ánodo) y un electrodo de columna de grafito (Ø8x180 mm, cátodo) en un reactor anaerobio cilíndrico de acrílico por lotes (Ø110x250 mm) para formar un reactor electrobiológico (en lo sucesivo denominado "reactor





anaerobio MEC"). El volumen de trabajo del reactor era de 2.0 L. El electrodo de grafito estaba situado en los ejes del electrodo de tubo de Fe y se conectaron a una fuente de alimentación a través de un cable eléctrico. El voltaje suministrado se fijó en 0.0, 0.3 y 0.6 v. Los experimentos de control se realizaron en un reactor común que era el mismo que el reactor anaeróbico MEC, pero sin electrodos. Antes de la digestión, el oxígeno se eliminó del espacio de cabeza al intercambiar con gas nitrógeno durante 10 minutos, y luego se sellaron los reactores. Durante la digestión, el biogás producido en cada reactor fue recogido en una bolsa de gas. Los reactores fueron operados por lotes y la digestión duró 22 d. Los reactores se agitaron a 120 rpm con agitadores magnéticos durante la fermentación. Todos los experimentos fueron operados a 35 C. Los resultados experimentales mostraron que la producción de metano aumentó en un 22.4% y la tasa de eliminación de SSV aumentó en un 11% a un voltaje de 0.3 v en comparación con los controles. El aumento adicional del voltaje a 0.6 v condujo a la acumulación de hidrógeno, pero la disminución de la producción de metano debido a que la utilización excesiva de H^+ por el hidrógeno catódico y el metano producido causaron un rango de pH alcalino. Los voltajes aplicados de 0.3 v también aumentó la transformación de DQO soluble y aceleró la conversión de AGV para la producción de metano (Feng, et al. 2015).

Cerrillo et al. (2016), usaron un reactor de tanque agitado con flujo continuo a escala de laboratorio (CSTR) para estudiar su desempeño cuando se trata la lechada de cerdo en un rango de temperatura termofílica. El digestor anaeróbico consistió en un reactor de vidrio cilíndrico con un volumen de trabajo de 4 L, se mantuvo a una temperatura de 55 °C y el TRH fue de 10 días. Se utilizó un contador de gas para medir la producción de biogás. El digestor se inoculó inicialmente con 2550 mL del efluente de otro digestor anaerobio termofílico. Para los experimentos se utilizó una MEC de dos cámaras, el ánodo era de fieltro de carbono (14x12 cm; espesor: 3.18 mm) y se utilizó una malla de acero inoxidable 304 como cátodo (14x12 cm; grosor: 150 µm). Ambos compartimentos se separaron mediante una membrana de intercambio catiónico. Se utilizó un potenciostato para equilibrar el potencial del ánodo (electrodo de trabajo) a 0 mV en un modo de tres electrodos, con un electrodo de referencia Ag/AgCl, insertado en el compartimento del ánodo. El potenciostato se conectó a una computadora personal que registraba los potenciales y la corriente del electrodo cada 5 minutos. La lechada de cerdo se diluyó con agua del grifo para obtener la carga orgánica deseada. El reactor funcionó durante 336 días en 5 fases diferentes. En la Fase 1, la tasa de carga orgánica fue de 3.02 ± 0.60 kg DQO/m³.d y la tasa de carga de nitrógeno fue de 0.17 ± 0.03 kg N/m³.d. En la Fase 2, se duplicaron las cargas anteriores ($6.25 \pm 1.05 \text{ kg DQO/m}^3$.d; $0.34 \pm 0.06 \text{ kg N/m}^3$.d). En las fases 3, 4 y 5, se introdujo un circuito de recirculación con un 25%, 50% y 75% del caudal de alimentación, respectivamente. Como efecto de la recirculación, el TRH real disminuyó de 10 días a 8, 6,7 y 5 días. La combinación de un digestor anaerobio en serie, con una MEC y acoplada a una unidad de absorción de amoniaco como un postratamiento permitió mantener la calidad del efluente (remoción de DQO y recuperación de amoniaco de $46\pm$





5% y 40 \pm 3%, respectivamente). El sistema digestor anaerobio-MEC en configuración de bucle estabilizó la digestión anaerobia (aumento del 55% en la productividad del metano).

Cai et al. (2016) utilizaron un reactor asistido electroquímicamente, ensamblado mediante dos sistemas de digestión anaerobia, separados por una membrana de intercambio aniónico. El cátodo se colocó en el cilindro interior y el ánodo en el cilindro exterior. El volumen total fue de 1.2 L, incluyendo 700 mL en el interior y 500 mL en el exterior. El cátodo estaba hecho de malla de acero inoxidable y el ánodo de cepillo de carbón. Se agregó un voltaje de 0.8 v. Un reactor de control funcionaba sincrónicamente, pero sin voltaje externo. Como fuente de carbono se utilizó acetato (1.5 g/L) en la cámara anódica y glucosa (2.5 g/L) en la cámara catódica. Los reactores se inocularon por lodos del tanque de aireación de una PTAR. Fueron operados en modo continuo con un TRH de 24 h, con una temperatura de 25 °C durante 30 días. Para evaluar la contribución bioelectroquímica a la producción de metano en reactores integrados, la tensión aplicada de un reactor se redujo durante 7 días como control operacional y se recuperó la tensión aplicada. Finalmente, se utilizó el líquido de fermentación de lodo como carbonos complejos para la cámara catódica. En cámara catódica, la tasa promedio de producción de metano sube a 0.070 m³ $CH_4/m^3/dia$, lo cual es 2.59 veces más alto que el reactor de control (0.027 m³ CH4/m³/dia). Y la eliminación de la DQO aumenta en un 15% con respecto al control. Al cambiar a líquido de fermentación de lodos, la tasa de producción de metano se incrementa a 0.247 m³ CH₄/m³/día (incrementado en un 51.53% en comparación con el control).

Li, et al. (2016), realizaron un estudio dividido en tres fases: (i) uso de un tratamiento ultrasónico para desintegrar los lodos; (ii) la aplicación de un reactor UASB para degradar el lodo desintegrado; y (iii) la utilización de una MEC. Se utilizó lodo crudo de una PTAR y lodo granular cultivado artificialmente en el laboratorio. La desintegración de los lodos se realizó utilizando un sistema ultrasónico de ruptura de células con una frecuencia de 20 kHz y una sonda de 20 mm de diámetro, en un reactor de 10 L. La sonda ultrasónica se sumergió a 10 mm de profundidad en el lodo. En el reactor UASB (35 L) se aplicó una MEC de cámara única y sin membrana. Tanto el ánodo como el cátodo estaban compuestos por un cepillo de fibra de grafito (diámetro: 15 cm, altura: 20 cm) y alambre de titanio. Los electrodos se ubicaron a 1/2 profundidad del reactor (es decir, la distancia entre los dos cepillos fue de 5 a 10 cm). Se colocaron 10 L de lodo crudo en el reactor ultrasónico, mientras que se agregaron 5 L de lodo granular anaerobio y 30 L de lodo crudo al reactor UASB-MEC. El sistema ultrasónico se operó 10 min/día. Se usó un agitador magnético para agitar continuamente (100 rpm). La MEC se suministró a 0.5 v, se mantuvo a una temperatura de 35°C con un valor de pH constante (7.5-8.0). Las concentraciones de DQO, proteína y SSV en el efluente se estabilizaron gradualmente después de 30 días. La MEC alcanzó 0.5 v y 45 mA (resistencia = 11.2 ohm). La DQO y la concentración de proteína en el efluente de la MEC alcanzaron 569.5 y 373.1 mg/L, respectivamente. La concentración





de SSV en el efluente de la MEC se mantuvo a 320-380 mg/L lo que revela una separación exitosa por MEC durante la degradación del lodo.

Choi, et al. (2017), evaluaron la producción de CH_4 a diferentes voltajes (0.5, 0.7, 1.0 y 1.5 v), se utilizó como sustrato glucosa con una concentración de 2 g/L y solución de nutrientes en una relación 1:1. Los reactores MEC de una sola cámara operaron con un volumen de trabajo de 270 mL y en modo batch. El cepillo de fibra de carbono (2.5x4.0 cm) se preparó enrollando las fibras de carbono con alambre de acero inoxidable y se utilizó como ánodo y cátodo. Las conexiones eléctricas se hicieron con cable de cobre y se suministró la electricidad con una fuente de alimentación con una resistencia externa de 10 ohm. Como electrodo de referencia se utilizó Ag/AgCl, para medir el potencial del cátodo. La temperatura de los reactores se mantuvo en 35±2 °C, y se agitaron continuamente a 250 rpm. El inóculo se obtuvo del efluente de la digestión anaerobia de una PTAR. Durante el período de arranque, el potencial del cátodo disminuyó de -0.63 a -1.01 v, y la generación de CH₄ aumentó de 168 a 199 mL. Con un voltaje aplicado de 1.0 v, se obtuvieron los mayores rendimientos de metano de 408.3 mL de CH4/g DQO, un 30.3% más que en las pruebas de control (313.4 mL de CH4/g DQO). La corriente promedio de 5.1 mA se generó a 1.0 v. Las otras corrientes promedio fueron de 1.42, 3.02, 0.53 mA a 0.5, 0.7 y 1.5 v, respectivamente.

Ahn, et al. (2017), realizaron pruebas por lotes para investigar el efecto de la temperatura en la producción de metano y la eliminación de materia orgánica de los lodos de depuración de la MEC. Se utilizó como sustrato lodo crudo de una PTAR con una DOO de 29.2±2.9 g DQO/L, el inóculo se recogió de una MEC alimentada con lodo de un reactor del tratamiento de A. R. que había funcionado a 30 °C durante 4 meses. El lodo crudo se mezcló con el inóculo con una proporción de 7:3. En un reactor cilíndrico de acrílico con un volumen de trabajo de 2.5 L se introdujeron dos pares de electrodos de fieltro de grafito (30 x 90 mm), la separación entre el cátodo y el ánodo fue de 16 mm y se conectaron a la fuente de alimentación con cable de acero inoxidable. Se aplicó un voltaje de 0.3 v a través de cada par de electrodos. Los reactores se hicieron funcionar en tres condiciones diferentes (30, 35 y 40 °C), con un TRH de 6 días y se agitaron a 100 rpm para mezclar adecuadamente. De acuerdo a los resultados obtenidos, a medida que la temperatura aumentaba, el pH y la alcalinidad al final de cada ciclo aumentaban de 7.72 y 2055.50 mg de CaCO₃/L (30 °C) a 8.62 y 2804.90 mg de CaCO₃/L (40 °C). La eliminación de SSV aumentó linealmente de 35.1% a 45.8% al aumentar la temperatura de 30 °C a 40 °C, mientras que la eliminación de DQO no se vio afectada significativamente (<5%). El rendimiento máximo de metano y la densidad de corriente fueron de 139.2±112 mL CH₄/g SSV_{removido} y 1.63±0.11 A/m³ a la temperatura de 35 °C, superiores a los obtenidos a 30 °C (136.6±10,9 mL CH4/g SSV_{removido}, 1.54±0.04 A/m³) y 40 °C (107.7±10.3 mL CH₄/g SSV_{removido}, 1.23±0.16 A/m³). La densidad de corriente generada por el ánodo se redujo en un 23.5% cuando la temperatura de funcionamiento aumentó de 35 °C a 40 °C. Estos





resultados indican que la temperatura más alta de más de 40 °C puede inhibir la actividad en el ánodo.

Park, et al. (2018), evaluaron los efectos de la MEC en la tasa de producción de metano a partir de residuos de alimentos en reactores de DA y DA+MEC con un volumen de trabajo de 20 L cada uno. Los residuos de alimentos se pretrataron por filtración y fueron diluidos a una concentración de 60.3±2.1 g DQO/L (3.0 kg DQO/m³ d). Se realizaron experimentos en dos reactores SBR, un reactor de DA típico y el otro era un reactor DA+MEC. La configuración de los reactores comprende una estructura cilíndrica de acrílico (280 mm de diámetro x 410 mm de altura), el reactor DA+MEC contenía seis juegos de electrodos de 150 mm de ancho x 300 mm de alto; los electrodos estaban colocados verticalmente en el borde del reactor cilíndrico. Cada electrodo estaba compuesto de una malla de grafito de carbono recubierta de Ni para aumentar la conductividad eléctrica. Para el cátodo, se preparó una solución catalizadora metálica de Cu y Fe, para posteriormente colocarla. Para minimizar la resistencia interna y evitar el contacto entre los electrodos, que estaban a menos de 3 mm de distancia, se colocó un pedazo de tela no tejida entre el ánodo y el cátodo. Se utilizaron cables de titanio para completar el circuito externo y para conectar los ánodos y cátodos. El inóculo se obtuvo de un reactor anaerobio. El TRH fue de 20 días, con una temperatura constante de 35 °C y se suministró un voltaje de 0.3 v para el reactor DA+MEC. De acuerdo a los resultados, la tasa de producción de metano y el tiempo de estabilización del reactor DA+MEC fueron aproximadamente 1.7 y 4.0 veces más rápidos que los del reactor DA. Teniendo valores de producción de metano de 17.0±1.6 L de CH_4/d , un porcentaje de metano del 65.9±1.1 y una remoción de materia orgánica del 76.1±3.3% en el reactor DA+MEC.

Luo, et al. (2018), evaluaron los efectos del material de los electrodos y el suministro de la energía externa para la degradación de AGV y la producción de metano en la MEC. Los reactores se trabajaron por lote, utilizando electrodos de fieltro de grafito o varilla de titanio en condiciones de circuito abierto (CA-sin energía aplicada) o circuito cerrado (CC). El experimento se realizó en tres conjuntos de MEC de cámara única, es decir, R1 (electrodo de barra de titanio+CC), R2 (ánodo fieltro de grafito+CC) y R3 (ánodo fieltro de grafito+CA). Los reactores se hicieron de una botella de vidrio con un volumen total de 275 mL y un volumen de trabajo de 200 mL. El diámetro del electrodo de Ti utilizado en R1 fue de 2 mm, que se consideró como un ánodo abiótico. Mientras tanto, el ánodo de fieltro de grafito tuvo un tamaño de 3.0x7.0 cm que se pretrató con ácido nítrico para proporcionar una superficie resistente para la unión microbiana. En todos los reactores, como cátodo se utilizó tela de carbón (3.0x7.0 cm) que contenía como catalizador Pt de 0.5 mg/cm². Se utilizaron cables de titanio para conectar los electrodos al circuito externo. Se usó como electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl. La generación de corriente se midió a través de una resistencia externa de 10 Ω conectada en serie al circuito. Se aplicó un voltaje de 0.5 v y todas las pruebas se realizaron a una temperatura constante de 35 °C. Los reactores se inocularon con lodo anaerobio de un digestor de lodo de A. R., se utilizó como





sustrato una solución sintética de acetato de sodio (1.5 g/L). El análisis cinético de la degradación del acetato indicó que la presencia de fieltro de grafito y el voltaje aplicado en R2 mejoraron la tasa de degradación del acetato en un 23% en comparación con R1, mientras que solo fue un incremento del 7% en R3. La degradación del butirato se aceleró en un 12% en las primeras 24 h, mientras que no hubo mejora en la digestión del ácido propiónico. Los rendimientos de metano de los tres reactores siguieron la secuencia: R2>R1>R3, lo que indica el efecto positivo de la fuente de alimentación externa en la generación de metano.

Choi y Lee (2019), realizaron un estudio aplicando las MEC para mejorar la eficiencia de la digestión anaerobia utilizando los residuos de alimentos como sustrato. Utilizando el método de Taguchi y la metodología de superficie de respuesta, se aplicaron las condiciones óptimas de la MEC+DA: con un voltaje de 1.2 v, la mezcla de 50 rpm, el sustrato de 2.4 g DQO/L y relación de volumen del reactor y área del electrodo $(3.0 \text{ m}^3/\text{m}^2)$. El inóculo se recogió del digestor de una planta de tratamiento de aguas residuales. La temperatura de funcionamiento, la tasa de carga orgánica y TRH fueron de 35 °C, 2 kg SV/m³d y 25 días, respectivamente. Los reactores fueron hechos de una estructura cilíndrica de material acrílico con un volumen de trabajo de 300 mL. Todos los reactores fueron inoculados por lodos de siembra con hasta un 10% del volumen, y luego se introdujo la mezcla de sustrato y agua destilada de acuerdo con las condiciones experimentales, se controló el pH a 7.0±0.2 utilizando NaOH y HCl. El ánodo estaba compuesto de nanotubos de carbono y grafito expandido tratados con ácido nítrico. El cátodo estaba compuesto de nanotubos de carbono tratados con ácido nítrico y calor. La anchura y el espesor de los electrodos se fijaron a 45 ± 1 mm y 3 ± 0.3 mm, respectivamente. Los electrodos estaban separados a una distancia de 15 mm. Los resultados mostraron que el rendimiento máximo de metano, la tasa máxima de producción de metano y la constante de tasa para sustratos rápidamente degradables fueron 1.2, 1.3 y 1.5 veces más altos que los de la DA, respectivamente. Teniendo una producción máxima de CH₄ de 327.70 mL de CH₄/g DQO aplicando las condiciones óptimas.

Arvin, et al. (2019), evaluaron el tratamiento y la producción simultánea de metano a partir de aguas residuales petroquímicas de baja resistencia mediante MEC sin membrana y en condiciones anaerobias. Para lograr este objetivo, investigaron la influencia de variables como el voltaje aplicado (0.6 v, 0.8 v y 1.0 v), el modo de operación (bach y continuo) y TRH (0.5-3 días) en el rendimiento del sistema MEC durante un período de 110 d. Las MEC eran de 15 cm de largo, 15 cm de ancho y 10 cm de profundidad, con un volumen total de 2.25 L, con 0.45 L de espacio de cabeza y 1.8 L de volumen de trabajo. El inóculo se obtuvo de un digestor anaerobio del tratamiento de aguas residuales municipales. Tanto el ánodo como el cátodo estaban compuestos por fibra de carbono (10 x 10 cm) y cable de titanio. Los electrodos fueron separados 2 cm entre sí. Las MEC fueron alimentados con aguas residuales petroquímicas, las cuales fueron mezcladas con una solución buffer de fosfato, teniendo un valor de DQO en el influente de 490-534 mg/L y un pH de 7.3-7.9. La





temperatura fue controlada a 34±1 °C. De acuerdo con los resultados obtenidos, la máxima eficiencia en la remoción de DQO en el modo batch fue mayor que en el modo continuo, es decir, 85.9% y 75.3%, respectivamente. Sin embargo, la producción máxima de metano en el modo continuo fue casi 1.6 veces mayor que en el modo discontinuo. Los resultados muestran que la eliminación de la DQO, el contenido de metano y la producción de metano en ambos modos de operación mejoraron al aumentar la tensión aplicada de 0.6 a 0.8-1 v. La proporción de metano, la tasa de producción de metano y la eliminación de DQO se incrementaron a medida que el TRH disminuía de 72 a 48 h, mientras que estos valores disminuyeron a medida que el TRH disminuía de 48 a 12 h. En el modo de operación continua, la eficiencia energética tuvo un rango de 94.7% a 97.9%, con un promedio de 96.6%, en la que se recuperó casi toda la energía eléctrica que ingresó en el sistema.

En la Tabla 1.8 se hace un resumen de las contribuciones utilizando las MEC en tratamiento de aguas residuales.



Tabla 1.8. Contribuciones utilizando MEC durante el tratamiento de aguas residuales

| Tamaño del reactor | Tipo | Temperatura operación | рН | TRH | Velocidad | Agua Residual | DQO | Localización del electrodo | Material de electrodo | Electrodo de referencia | Resistencia | Voltaje | Tamaño del electrodo | Distancia entre electrodos | Voltametría cíclica | Corriente | Referencia |
|--------------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|-------------------------------------|-----------|---|----------------------------|-------------------------------|--|-------------------------------|-------------|--------------------------------|--|--|------------------------------------|-----------|----------------------|
| 100 mL | MEC | 30 °C | 6.8-7 controlado | 9.8-18.3 h | - | Acetato y A. R. sintética con metales traza | - | En la cama de lodo | Ánodo: fieltro de carbono. Cátodo: papel carbón electrodepositado con Ni | - | - | 0.4-1.2 v | 10 x 5 cm | Separados por tela de poliéster (0.7 mm de grosor) | - | - | Tartakovsky, 2011 |
| 1000 L | MEC | 31 °C | - | 1 d | - | Vino de uva | - | Dentro del reactor | Ánodo: cepillos de fibra de vidrio, Cátodo: placas de acero inoxidable | - | 0.01 ohm | 0.9 v | diámetro 5.1 x 66 cm (ánodo) y 7.6 x 66 cm (cátodo) | Separados por tela de fibra de vidrio | - | - | Cusick, 2011 |
| 200 mL | MEC de 2 cámaras | 20 °C | - | - | - | Solución sintética | - | Dentro del reactor | Ánodo y cátodo de fieltro de grafito | Electrodo de Ag/AgCl | - | 0.2, 0.5, 0.7 y 1.0 v | 3.0 x 2.0 x 1.0 cm | Separados por una membrana de intercambio de cationes | - | - | Huang, 2013 |
| 9.5 L | CSTR- MEC | 35 °C | superior a 6.7 | 35 d | 100 rpm | estiércol de vaca y pasto de varilla (switchgrass) | - | Dentro del CSTR | Ánodo: malla de titanio con recubrimiento de IrO ₂ , cátodo: acero inoxidable | Electrodo de Ag/AgCl | - | - | 12x2 cm x 1 mm | Separados por tres capas de tela de poliéster (2 mm) | 50 mV/s | 100 mA | Tartakovsky, 2014 |
| 180 mL | Digestor anaerobio | 30 °C | 7 | 72 h (resultado de prueba) | - | A.R. sintética | 10 g/L | Dentro del reactor | Ánodo: Felpa de grafito (fieltro de carbono), cátodo: acero inoxidable | Electrodo de Ag/AgCl | 10 ohm | 0.2, 0.4 y 1.0 v | 5 cm diámetro, alto 9.2 (el rector es el cátodo) | - | De -0.8 a 0.4 V (tasa 1mV/s) | - | Bo, 2014 |
| 2 L | CSTR | 35 °C | _ | 22 d | 120 rpm | Lodo de lodos activados | 106.5 kg/m ³ | Dentro del reactor | Ánodo: fierro, cátodo: grafito | - | - | 0.3-0.6 v | diámetro 100 x 180 mm (ánodo) y diámetro 8 x 180 (cátodo) | _ | - | - | Feng, 2015 |





| Tamaño del reactor | Tipo | Temperatura operación | рН | TRH | Velocidad | Agua Residual | DQO | Localización del electrodo | Material de electrodo | Electrodo de referencia | Resistencia | Voltaje | Tamaño del electrodo | Distancia entre electrodos | Voltametría cíclica | Corriente | Referencia |
|--------------------------|---|-----------------------|-------|-------------------------|-----------|-----------------------|-----------------|---|--|-------------------------------|-------------|--------------------------------|--|--|------------------------|------------------------------------|------------------|
| 1.2 L | 2 sistemas AD separados por una membrana de intercambio aniónico | 25 °C | - | 24 h | - | A.R. sintética | 1500 mg/L | Dentro del reactor | Cátodo: malla de acero inoxidable, ánodo: cepillo de carbón | - | - | 0.8 v | - | - | - | - | Cai, 2016 |
| 4 L | CSTR y MEC de 2 cámaras | 55 °C | - | 10, 8, 7, 6 y 5 días | - | A. R. Porcina | - | Fuera de reactor la MEC separados el cátodo y ánodo por una membrana de intercambio de cationes | Ánodo: fieltro de carbono, cátodo: malla de acero inoxidable | Electrodo de Ag/AgCl | - | - | ánodo: 14x12 cm, espesor 3.18 mm, cátodo: 14x12 cm espesor 150 μm | - | - | - | Cerillo, 2016 |
| 35 L | UT-UASB- MEC | 35 °C | 7.5-8 | - | - | Lodo | 7825 | Mitad del reactor | Cepillo de fibras de grafito | - | 11.2 ohm | 0.5 v | diámetro 15 x 20 cm | 5-10 cm | - | 45 mA | Li, 2016 |
| 270 mL | DA-MEC de una cámara | 35 °C | - | - | 250 rpm | A. R. Sintética | - | Dentro del reactor | Cepillo de fibra de carbono | Ag/AgCl | 10 ohm | 0.5, 0.7, 1.0 y 1.5 v | 2.5x4.0 cm | - | - | 1.42, 3.02, 5.1 y 0.53 mA | Choi, 2017 |
| 2.5 L | DA+MEC por lote | 30, 35 y 40 °C | - | 6 d | 100 rpm | Lodo | 29.2±2.9 g/L | Dentro del reactor | Fieltro de grafito | - | - | 0.3 v | 30 x 90 mm | 16 mm | - | - | Ahn, 2017 |
| 25 L | DA y DA+MEC | 35 °C | - | 20 d | - | Residuos de alimento | 60.3±2.1 g/L | Dentro del reactor | Ánodo: malla de carbono de grafito recubierta de Ni, cátodo: malla de carbono de grafito recubierta de Ni, Cu y Fe. | _ | - | 0.3 v | 150 x 300 mm | <3 mm Separados por tela no tejida. | - | - | Park, 2018 |
| 275 mL | MEC de cámara única | 35 °C | 7 | - | - | Solución sintética | 1.5 g/L | Dentro del reactor | Ánodo: fieltro de grafito o varilla de titanio, cátodo: tela de carbón | Electrodo de Ag/AgCl | 10 ohm | 0.5 v | Varilla de titanio 2 mm de diámetro, fieltro de | - | - | - | Luo, 2018 |





| Tamaño del reactor | Tipo | Temperatura operación | pН | TRH | Velocidad | Agua Residual | DQO | Localización del electrodo | Material de electrodo | Electrodo de referencia | Resistencia | Voltaje | Tamaño del electrodo | Distancia entre electrodos | Voltametría cíclica | Corriente | Referencia |
|--------------------------|----------------------------------|--------------------------|---------|---------|-----------|------------------------|-----------------|-------------------------------|--|-------------------------------|-------------|----------------------------|--|----------------------------------|------------------------|-----------|---------------------|
| | | | | | | | | | | | | | grafito y tela de carbón 3 x 7 cm | | | | |
| 628.32 mL | MEC+DA por lote | 35 °C | 7.0±0.2 | 25 d | 50 rpm | Residuos de alimentos | 2.4 g/L | Dentro del reactor | Ánodo: nanotubos de carbono y grafito, tratados con ácido nítrico, cátodo: nanotubos de carbono tratados con ácido nítrico y calor. | - | - | 1.2 v | 45±1 x 3±0.3 mm | 15 mm | - | - | Choi y Lee, 2019 |
| 2.25 L | DA+MEC en batch y continuo | 34±1 °C | 7.3-7.9 | 0.5-3 d | - | A. R. petroquímicas | 490-534 mg/L | Dentro del reactor | Fibra de carbono | - | - | 0.6 v, 0.8 v y 1.0 v | 10 x 10 cm | 2 cm | - | _ | Arvin, 2019 |







2. HIPÓTESIS

La introducción de electrodos sobre la cama de lodos en un reactor anaerobio tipo UASB incrementan la remoción de materia orgánica y producción de biogás utilizando vinazas tequileras como fuente de alimentación.

3. OBJETIVOS GENERAL

Evaluar el tratamiento de vinazas tequileras utilizando un reactor UASB-electroquímico variando los tiempos de residencia hidráulica.

3.1. Objetivos específicos:

- 1. Calcular la Actividad Metanogénica Específica durante el tratamiento de las vinazas tequileras aplicando diferentes concentraciones de materia orgánica.
- 2. Determinar el efecto de voltaje en la producción de biogás durante las pruebas de Actividad Metanogénica Específica
- 3. Evaluar el tiempo de residencia hidráulica en el reactor UASB-electroquímico sobre la remoción de materia orgánica y producción de biogás.
- 4. Comparar la eficiencia de tratamiento del reactor UASB-electroquímico con un reactor UASB convencional.

4. METAS DEL TRABAJO

Determinar las mejores condiciones de operación del reactor UASB-electroquímico durante el tratamiento de vinazas tequileras para lanzar las máximas remociones de materia orgánica y producción de biogás.





5. METODOLOGÍA

El presente trabajo de investigación se realizó en tres fases experimentales. La primera de ellas consistió en la realización de pruebas de AME de las vinazas tequileras a diferentes DQO. En la segunda fase se realizaron pruebas de producción de biogás de las vinazas tequileras aplicando diferentes cargas eléctricas. Finalmente, en la tercera fase se evaluaron dos reactores tipo UASB aplicando diferentes TRH. En esta última etapa, se operó un reactor tipo UASB electroquímico y un reactor UASB convencional el cual sirvió como testigo. En la Figura 5.1 se muestran las tres fases experimentales del presente trabajo.

Las vinazas tequileras fueron recolectadas de la industria tequilera "siete leguas" localizada en Atotonilco, Jalisco.



Figura 5.1. Fases del trabajo de investigación

5.1. Actividad Metanogénica Específica (AME) de vinazas tequileras a diferentes DQO

La prueba de AME tiene como objeto determinar el potencial para convertir las vinazas tequileras en metano y determinar la mejor relación sustrato/microorganismos (S_0/X). La AME de las vinazas tequileras se evaluó en función del rendimiento de metano, definido como el volumen total de metano (mL CH₄) producido durante el período de digestión por la cantidad de DQO removido (DQO_{removida}) y/o por los Sólidos Totales Volátiles adicionados (STV_{adicionado}) (mL CH₄/g DQO_{removida} o mL CH₄/g STV_{adicionado}). La prueba de AME se basó en los principios descrito por Owen et al. (1979) y Hansen et al. (2004).

Para el cálculo de la AME se utilizó el método descripto por Field et al. (1988), el cual se fundamenta en medir diariamente el metano que se produce al colocar en un vial, una cantidad conocida de inóculo medida en términos de STV, en presencia de AGV, a 35 °C y en condiciones nutricionales establecidas. El valor de AME se calculó obteniendo la máxima pendiente de la curva de producción de metano en función del tiempo:

$$AME = \frac{\frac{dV CH_4}{dt} * 24}{FC * V * SSV} = \frac{g DQO}{g STV d}$$

Donde:

FC = Factor de conversión mL CH₄/g DQO_{removida} a 35 °C = 390 mL CH₄/ g DQO_{removida}. $\frac{dV CH_4}{dt}$ = Velocidad de producción de CH₄. Valor de la pendiente en el periodo de tiempo que se observa la máxima velocidad (mL/h).

V = Volumen del inóculo adicionado en el vial (L).

STV = Sólidos Totales Volátiles del inóculo (g STV/L).

Se realizaron ensayos por triplicado utilizando botellas serológicas de 250 mL con diferentes concentraciones de materia orgánica medidas como relación vinaza/agua de acuerdo a la Figura 5.2. La relación vinaza/agua se varió de 2% hasta 100% que corresponde al valor de la vinaza sin diluir. Para obtener las diferentes concentraciones de materia orgánica se realizaron diluciones con agua de grifo. Se montaron al mismo tiempo un control que estaba constituido por una solución sintética que contenía como fuente de carbono acetato de sodio, macro y micronutrientes (Tabla 5.1).

| Botella | А | В | C | D | Е | F | G | Ι |
|-----------------------------|---|----|----|----|----|----|-----|---------------------------------------|
| Relación vinaza/agua (%) | 2 | 15 | 37 | 47 | 60 | 68 | 100 | Inóculo con acetato de sodio |

Figura 5.2. Montaje experimental para la prueba de actividad metanogénica especifica




| Macronutrientes | Concentraciones (g/L) | Micronutrientes | Concentraciones (g/L) |
|--------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------|--------------------------|
| KH ₂ PO ₄ | 6.50 | FeCl ₃ * 6H ₂ O | 2.00 |
| K ₂ HPO ₄ | 1.50 | ZnCl ₂ | 0.05 |
| NH ₄ Cl | 5.00 | $CuCl_2 * 2 H_2O$ | 0.03 |
| Na ₂ S*9H ₂ O | 0.50 | $MnCl_2 * 4 H_2O$ | 0.50 |
| CaCl*2H ₂ O | 1.00 | $NiCl_2 * 6 H_2O$ | 0.05 |
| MgCl ₂ *6H ₂ O | 1.00 | $AlCl_3 * 6 H_2O$ | 0.05 |
| | | $CaCl_2 * 6 H_2O$ | 2.00 |
| | | H ₃ BO ₃ | 0.01 |
| | | HCI | 1 mL/L |

| Tabla 5.1. Soluciones de macronutrientes | v micronutrientes | (Souto, et al., | 2010) |
|--|---------------------|-----------------|-------|
| rubiu 5.1. Soluciones de macronatifentes | y millionationation | (Douto, ot un. | |

Se utilizó lodo granular anaerobio el cual fue obtenido de un reactor UASB de una industria papelera (Figura 5.3). El inóculo fue previamente aclimatado con 30% de vinazas y 70% de agua de grifo, durante tres meses a una temperatura de 35 °C con una agitación constante de 100 rpm. La aclimatación consistió en alimentar vinazas diluida cada 8 días, cuyo pH se ajustó a 7.0 añadiendo una solución de NaOH, esto permitió la reducción del tiempo de puesta en marcha de la prueba de la AME.



Figura 5.3. Lodo granular anaerobio

Una vez aclimatado el lodo granular, se procedió a realizar las pruebas de AME. El inóculo se adicionó a las botellas serológicas para posteriormente agregar las vinazas con diferentes concentraciones de materia orgánica. El pH de las muestras se ajustó a 7.0 unidades utilizando buffer de fosfatos con una concentración 2 M. Después, las botellas serológicas, se sellaron con tapones de goma de butilo y tapas de aluminio, posteriormente se gasearon con N₂ durante 10 segundos. Las botellas se colocaron en un agitador orbital y se incubaron a una temperatura mesofílica constante de 35 °C (Tabla 5.2).





| Tabla 5.2. Condiciones | operacionales de la | prueba de actividad | metanogénica especifica |
|------------------------|---------------------|---------------------|-------------------------|
| Tuolu 0.2. Condiciones | operacionales ac h | pracoa ao aon mada | metanogeniea especifica |

| Parámetro | Unidad | Valor |
|------------------------|--------|--|
| Temperatura | °C | 35 |
| Sistema de mezcla | rpm | Agitación orbital de mezcla completa (100) |
| Sistema de medición de | | Desplazamiento de |
| biogás | | volumen |
| Volumen útil | mL | 225 |
| Espacio de cabeza | mL | 25 |

La cantidad de inóculo que se utilizó en las botellas serológicas se determinó en base a la relación $S_0/X = 0.4$ a partir de la solución con acetato de sodio de acuerdo a lo reportado por Souto et al. (2010). La concentración de Sólidos Totales Volátiles (STV = X) de lodo granular anaerobio previamente aclimatado fue de 60.72 g/L.

Para calcular el inóculo, se realizó el siguiente cálculo:

 $\frac{S_o}{x} = \frac{DQO}{STV} = 0.4 \text{ g DQO/g STV}$ DQO = 0.4 x STV

STV del lodo granular = 60.72 g/L

DQO = 0.4 x 60.72 g/L

DQO = 24.28 g/L DQO

Para calcular la cantidad de solución de acetato de sodio se necesitan 2 g DQO por cada litro de solución de acetato de sodio (Souto, et al., 2010).

 $2 \text{ g} \rightarrow 1 \text{ L}$

24.28 g \rightarrow x = 12.14 L solución de acetato

Por lo tanto, para 24.28 g se requieren 12.14 L de solución de acetato de sodio. La relación que deberá tener es la siguiente:

Solución de acetato de sodio: Inóculo: Macronutrientes: Micronutrientes

El volumen de esta solución es:

$$12.14 L + 1 L + 1 L + 0.01 L = 14.24 L$$





Para las pruebas de la Actividad Metanogénica Específica se usó un volumen útil de 225 mL, por lo tanto:

Para un volumen de 14.24 L \rightarrow 12.14 L de solución de acetato

 $0.225 \text{ L} \rightarrow x = 0.191 \text{ L}$ acetato = 191 mL acetato

Para un volumen de 14.24 L \rightarrow 1 L de inóculo

 $0.225 \text{ L} \rightarrow x = 0.0158 \text{ L}$ inóculo = 15.8 mL inóculo

Para un volumen de 14.24 L \rightarrow 1 L de solución de macronutrientes

 $0.225 \text{ L} \rightarrow x = 0.0158 \text{ L} = 15.8 \text{ mL}$ de solución de macronutrientes

Para un volumen de 14.24 L \rightarrow 0.01 L de solución de micronutrientes

 $0.225 \text{ L} \rightarrow x = 0.000158 \text{ L} = 0.158 \text{ mL}$ de solución de micronutrientes

Por lo tanto, se depositaron en la muestra control una cantidad de solución de acetato de sodio de 191 mL, inóculo de 15.8 mL, solución de macronutrientes de 15.8 mL y una solución de micronutrientes de 0.158 mL.

Para las muestras con vinazas, a todas las botellas serológicas se le adicionaron 15.8 mL de lodo granular anaerobio previamente aclimatado. De esta manera se probaron relaciones de So/X de 0.020, 0.175, 0.429, 0.545, 0.697, 0.795 y 1.170 g DQO/g STV.

Se realizó un seguimiento de la producción de biogás utilizando la técnica de probeta invertida el cuál contenía una solución ácida ajustada a un pH igual o inferior a 2 (Figura 5.4). El biogás generado quedó atrapado dentro de la probeta y se midió el volumen desplazado. Se tomó tanto la temperatura del líquido como la presión del lugar donde se hizo el experimento para hacer la corrección del volumen con respecto a la presión y temperatura estándar, utilizando la ecuación general de los gases ideales:

$$V_{est} = \ \frac{P_{biog\acute{a}s}}{P_{est}} * \frac{T_{est}}{T_{biog\acute{a}s}} * V_{biog\acute{a}s}$$

Donde:

V_{est} = volumen ajustado a condiciones estándar.

P_{biogás} = presión del biogás medido.

P_{est} = presión estándar de 101.325 kPa.

T_{est} = temperatura estándar de 273.15 K.

T_{biogás} = temperatura del gas medido en Kelvin (K).

 $V_{\text{biogás}}$ = volumen del biogás medido.





La composición de biogás (H₂, CH₄ y CO₂) se realizó por cromatografía de gases en un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de conductividad térmica, utilizando el modelo TCD. Se determinó la DQO y pH antes y después de las pruebas de AME.



Agitador orbital

Figura 5.4. Técnica de probeta invertida

Para describir la producción de biogás se utilizó la ecuación de Gompertz modificada:

$$M(t) = M_{máx} * \exp\left[-\exp\left(\frac{2.71828 * R_{máx}(\lambda - t)}{H_{máx}}\right)\right]$$

Donde:

$$\begin{split} M(t) &= \text{producción de metano acumulada al tiempo (mL).} \\ M_{máx} &= máxima \text{ producción de metano acumulada (mL).} \\ R_{máx} &= máxima \text{ velocidad de producción de metano (mL/h).} \\ \lambda &= \text{Duración de la fase lactencia (h).} \\ t &= \text{Tiempo.} \end{split}$$

Para determinar los parámetros de la ecuación modificada de Gompertz se utilizó la función Solver en la versión 2010 del software Microsoft Excel.

La Demanda Química de Oxigeno teórica (DQO_T) del metano puede calcularse estequiométricamente, mediante:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$

$$DQO_{metano} = \frac{Moles*PMO_2}{Moles*PM sustrato} = \frac{2*32}{1*16} = 4 \text{ g DQO}$$





Para calcular el volumen de un mol de gas se utiliza la ecuación general de los gases ideales:

PV = n R T despejando $V = \frac{n R T}{P}$

- A temperatura y presión estándar (STP, por sus siglas en inglés)

$$V = \frac{(1 \text{ mol})(0.08205746 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}})(273 \text{ K})}{1 \text{ atm}} = 22.40 \text{ L}$$
$$\rho(\text{CH}_4) = \frac{16 \text{ g}}{22.4 \text{ L}} = 0.71 \text{ g/L}$$

1 g de CH₄ ocupa a 0 °C y 1 atm

$$V(CH_4) = \frac{22.4 \text{ L}}{16 \text{ g}} = 1.4 \text{ L} \text{ CH}_4$$

1 g de CH₄ equivale a 4 g de DQO y genera 1.4 L CH₄ a STP

Por lo tanto, 1g de DQO tiene un potencial bioquímico de metano (PBM) de

$$PBM = \frac{1.4 \text{ L CH}_4}{4 \text{ g DQO}} = 0.35 \frac{\text{L CH}_4}{\text{g DQO}_{\text{removido}}}$$

- A 35 °C

$$V = \frac{(1 \text{ mol})(0.08205746 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}})(308 \text{ K})}{1 \text{ atm}} = 25.27 \text{ L}$$
$$\rho(CH_4) = \frac{16 \text{ g}}{25.27 \text{ L}} = 0.63 \text{ g/L}$$

1 g de CH₄ ocupa a 35 °C y 1 atm

$$V(CH_4) = \frac{25.27 \text{ L}}{16 \text{ g}} = 1.58 \text{ L CH}_4$$

1 g de CH₄ equivale a 4 g de DQO y genera 1.58 L CH₄ a 35 °C

Por lo tanto, 1g de DQO tiene un potencial bioquímico de metano (PBM) de

$$PBM = \frac{1.58 \text{ L CH}_4}{4 \text{ g DQO}} = 0.39 \frac{\text{L CH}_4}{\text{g DQO}_{\text{removido}}}$$





El potencial bioquímico de metano teórico del acetato fue calculado en base a la fórmula y ecuación de Buswell (Buswell y Mueller, 1952):

$$C_{n}H_{a}O_{b} + \left(n - \frac{a}{4} - \frac{b}{2}\right)H_{2}O \rightarrow \left(\frac{n}{2} + \frac{a}{8} - \frac{b}{4}\right)CH_{4} + \left(\frac{n}{2} + \frac{a}{8} - \frac{b}{4}\right)CO_{2}$$

$$C_{2}H_{4}O_{2} + \left(n - \frac{a}{b} - \frac{b}{2}\right)H_{2}O \rightarrow \left(\frac{n}{2} - \frac{a}{8} + \frac{b}{4}\right)CO_{2} + \left(\frac{n}{2} + \frac{a}{8} - \frac{b}{4}\right)CH_{4}$$

$$C_{2}H_{4}O_{2} + \left(2 - \frac{4}{2} - \frac{2}{2}\right)H_{2}O \rightarrow \left(\frac{2}{2} - \frac{4}{8} + \frac{2}{4}\right)CO_{2} + \left(\frac{2}{2} + \frac{4}{8} - \frac{2}{4}\right)CH_{4}$$

$$C_{2}H_{4}O_{2} - H_{2}O \rightarrow CO_{2} + CH_{4}$$

1 mol de acetato genera un mol de metano

$$CH_{4 \text{ producido}} = \frac{Moles * PM CH_4}{Moles * PM sustrato} = \frac{1 * 16}{1 * 60} = 0.26 \frac{g CH_4}{g \text{ acetato}}$$

La DQO del acetato

$$C_{2}H_{4}O_{2} + 2O_{2} \rightarrow 2CO_{2} + 2H_{2}O$$
$$DQO_{acetato} = \frac{Moles*PMO_{2}}{Moles*PM sustrato} = \frac{2*32}{1*60} = 1.06 \text{ g D}QO$$

Metano producido por gramo de DQO removido

$$CH_{4 \text{ producido}} = 0.26 \frac{\text{g CH}_4}{\text{g acetato}} = \frac{0.26}{1.06} = 0.24 \frac{\text{g CH}_4}{\text{g DQO}}$$

El potencial bioquímico de metano teórico a partir del acetato es

1 mol de metano a 35 °C = 25.27 L

1 mol de metano = 16 g metano

$$V = \frac{CH_{4 \text{ producido}} * 25.27 \frac{L}{\text{mol}}}{PM \text{ CH}_4} = \frac{0.24 \frac{\text{g CH}_4}{\text{mol}} * 25.27 \frac{L}{\text{mol}}}{16 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0.38 \frac{L \text{ CH}_4}{\text{g DQO}_{\text{removido}}}$$

5.2. Producción de biogás de las vinazas tequileras aplicando diferentes cargas eléctricas

Con los resultados obtenidos de la AME se seleccionó la mejor relación S_o/X para la producción de metano y con la cual se trabajó durante esta prueba. Se realizaron ensayos por lotes utilizando botellas serológicas de 250 mL en donde se introdujeron electrodos de carbón sobre los gránulos anaerobios aclimatados (Figura 5.5). Como ánodo y cátodo se utilizó felpa de grafito con una dimensión de 3 cm de largo y 1 cm de ancho (área





superficial 3.0 cm²), para separar los electrodos se utilizó fibra de vidrio de 1 mm de espesor (Figura 5.6). Se utilizó alambre de titanio como conductor eléctrico. En esta prueba se probaron 4 voltajes como se muestra en la Tabla 5.3. El voltaje aplicado a los electrodos fue suministrado por una fuente de poder regulable marca UNIT-T modelo UTP3313TFL de 0-30 V y 0-3 A.



Agitador orbital

Figura 5.5. Montaje experimental para la prueba de producción de metano aplicando diferentes voltajes



Figura 5.6. Electrodos de felpa de grafito separados con fibra de vidrio





| Voltajes (v) | So/X (g DQO/g STV) |
|-----------------|-------------------------------|
| 0.1 | |
| 0.3 | Resultado prueba actividad |
| 0.5 | metanogénica Específica |
| 1 | |

Tabla 5.3. Aplicación de diferentes voltajes

La prueba se realizó por triplicado y al igual que la prueba anterior se midió la producción de biogás con las mismas condiciones mostrada en la Tabla 5.2. Para cada voltaje aplicado se montó al mismo tiempo un control que estuvo constituido por una solución sintética de acuerdo a la Tabla 5.1, acetato de sodio, inóculo y electrodos.

El pH de las muestras se ajustó a 7.0 con buffer de fosfatos con concentración 2 M. Las botellas serológicas se gasearon con N_2 durante 10 segundos. Las botellas se colocaron en un agitador orbital y se incubaron a una temperatura mesofílica constante de 35 °C.

La composición de biogás (H_2 , CH_4 y CO_2) se realizó por cromatografía de gases en un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de conductividad térmica, utilizando el modelo TCD. Se determinó la DQO y pH antes y después de las pruebas para la producción de biogás aplicando diferentes cargas eléctricas.

Para determinar la producción de biogás los datos se ajustaron a la ecuación modificada de Gompertz.

5.3. Evaluación reactor UASB-electroquímico y UASB convencional

Se construyeron e instalaron dos reactores anaerobios tipo UASB a escala laboratorio con un volumen útil de 4.25 L, los cuales tienen medidas de 10 x 10 x 50 cm (Figura 5.7). En un reactor anaerobio (reactor anaerobio electroquímico) se introdujeron un ánodo y un cátodo en el interior de la cama de lodos. Como ánodo y cátodo se utilizó felpa de grafito y fueron separados por tela de fibra de vidrio de 1 mm de espesor. El tamaño de los electrodos fue de 10 cm de alto y 5 cm de ancho (área superficial de 50 cm²). Como conductor eléctrico se usó alambre de titanio. Se utilizó una fuente de poder regulable marca UNIT-T modelo UTP3313TFL de 0-30 V y 0-3 A para aplicar la carga eléctrica requerida para el reactor anaerobio electroquímico. El segundo reactor anaerobio sirvió como testigo del reactor anaerobio electroquímico. Los dos reactores anaerobios tipo UASB operaron bajo tres tiempos de residencia hidráulico (TRH) como se muestra en la





Tabla 5.4. Los reactores fueron inoculados con lodo granular anaerobio obtenido de un reactor UASB de una industria papelera. El inóculo fue previamente aclimatado con un 30% de vinazas y 70% de agua de grifo. El volumen de lodos granulares inoculados fue de 1.0 L.

El voltaje que fue aplicado al reactor anaerobio electroquímico se obtuvo de acuerdo a los resultados del apartado 5.2, el cual fue de 0.5 v. El influente de los reactores se realizó por la parte inferior a través de una bomba peristáltica Masterflex. Ambos reactores tuvieron una recirculación del agua residual. La recirculación se realizó utilizando una bomba peristáltica Masterflex. En ambos reactores se mantuvo una velocidad ascensional entre 0.5 y 0.7 m/h. El influente se mezcló con la recirculación con el fin de garantizar las condiciones de mezcla homogénea y también para mantener la temperatura de 35 ± 2 °C, ya que se conectó a una tubería de cobre que estaba sumergida a un recipiente con agua, el cual se regulaba la temperatura y esto hacia que el cobre siendo un buen conductor de calor calentara la vinaza tequilera que pasaba por la manguera de recirculación. El efluente fue recolectado en la parte superior de los reactores. En la parte superior del reactor se tiene un punto de muestro para captar el biogás producido. El volumen de biogás se determinó por desplazamiento volumétrico utilizando el método de probeta invertida. En la Figura 5.7 se presenta la configuración de los reactores UASB.

| Tipo de | UASB- | UASB |
|---------|--------------------|--------------|
| reactor | electroquímico | convencional |
| | Separado por tela | |
| | de fibra de vidrio | |
| трц | 1 | 1 |
| | 3 | 3 |
| (dias) | 7 | 7 |

Tabla 5.4. Diseño experimental

El pH de la vinaza que alimentó a los reactores tuvo un valor de 7.0 el cual fue controlado por la adición de hidróxido de sodio con una concentración de 10 M.







Figura 5.7. Montaje del reactor UASB-electroquímico y UASB convencional

La composición de biogás (H_2 , CH_4 y CO_2) se realizó por cromatografía de gases en un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de conductividad térmica, utilizando el modelo TCD. La composición del biogás se realizó dos veces por semana. Durante la experimentación se determinó la DQO, pH y alcalinidad en los influentes y efluentes de los reactores. La DQO se analizó tres veces por semana. El pH se midió diariamente y la alcalinidad una vez a la semana.

5.4 Métodos analíticos

5.4.1. Demanda química de oxigeno (DQO)

Para cuantificar la DQO se utilizó el método Hach. Se preparó los tubos de ensayos con una solución estándar (dicromato de potasio, sulfato de mercurio y sulfato de plata), se colocaron sus tapas evitando que no hubiera burbujas, posteriormente se homogenizaron y se dejaron reposar una noche. Pasando este tiempo se agregó 2 mL de la muestra y se colocaron los viales en el digestor precalentado a una temperatura de 150 °C durante dos horas, después de cumplir el tiempo se retiraron del digestor y se dejaron enfriar a temperatura ambiente en un lugar oscuro. Posteriormente se hizo la lectura del valor de DQO en un espectrofotómetro Hach modelo DR 2800 con rango de longitud de onda de 340-900 nm.

5.4.2. Alcalinidad

Se utilizó el método potenciométrico, se colocaron 40 mL de la muestra a un vaso precipitado de 100 mL, se introdujo el magneto y el electrodo combinado, se anotó el pH inicial. Posteriormente se inició la agitación y se tituló con la solución valorada de ácido sulfúrico 0.1 N hasta un pH lo más cerca posible al valor de 4.5.





5.4.3. Composición del biogás

La composición del biogás se determinó por cromatografía de gases. Para realizar el análisis se tomó una muestra del volumen de gas atrapado en la probeta invertida, se inyectó a un cromatógrafo de gases modelo SRI 8610C acoplado a un detector de conductividad térmica, utilizando el modelo TCD. Se utilizó una columna empacada Micropacked Colum 2m 1mm/16" OD SILCO (RESTEK). El cromatógrafo de gases tenía las siguientes condiciones de trabajo (Tabla 5.5), además la temperatura inicial fue de 100 °C manteniéndola por 8 min, posteriormente se rampea a 0 °C/min hasta llegar a una temperatura final de 100 °C.

| Electronic gas | | Detector | | Injector-detector-column oven | | |
|-------------------|--------|--------------|-------------------|-------------------------------|--------------|--|
| Pressure controls | | Parameters | | Temp | Temperatures | |
| Carrier | 30 PSI | Flame ignite | Flame ignite -753 | | 40 °C | |
| Hid makeup | 40 PSI | | | Injector | 100 °C | |
| Hydrogen | 20 PSI | | | | 100 °C | |
| Air | 5 PSI | | | | 100 °C | |
| | | | | TCD cell | 100 °C | |
| | | | | | 100 °C | |

| Fabla 5.5. | Condiciones | en el | cromatógrafo | de gases | (SRI 8 | 3610C) |
|------------|-------------|-------|--------------|----------|--------|--------|
| | | | 0 | 0 | · | |





6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. Inóculo

El lodo granular utilizado en la experimentación fue extraído de un Reactor Anaerobio de Flujo Ascendente proveniente del tratamiento de agua residual de la industria papelera ubicada en Cuernavaca, Morelos.

El lodo granular fue caracterizado en cuanto a sus concentraciones de solidos de acuerdo a la NMX-AA-034-SCFI-2015, teniendo como resultado para ST 138.13 g/L y para STV 60.72 g/L.

6.2. Caracterización fisicoquímica de las vinazas tequileras

Las vinazas tequileras fueron proporcionadas por una industria Tequilera ubicada en el estado de Jalisco. Se determinaron los siguientes parámetros: DQO, DBO, pH, y alcalinidad de la vinaza pura y sus diluciones (Tabla 6.1). La biodegradabilidad de las aguas residuales es el principal parámetro a tener en cuenta para el uso de tratamientos biológicos para la estabilización de la materia orgánica. Metcalf, 2013 consideró que las aguas residuales municipales con relación de DBO/DQO superiores a 0.5 son biodegradables, mientras que las proporciones de DBO/DQO inferiores a 0.3 indican la presencia de compuestos recalcitrantes y una menor biodegradabilidad. En estos casos, pueden ser necesarios microorganismos específicos o bien aclimatados para la reducción de la materia orgánica. La relación DBO/DQO de las vinazas tequileras que se obtuvo fue de 0.51, este resultado muestra la biodegradabilidad de las vinazas tequileras y, por lo tanto, la aplicación de tratamientos biológicos puede ser exitosa para aumentar la remoción de materia orgánica.

| Relación vinaza/agua (%) | DQO (g/L) | рН | DBO (g/L) | Alcalinidad (mg CaCO ₃ /L) |
|--------------------------------|--------------|------|--------------|--|
| 2 | 1.24 | 7.03 | - | - |
| 15 | 10.63 | 7.00 | - | - |
| 37 | 26.02 | 7.00 | - | - |
| 47 | 33.10 | 7.00 | - | - |
| 60 | 42.30 | 7.00 | - | - |
| 68 | 48.26 | 7.01 | - | - |
| 100 | 71.05 | 7.00 | 35.98 | 7600 |

| Tabla | 6.1. | Características | fisicoc | uímicas | de la | vinaza | pura y sus | diluciones |
|-------|------|-----------------|---------|---------|-------|--------|------------|------------|
| | | | | | | | | |





6.3. Pruebas de Actividad Metanogénica Específica de vinazas tequileras

La Figura 6.1 muestra los perfiles de metano acumulado obtenidos en las pruebas realizadas con diferentes concentraciones de vinazas tequileras durante un tiempo de monitoreo de 112 horas. Se observa que en las primeras 12 h no se tuvo presencia de CH₄, a excepción de la concentración de 15% de las vinazas tequileras en donde en ese tiempo ya se tenía presencia de 37.70 mL de CH₄. Los valores más altos de la producción de metano se tuvieron en las concentraciones de 15% con 171.10 mL de CH₄ y 37% con 136.50 mL de CH₄, en cambio con las concentraciones de 2% y 100% se obtuvieron los valores menores teniendo como resultados 42.98 y 44.93 mL de CH₄, respectivamente. Por lo que se pudiera pensar que existe inhibición en la formación de metano bajo estas concentraciones de vinazas tequileras. El metano producido para las otras concentraciones fue de 74.55, 67.50 y 81.00 mL de CH₄ para 47%, 60% y 68%, respectivamente. Cabe mencionar que no hubo presencia de hidrógeno en las concentraciones de vinazas tequileras evaluadas, esto se puede atribuir a que bacterias metanogénicas consumen el H_2 en el proceso de la digestión anaerobia. Para el control que estaba constituido por una solución sintética que contenía como fuente de carbono acetato de sodio, macro y micronutrientes se obtuvo 79.20 mL de CH₄, menor producción que las concentraciones de 15%, 37% y 68% como se puede ver en la Figura 6.1 y Tabla 6.2. Se pueden describir dos efectos con respecto a la influencia de la concentración inicial en la producción de metano: (a) puede causar inhibición y (b) existe una concentración inicial que maximiza la producción (Buitrón y Carbajal, 2010).



Figura 6.1. Resultados de la producción de CH₄ en la prueba de AME para todas las muestras con diferentes concentraciones de vinazas tequileras





Para cada curva de producción acumulada de metano fue modelada usando la ecuación de Gompertz modificada. De la Figura 6.2 a la Figura 6.8 se muestran los resultados del volumen de metano acumulado y el modelo modificado de Gompertz de cada concentración valorada. En la Tabla 6.2 se muestran los valores de λ , P máx y R máx obtenidos en el modelo modificado de Gompertz. El mayor tiempo de adaptación de los microorganismos se tuvo con la concentración de 60% de las vinazas tequileras con un valor de 9.79 h, en cambio con la concentración de 2% el tiempo fue menor de 5.37 h. Con la concentración inicial de las vinazas tequileras del 15% se obtuvo la mayor velocidad de producción de metano teniendo un valor del 5.89 mL de CH₄/h, pero con las concentraciones de 2% y 100% se obtuvieron los valores menores teniendo como resultados 0.95 mL de CH₄/h en ambos casos. Estos resultados proporcionan una guía sobre las relaciones de alimento e inóculo que pueden conducir a optimizar el rendimiento metanogénico. Para el caso de la solución control la adaptación de las bacterias se dio muy rápidamente a 0.00 h y su velocidad de producción fue de 1.28 mL de CH₄/h como se muestra en la Figura 6.9 y Tabla 6.2.



Figura 6.2. Metano generado con 2% de la concentración de las vinazas tequileras







Figura 6.3. Metano generado con 15% de la concentración de las vinazas tequileras



Figura 6.4. Metano generado con 37% de la concentración de las vinazas tequileras







Figura 6.5. Metano generado con 47% de la concentración de las vinazas tequileras



Figura 6.6. Metano generado con 60% de la concentración de las vinazas tequileras







Figura 6.7. Metano generado con 68% de la concentración de las vinazas tequileras



Figura 6.8. Metano generado con 100% de la concentración de vinazas tequileras



10 0 0 20 40 60 80 100 120 Tiempo (h) - Datos experimentales - Modelos modificado de Gompertz

Figura 6.9. Metano generado con la solución de acetato de sodio, macro y micronutrientes

Los resultados de las pruebas de AME realizados con diferentes concentraciones de vinazas tequileras se muestran en la Tabla 6.2, se observa que el valor de AME depende de la concentración del sustrato; observándose valores más altos en las concentraciones de 15% con 0.3777 g DQO/g STV d y 37% con 0.1202 g DQO/g STV d. Las pruebas con las concentraciones de 2% y 100% presentaron los valores menores de la AME teniendo como resultados 0.0609 y 0.0606 g DQO/g STV d, respectivamente y esto probablemente sucedió debido a la toxicidad de la biomasa. Con el acetato de sodio la AME que se obtuvo fue de 0.0845 g DQO/g STV d, valor menor que el obtenido en la concentración inicial de las vinazas tequileras del 15% y 37%.

En la concentración inicial de las vinazas tequileras del 15% se tuvo el valor mayor del PBM con un resultado de 321.90 mL CH₄/g DQO_{removida} en cambio con la concentración de 100% de las vinazas tequileras solo se obtuvo un 9.38 mL CH₄/g DQO_{removida}. Para el caso del control fue mayor el valor del PBM teniendo 372.59 mL CH₄/g DQO_{removida}, muy cercano al valor teórico del acetato de sodio que es 380 mL CH₄/g DQO_{removida} por lo que la capacidad de producción de metano del inóculo es favorable.

Se observó mayor cantidad de metano en la concentración de 15% de las vinazas tequileras con un valor de 58%, y el menor contenido se tuvo en la concentración de 100% con tan solo 13% de CH₄. Los resultados obtenidos mostraron que disminuye la cantidad de CH₄ producido cuando se aumenta la concentración de las vinazas tequileras como se puede ver en la Tabla 6.2. Con el acetato de sodio se tuvo 72% de metano en el biogás un 14% más que con la concentración de 15% de vinazas tequileras, esto se debe a que las bacterias metanogénicas producen metano a partir del acetato por lo que facilita la digestión anaerobia.





Después del tiempo de monitoreo, el rendimiento máximo de metano en términos de mL CH₄/g STV_{adicionado} se alcanzó en la muestra de 15% de concentración inicial de las vinazas tequileras con 178. 35 mL CH₄/g STV_{adicionado} y el valor menor se obtuvo en la concentración de 2% con 44.79 mL CH₄/g STV_{adicionado}. Con unidades de mL CH₄/DQO_{adicionado} el valor mayor se obtuvo con la concentración de 2% teniendo un valor de 166.33 mL CH₄/g DQO_{adicionado} y en la concentración de 100% solo se tuvo 3.02 mL CH₄/g DQO_{adicionado}. Los resultados obtenidos mostraron que disminuye el rendimiento de metano en términos de DQO adicionada cuando se aumenta la concentración de las vinazas tequileras como se puede ver en la Tabla 6.2. En el caso del acetato de sodio se obtuvo el valor de 82.55 mL CH₄/g STV_{adicionado} o 277.59 mL CH₄/g DQO_{adicionado}.

La eliminación de DQO fue variando en las pruebas de AME de las vinazas tequileras. La máxima eliminación de DQO se observó con la concentración inicial del 2% teniendo una remoción del 69.80%, en cambio con la concentración inicial de las vinazas tequileras del 68% solo se pudo remover un 6.20% de materia orgánica. Para el caso del control fue mayor el porcentaje de eliminación de materia orgánica teniendo un 74.50% de remoción de DQO, es decir un 4.7% más que la concentración de 2% de las vinazas tequileras, esto se debe a que la solución control contenía acetato de sodio, micro y macronutrientes lo que hace mayor eficaz la degradación de la materia orgánica. En la Tabla 6.2 se presenta la AME, el rendimiento de metano y la eliminación de DQO que se obtuvieron en las diferentes concentraciones de las vinazas tequileras.

| | | | | | | | | Acetato |
|----------------------------------|--------|--------|--------|------------|--------|--------|--------|-------------|
| Relación vinaza/agua | 2 | 15 | 37 | 47 | 60 | 68 | 100 | de sodio |
| (%) | 2 | 15 | 51 | Τ / | 00 | 00 | 100 | con |
| | | | | | | | | inóculo |
| λ (h) | 5.37 | 6.44 | 6.65 | 9.72 | 9.79 | 6.67 | 9.38 | 0.00 |
| P máx (mL) | 42.85 | 156.22 | 144.53 | 75.11 | 67.05 | 82.11 | 43.27 | 81.18 |
| R máx (mL/h) | 0.95 | 5.89 | 1.87 | 1.34 | 1.09 | 1.29 | 0.95 | 1.28 |
| AME (g DQO/g STV d) | 0.0609 | 0.3777 | 0.1202 | 0.0861 | 0.0701 | 0.0827 | 0.0606 | 0.0845 |
| PBM (mL CH ₄ /g | 220.20 | 221.00 | 142 10 | 65 20 | 52 42 | 127 50 | 0.29 | 272.50 |
| DQO _{removida}) | 238.28 | 521.90 | 145.18 | 03.29 | 33.42 | 157.30 | 9.38 | 512.39 |
| Contenido de CH ₄ (%) | 56 | 58 | 28 | 21 | 18 | 17 | 13 | 72 |
| Rendimiento de metano | | | | | | | | |
| (mL CH ₄ /g | 44.79 | 178.35 | 142.28 | 77.71 | 70.36 | 84.43 | 46.83 | 82.55 |
| STV _{adicionado}) | | | | | | | | |
| Rendimiento de metano | | | | | | | | |
| (mL CH ₄ /g | 166.33 | 76.92 | 25.07 | 10.76 | 7.63 | 8.02 | 3.02 | 277.59 |
| DQO _{adicionado}) | | | | | | | | |
| DQO removida (%) | 69.80 | 23.90 | 17.51 | 16.49 | 14.28 | 6.20 | 32.22 | 74.50 |

 Tabla 6.2. Producción de metano, AME, PBM y eliminación de DQO en las diferentes concentraciones de vinazas tequileras





Para el análisis estadístico de los resultados se utilizaron los datos de la producción de CH₄, obtenidos en los últimos 17 días en donde se considera que se alcanzó la fase estacionaria del experimento. La Tabla 6.3 se muestran los valores del ANOVA realizado por medio del Análisis de varianza de un factor con varias mediciones por concentración, de manera que se pudiera medir si la producción de CH₄ depende de cada concentración de las vinazas tequileras evaluadas. El valor F (valor del estadístico de prueba) al ser mayor al valor crítico para F nos indica que existe una diferencia significativa de los datos entre las diferentes concentraciones de vinazas tequileras utilizadas, esto se debe probablemente a que la producción de CH₄ tiene una relación directa con la cantidad de materia orgánica adicionada en cada experimento, por lo tanto, las bacterias metanogénicas fueron más sensibles para algunas concentraciones de vinazas tequileras.

| Relación vinaza/agua (%) | Media | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Promedio de los cuadrados | F | Valor crítico para F | Probabilidad |
|------------------------------------|--------|----------------------|--------------------------|---------------------------------|---------|----------------------------|--------------|
| 2 | 42.98 | 9325.53 | 4.00 | 2331.38 | 964.18 | 2.67 | 7.4572E-33 |
| 15 | 168.20 | 33684.91 | 4.00 | 8421.23 | 3482.72 | 2.67 | 9.8243E-42 |
| 37 | 134.40 | 11661.04 | 4.00 | 2915.26 | 1205.65 | 2.67 | 2.1463E-34 |
| 47 | 73.82 | 766.42 | 4.00 | 191.60 | 79.24 | 2.67 | 3.8831E-16 |
| 60 | 65.88 | 2065.52 | 4.00 | 516.38 | 213.56 | 2.67 | 1.3712E-22 |
| 68 | 80.28 | 176.87 | 4.00 | 44.22 | 18.29 | 2.67 | 6.5692E-08 |
| 100 | 44.55 | 8660.27 | 4.00 | 2165.07 | 895.40 | 2.67 | 2.411E-32 |
| Acetato de sodio con inóculo | 79.20 | 242.34 | 4.00 | 60.58 | 25.06 | 2.67 | 1.8184E-09 |
| Entre grupos | | 66505.53 | 7.00 | 9500.79 | 3929.19 | 2.31 | 4.3992E-45 |
| Dentro de los grupos | | 77.38 | 32.00 | 2.42 | | | |
| Total | 86.16 | 66582.90 | 39.00 | | | | |

Tabla 6.3. Análisis de varianza de la producción de CH₄ en las diferentes concentraciones de vinazas tequileras





6.4. Aplicación de diferentes cargas eléctricas para la producción de metano

De acuerdo con los resultados obtenidos en la AME realizada con diferentes concentraciones de las vinazas tequileras, la concentración inicial de 15% fue en donde se obtuvo el valor mayor de la AME teniendo como resultado 0.3777 g DQO/g STV d, por lo que en esta fase se trabajó con una concentración de materia orgánica de 9.38 g DQO/L correspondiente al 13% de la concentración real de las vinazas tequileras.

Después de 120 h de monitoreo, el valor más alto en la producción de metano acumulado se tuvo al aplicar el voltaje de 0.5 v obteniendo 216.00 mL de CH₄, en cambio con un voltaje de 0.3 v se obtuvo el valor menor teniendo como resultado 201.60 mL de CH₄. El metano producido para los otros voltajes fue de 213.00 y 204.00 mL de CH₄ para 0.1 v y 1.0 v, respectivamente. Al aplicar electricidad se detectó presencia de hidrógeno durante la digestión anaerobia de las vinazas tequileras. La mayor cantidad de hidrógeno se obtuvo al aplicar el voltaje de 1.0 v (24.00 mL de H₂) y con 0.3 v se tuvo el valor menor con 8.70 mL de H₂. Con el voltaje de 0.1 v se generó 21.00 mL de H₂ y con 0.5 v se obtuvo 16.80 mL de H₂. En comparación de cuando no se suministra electricidad, al aplicar voltaje se tuvo presencia de CH₄ e H₂ en las primeras 3 h. La producción de hidrógeno a través de la reacción de evolución de hidrógeno: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ (g). Las bacterias en el ánodo requieren una entrada de voltaje de 0.25-0.8 v para que la reacción de evolución de hidrógeno ocurra en un MEC (Wagner, et al., 2009).

Para cada voltaje aplicado se montaron al mismo tiempo un control que estaba constituido por acetato de sodio, macro y micronutrientes en el cual al aplicar el voltaje de 0.3 v se obtuvo el valor mayor de producción de metano con 94.80 mL de CH₄, y la menor producción se presentó con la carga eléctrica de 0.5 v con un valor de 87.40 mL de CH₄ como se puede ver en la Figura 6.10. Para el caso de la producción de hidrógeno el valor mayor se obtuvo con la aplicación del voltaje de 0.5 v con 18.40 mL de H₂ y el valor menor se tuvo con la carga eléctrica de 0.3 v con 8.40 mL de H₂ como se puede ver en la Figura 6.11. Los valores obtenidos de producción de metano e hidrógeno son mayores en el tratamiento de las vinazas tequileras aplicando una carga eléctrica que en la solución control de cada voltaje.

La influencia de las cargas eléctricas aplicadas a las vinazas tequileras y a las solución control se muestra en la Figura 6.10 y Figura 6.11 donde se presenta el volumen de metano e hidrógeno.







Figura 6.10. Producción de metano aplicando diferentes cargas eléctricas a vinazas tequileras



Figura 6.11. Producción de hidrógeno aplicando diferentes cargas eléctricas a vinazas tequileras

Para cada curva de producción acumulada de metano e hidrógeno fue modelada usando la ecuación de Gompertz modificada. De la Figura 6.12 a la Figura 6.19 se muestran los resultados del volumen de metano e hidrógeno acumulado y el modelo modificado de Gompertz de cada carga eléctrica valorada. En la Tabla 6.4 se muestran los valores de λ , P





máx y R máx obtenidos en el modelo modificado de Gompertz. El mayor tiempo de adaptación de los microorganismos para producir metano e hidrógeno se tuvo al aplicar un voltaje de 0.5 v con un valor de 7.88 h para CH₄ y 7.96 h para H₂, en cambio con la carga eléctrica de 0.3 v el tiempo de adaptación fue menor de 3.15 h para CH₄ y 4.15 para H₂. Aunque con la aplicación del voltaje de 0.5 v la adaptación de las bacterias se retrasó, su velocidad de producción de metano fue mayor teniendo un valor del 11.75 mL de CH₄/h y para el caso de la producción de H₂ con la aplicación de la carga eléctrica de 1.0 v se presenta la mayor velocidad teniendo un valor de 1.15 mL de H₂/h, en cambio con la carga eléctrica de 0.3 v se obtuvo menor velocidad de producción teniendo como resultado 3.15 mL de CH₄/h y 0.30 mL de H₂/h. Estos resultados nos guían a optimizar el rendimiento de CH₄, es decir con el voltaje de 0.3 v es menor el tiempo de adaptación, pero la velocidad de producción de CH₄ es lenta en cambio con el voltaje de 0.5 v el tiempo de adaptación es mayor.



Figura 6.12. Metano generado aplicando 0.1 v a vinazas tequileras







Figura 6.13. Hidrógeno generado aplicando 0.1 v a vinazas tequileras



Figura 6.14. Metano generado aplicando 0.3 v a vinazas tequileras







Figura 6.15. Hidrógeno generado aplicando 0.3 v a vinazas tequileras.



Figura 6.16. Metano generado aplicando 0.5 v a vinazas tequileras







Figura 6.17. Hidrógeno generado aplicando 0.5 v a vinazas tequileras



Figura 6.18. Metano generado aplicando 1.0 v a vinazas tequileras



Figura 6.19. Hidrógeno generado aplicando 1.0 v a vinazas tequileras

De la misma forma para cada curva de producción acumulada de metano e hidrógeno de la solución control fue modelada usando la ecuación de Gompertz modificada. De la Figura 6.20 a la Figura 6.27 se muestran los resultados del volumen de metano e hidrógeno acumulado y el modelo modificado de Gompertz de cada carga eléctrica valorada. En la Tabla 6.5 se muestran los valores de λ , P máx y R máx obtenidos en el modelo modificado de Gompertz. El mayor tiempo de adaptación de los microorganismos para producir metano e hidrógeno se tuvo al aplicar un voltaje de 0.5 v con un valor de 9.53 h para ambos casos, en cambio con la carga eléctrica de 0.3 v y 0.1 v el tiempo de adaptación fue menor teniendo un valor de 5.76 h para CH₄ e H₂, al comparar la aplicación de voltaje a las vinazas tequileras con su respectiva solución control, el tiempo de adaptación es mayor cuando se suministra electricidad a la solución de acetato de sodio que a las vinazas tequileras. La velocidad de producción de metano fue mayor con la aplicación del voltaje de 0.3 v teniendo un valor del 2.64 mL de CH₄/h, para el caso de la producción de H₂ con la aplicación de la carga eléctrica de 0.1 v se presenta la mayor velocidad teniendo un valor de 0.47 mL de H₂/h, en cambio con la carga eléctrica de 0.5 v se obtuvo la menor velocidad de producción de metano teniendo como resultado 1.88 mL de CH₄/h y para el hidrógeno con el voltaje de 0.3 v se tuvo la menor velocidad teniendo un valor de 0.23 mL de H₂/h. Estos resultados difieren de los obtenidos anteriormente, al comparar el suministro del mismo voltaje tanto en las vinazas tequileras como en la solución control el tiempo de adaptación es mayor y la velocidad de producción es lenta cuando se utiliza como sustrato la solución de acetato de sodio.







Figura 6.20. Metano generado aplicando 0.1 v a la solución de acetato de sodio, macro y micronutrientes



Figura 6.21. Hidrógeno generado aplicando 0.1 v a la solución de acetato de sodio, macro y micronutrientes







Figura 6.22. Metano generado aplicando 0.3 v a la solución de acetato de sodio, macro y micronutrientes



Figura 6.23. Hidrógeno generado aplicando 0.3 v a la solución de acetato de sodio, macro y micronutrientes







Figura 6.24. Metano generado aplicando 0.5 v a la solución de acetato de sodio, macro y micronutrientes



Figura 6.25. Hidrógeno generado aplicando 0.5 v a la solución de acetato de sodio, macro y micronutrientes







Figura 6.26. Metano generado aplicando 1.0 v a la solución de acetato de sodio, macro y micronutrientes



Figura 6.27. Hidrógeno generado aplicando 1.0 v a la solución de acetato de sodio, macro y micronutrientes





Los resultados de las pruebas de AME aplicando diferentes voltajes a las vinazas tequileras se muestran en la Tabla 6.4, se observa que el valor de AME depende de la cantidad de electricidad que se suministre; observándose el valor más alto con el voltaje de 0.5 v teniendo 0.7536 g DQO/g STV d y el valor menor se obtuvo aplicando la carga eléctrica de 0.1 v teniendo como resultado 0.4798 g DQO/g STV d, pero si consideramos cuando no se aplica electricidad el valor que se obtuvo fue menor teniendo 0.3777 g DQO/g STV d con 0.0 v. En la Tabla 6.5 se muestra que con el acetato de sodio la AME que se obtuvo fue de 0.1741 g DQO/g STV d con un voltaje de 0.3 v siendo el valor mayor y con 0.5 v se obtuvo el valor menor de 0.1235 g DQO/g STV d, estos valores fueron menores a los obtenidos al aplicar la carga eléctrica a las vinazas tequileras.

Al aplicar el voltaje de 0.5 v se tuvo el valor mayor del PBM con un resultado de 327.09 mL CH₄/g DQO_{removida} en cambio con el voltaje de 0.3 v se obtuvo 273.93 mL CH₄/g DQO_{removida}, valor menor al obtenido sin el suministro de electricidad que fue 321.90 mL CH₄/g DQO_{removida}. Para el caso del control fue mayor el valor del PBM con el voltaje de 0.3 v teniendo 379.49 mL CH₄/g DQO_{removida}, muy cercano al valor teórico del acetato de sodio que es 380 mL CH₄/g DQO_{removida}.

La mayor cantidad de metano en el biogás se observó al aplicar un voltaje de 0.1 v con un valor de 74%, y el menor contenido se tuvo con una carga eléctrica de 1.0 v con 71% de CH₄. Estos resultados fueron mayores al que se obtuvo cuando no se aplicó voltaje (58%). Los resultados obtenidos mostraron que disminuye la cantidad de CH4 producido cuando se aumenta la carga eléctrica como se puede ver en la Tabla 6.4. Al suministrar electricidad al tratamiento de las vinazas tequileras la presencia de H₂ se debe a que los protones y electrones liberados por bacterias exoelectrogénicas se catalizan para formar hidrógeno gas (Cheng y Logan 2007), en este estudio la mayor cantidad de H_2 se obtuvo con el voltaje de 1.0 v teniendo 8% de H₂ y al aplicar la carga eléctrica de 0.3 v solo se tuvo 3% de H₂, como se mencionó anteriormente sin la aplicación de voltaje no se tuvo presencia de hidrógeno. Con lo referente al contenido de metano en la solución de acetato de sodio el mayor porcentaje se obtuvo al aplicar 1.0 v teniendo 80% de CH₄ y el valor menor se tuvo con la carga eléctrica de 0.1 v y 0.5 v teniendo 76%, estos valores fueron superiores al metano generado aplicando cargas eléctricas a las vinazas tequileras. Se generó mayor cantidad de hidrógeno en la solución de acetato de sodio que en las vinazas tequileras suministradas con carga eléctrica teniendo el valor mayor de 16% de H₂ con el voltaje de 0.5 v y solo un 7% de H_2 con el voltaje de 0.1 v y 0.3 v.

El rendimiento máximo de metano se alcanzó al aplicar la carga eléctrica de 0.5 v (225.15 mL CH₄/g de STV_{adicionado} o 125.28 mL CH₄/g DQO_{adicionado}) y el valor menor se obtuvo con un voltaje de 0.3 v teniendo como resultado 210.14 mL CH₄/g de STV_{adicionado} o 104.94 mL CH₄/g DQO_{adicionado}, cabe mencionar que al no aplicar voltaje el valor que se tuvo fue de 178.35 mL CH₄/g de STV_{adicionado} o 76.92 mL CH₄/g DQO_{adicionado}, valor menor que cuando se aplica una mínima carga eléctrica (0.1 v). Con las soluciones de acetato de sodio





el rendimiento máximo de metano se obtuvo con el voltaje de 0.3 v teniendo 98.81 mL CH₄/g de STV_{adicionado} o 332.26 mL CH₄/g DQO_{adicionado} y el valor menor se tuvo con el voltaje de 0.5 v (91.10 mL CH₄/g de STV_{adicionado} o 306.33 mL CH₄/g DQO_{adicionado}), en la solución control sin suministro de electricidad el valor es menor que cuando se aplica una mínima carga eléctrica (0.1 v). Al comparar los resultados de la aplicación de voltaje a las vinazas tequileras y a la solución control, el rendimiento de metano en términos de mL CH₄/g de STV_{adicionado} los valores fueron menores en las soluciones de acetato de sodio, en cambio en términos de mL CH₄/g DQO_{adicionado} sucedió lo contrario.

El rendimiento máximo de hidrógeno se obtuvo al aplicar el voltaje de 1.0 v con un valor de 25.02 mL H₂/g de STV_{adicionado} o 34.90 mL H₂/g DQO_{removida}, en cambio con la carga eléctrica de 0.3 v se tuvo el valor menor que fue 9.07 mL H₂/g de STV_{adicionado} o 11.82 mL H₂/g DQO_{removida}. En la Tabla 6.5 se muestra que con el acetato de sodio el rendimiento máximo de hidrógeno se obtuvo al aplicar el voltaje de 0.5 v con un valor de 19.25 mL H₂/g de STV_{adicionado} o 74.05 mL H₂/g DQO_{removida}, en cambio con la carga eléctrica de 0.3 v se tuvo el valor menor que fue 8.76 mL H₂/g de STV_{adicionado} o 33.63 mL H₂/g DQO_{removida}. Al comparar los resultados del rendimiento de hidrógeno en la aplicación de voltaje a las vinazas tequileras y a la solución control, en términos de mL H₂/g de STV_{adicionado} los valores fueron menores en las soluciones de acetato de sodio, en cambio en términos de mL H₂/g DQO_{removida} sucedió lo contrario.

La eliminación de DQO fue aumentando con el aumento de voltaje de 23% hasta el 45%. Por lo que, la máxima eliminación de DQO se observó al aplicar un voltaje de 1.0 v, en cambio con la carga eléctrica de 0.1 v se tuvo remoción del 37% de DQO. Al comparar la remoción de DQO cuando no se suministra electricidad existe un aumento del 14% solo al aplicar un pequeño voltaje (0.1 v). En la solución control la máxima eliminación de DQO se observó al aplicar un voltaje de 1.0 v teniendo una remoción de 92.06% y el valor menor se obtuvo con la carga eléctrica de 0.5 v teniendo una remoción del 87.09%, estos valores son superiores comparados con el tratamiento de las vinazas tequileras aplicando una carga eléctrica.

En la Tabla 6.4 se presenta la AME, la cantidad de metano e hidrógeno, el rendimiento de metano e hidrógeno y la eliminación de DQO, que se obtuvieron al suministrar las diferentes cargas eléctricas a las vinazas tequileras.





| Voltaje (v) | 0.0 | | 0.1 | | 0.3 | | 0.5 | | 1.0 | |
|-------------------------------------|-----------------|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|
| Biogás | CH ₄ | H_2 |
| λ (h) | 6.44 | 0 | 4.26 | 4.26 | 3.15 | 4.15 | 7.88 | 7.96 | 7.20 | 7.20 |
| P máx (mL) | 156.22 | 0 | 175.56 | 17.31 | 162.41 | 7.25 | 174.74 | 13.72 | 167.41 | 19.69 |
| R máx (mL/h) | 5.89 | 0 | 7.48 | 0.74 | 6.60 | 0.30 | 11.75 | 1.00 | 9.76 | 1.15 |
| AME (g DQO/g STV d) | 0.3777 | | 0.4798 | | 0.4230 | | 0.7536 | | 0.6263 | |
| PBM | | | | | | | | | | |
| (mL CH ₄ /g | 321.90 | | 286.52 | | 273.93 | | 327.09 | | 296.66 | |
| DQO _{removida}) | | | | | | | | | | |
| Contenido de CH ₄ (%) | 58 | | 74 | | 72 | | 72 | | 71 | |
| Contenido de | | | _ | | | | | | 0 | |
| H ₂ (%) | - | | 7 | | 3 | | 6 | | 8 | |
| Rendimiento | | | | | | | | | | |
| de metano | 170.25 | | 222.02 | | 210.14 | | 225.15 | | 212.64 | |
| (mL CH ₄ /g | 1/8.55 | | | | | | | | | |
| STV _{adicionado}) | | | | | | | | | | |
| Rendimiento | 76 92 | | 110.87 | | 104.94 | | 125.28 | | 118.32 | |
| de metano | | | | | | | | | | |
| (mL CH ₄ /g | 10.72 | | | | | | | | | |
| DQO _{adicionado}) | | | | | | | | | | |
| Rendimiento | - | | 21.89 | | 9.07 | | 17.51 | | 25.02 | |
| de hidrógeno | | | | | | | | | | |
| $(mL H_2/g)$ | | | | | | | | | | |
| SIV _{adicionado}) | | | | | | | | | | |
| de hidrógene | - | | 28.25 | | 11.82 | | 25.44 | | 34.90 | |
| $(m H_{2}/q)$ | | | | | | | | | | |
| $DOO_{removida}$ | | | | | | | | | | |
| DOO | | | | | | | | | | |
| removida (%) | 23.90 | | 37.10 | | 38.31 | | 43.69 | | 44.78 | |

Tabla 6.4. Producción de metano e hidrógeno, y remoción de DQO aplicando electricidad a vinazas tequileras





| Voltaje (v) | 0.0 | | 0.1 | | 0.3 | | 0.5 | | 1.0 | |
|---|-----------------|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|-----------------|----------------|
| Biogás | CH ₄ | H_2 | CH ₄ | H ₂ |
| λ (h) | 0.00 | 0 | 5.76 | 5.76 | 5.76 | 5.76 | 9.53 | 9.53 | 7.54 | 7.54 |
| P máx (mL) | 81.18 | 0 | 91.20 | 16.80 | 94.80 | 8.40 | 90.52 | 19.06 | 95.18 | 15.47 |
| R máx (mL/h) | 1.28 | 0 | 2.54 | 0.47 | 2.64 | 0.23 | 1.88 | 0.39 | 1.90 | 0.31 |
| AME (g DQO/g STV d) | 0.0845 | | 0.1675 | | 0.1741 | | 0.1235 | | 0.1252 | |
| PBM (mL CH ₄ /g DQO _{removida}) | 372.59 | | 364.59 | | 379.49 | | 351.75 | | 350.27 | |
| Contenido de CH ₄ (%) | 72 | | 76 | | 79 | | 76 | | 80 | |
| Contenido de H ₂ (%) | - | | 7 | | 7 | | 16 | | 13 | |
| Rendimiento de metano (mL CH ₄ /g STV _{adicionado}) | 82.55 | | 95.06 | | 98.81 | | 91.10 | | 95.90 | |
| Rendimiento de metano (mL CH4/g DQO _{adicionado}) | 277.59 | | 319.65 | | 332.26 | | 306.33 | | 322.45 | |
| Rendimiento de hidrógeno (mL H ₂ /g STV _{adicionado}) | - | | 17.51 | | 8.76 | | 19.18 | | 15.58 | |
| Rendimiento de hidrógeno (mL H ₂ /g DQO _{removida}) | - | | 67.16 | | 33.63 | | 74.05 | | 56.92 | |
| DQO removida (%) | 74.50 | | 87.67 | | 87.56 | | 87.09 | | 92.06 | |

Tabla 6.5. Producción de metano e hidrógeno, y remoción de DQO aplicando electricidad a la solución control constituido por acetato de sodio, macro y micronutrientes

Para el análisis estadístico de los resultados se utilizaron los datos de la producción de CH₄, obtenidos en los últimos 25 días en donde se consideró que se alcanzó la fase estacionaria del experimento. La Tabla 6.6 se muestran los valores del ANOVA realizado por medio del Análisis de varianza de un factor con varias mediciones por voltaje aplicado, de manera que se pudiera medir si la producción de CH₄ depende de la carga eléctrica aplicada al





tratamiento de las vinazas tequileras. El valor F (valor del estadístico de prueba) al ser mayor al valor crítico para F nos indica que existe una diferencia significativa de los datos entre los diferentes voltajes utilizados, esto se debe a que la producción de CH₄ tiene una relación con el voltaje adicionado en cada experimento, por lo tanto, las bacterias electrógenas se mantienen activas al aplicar una carga eléctrica adecuada.

| Voltaje (v) | Media | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Promedio de los cuadrados | F | Valor crítico para F | Probabilidad |
|----------------------------|--------|----------------------|--------------------------|---------------------------------|--------|----------------------------|--------------|
| 0.1 | 204.13 | 15536.50 | 3.00 | 5178.83 | 67.20 | 3.01 | 8.037E-12 |
| Acetato (0.1 v) | 91.20 | 10438.45 | 3.00 | 3479.48 | 45.15 | 3.01 | 5.055E-10 |
| 0.3 | 189.90 | 9389.75 | 3.00 | 3129.92 | 40.61 | 3.01 | 1.463E-09 |
| Acetato (0.3 v) | 94.80 | 9019.06 | 3.00 | 3006.35 | 39.01 | 3.01 | 2.182E-09 |
| 0.5 | 194.40 | 11589.91 | 3.00 | 3863.30 | 50.13 | 3.01 | 1.737E-10 |
| Acetato (0.5 v) | 87.40 | 12049.18 | 3.00 | 4016.39 | 52.12 | 3.01 | 1.164E-10 |
| 1.0 | 184.45 | 7675.31 | 3.00 | 2558.44 | 33.20 | 3.01 | 1.049E-08 |
| Acetato (1.0 v) | 92.00 | 10114.07 | 3.00 | 3371.36 | 43.75 | 3.01 | 6.953E-10 |
| Entre grupos | | 83962.72 | 7.00 | 11994.67 | 155.65 | 2.42 | 2.01E-18 |
| Dentro de los grupos | | 1849.52 | 24.00 | 77.06 | | | |
| Total | 142.28 | 85812.24 | 31.00 | | | | |

Tabla 6.6. Análisis de varianza de la producción de CH₄ aplicando electricidad a las vinazas tequileras

6.5. Monitoreo del reactor UASB-electroquímico y UASB convencional

De acuerdo con los resultados obtenidos en la AME realizada con diferentes concentraciones de las vinazas tequileras, la relación inicial vinaza/agua del 15% fue en donde se obtuvo el valor mayor de la AME teniendo como resultado 0.3777 g DQO/g STV d, por lo que se trabajó con una concentración promedio de materia orgánica de 9.23 g DQO/L correspondiente al 14% de la concentración real de las vinazas tequileras. El arranque consistió en colocar un litro de lodo granular aclimatado en los reactores UASB para posteriormente alimentar con las vinazas tequileras diluida, en el reactor UASB-




electroquímico se introdujeron los electrodos antes de vaciar el inóculo. De acuerdo, a la fase de aplicación de diferentes cargas eléctricas a las vinazas tequileras el voltaje donde se obtuvo el valor mayor de la AME fue con la carga eléctrica de 0.5 v teniendo como resultado 0.7536 g DQO/g STV d por lo que se suministró este voltaje en el reactor UASB-electroquímico. Se inició con un TRH de 7 días el cual fue operado por 21 días, luego se cambió a un TRH de 3 días con un mismo tiempo de monitoreo, posteriormente se cambió el TRH a 1 día durante 35 días. Al terminar de evaluar los TRH se incrementó la DQO con una relación vinaza/agua del 50% y 100%, manteniendo un TRH de 3 días, durante 18 y 11 días de monitoreo, respectivamente. Los cambios del tiempo de monitoreo se hicieron cuando los reactores estaban estables considerando que la degradación de DQO y el rendimiento de metano eran constantes. El tiempo de monitoreo de los reactores fue de 112 días. En la Tabla 6.7 se muestran los parámetros de operación de los reactores UASB con los diferentes TRH.

| Parámetro | TRH (días) | | | | | |
|--------------------------------|---------------|--------------|--------------|--|--|--|
| | 7 | 3 | 1 | | | |
| Volumen total del reactor | 5.00 L | 5.00 L | 5.00 L | | | |
| Volumen útil | 4.25 L | 4.25 L | 4.25 L | | | |
| Volumen del inóculo | 1.00 L | 1.00 L | 1.00 L | | | |
| Caudal de alimentación | 0.42 mL/min | 0.98 mL/min | 2.95 mL/min | | | |
| Caudal de recirculación | 99.58 mL/min | 99.02 mL/min | 97.05 mL/min | | | |
| Temperatura dentro del reactor | 35±2 °C | 35±2 °C | 35±2 °C | | | |
| COV (kg DQO/m ³ d) | 1.15±0.57 | 2.74±0.54 | 8.03±3.40 | | | |

Tabla 6.7. Parámetros de operación de los reactores UASB con TRH de 7 días, 3 días y 1

| día |
|-----|
|-----|

6.4.1. Remoción de la materia orgánica

El comportamiento de la materia orgánica medida como DQO, en el influente y los efluentes de los reactores y la carga orgánica volumétrica aplicada en los tres TRH se muestra en la Figura 6.28 y Tabla 9.1. Se observa que la DQO del influente durante los tres TRH en los reactores fue de 8.03±4.04 g DQO/L, teniendo una relación vinaza/agua del 13% al 18%, la variación se debe porque en los tambos donde se tomaba la vinaza tequilera algunos tenían más sólidos y aumentaba la concentración de la materia orgánica. La COV con el TRH de 7 días varió de 1.15±0.57 kg DQO/m³d, para 3 días fue de 2.74±0.54 kg DQO/m³d y para un TRH de 1 día aumento entre 8.03±3.40 kg DQO/m³d, como se muestra





en la Figura 6.28 y Tabla 9.1. Cuando se aumentó la relación vinaza/agua al 50% se tuvieron valores de DQO de 29.75 \pm 6.01 g DQO/L teniendo una COV de 9.92 \pm 2.00 kg DQO/m³d. La máxima carga orgánica volumétrica que se probó en los reactores UASB, fue de 17.79 \pm 4.84 kg DQO/m³d que corresponde al sustrato de vinaza pura con una concentración de materia orgánica de 53.36 \pm 14.54 g DQO/L durante un TRH de 3 días.

La DOO del efluente convencional con un TRH de 7 días fue de 0.70±0.12 g DOO/L y en el efluente electroquímico estuvo de 0.60±0.20 g DQO/L. Para el TRH de 3 días el efluente convencional fue de 0.58±0.35 g DQO/L y el efluente electroquímico fue 0.60±0.23 g DQO/L. Con el TRH de 1 día el efluente convencional estuvo de 0.61±5.35 g DQO/L y el efluente electroquímico fue 0.62±4.73 g DQO/L. Al aumentar la materia orgánica inicial a 29.75±6.01 g DQO/L con el THR de 3 días el efluente convencional varió de 8.16±21.81 g DQO/L y en el efluente electroquímico fue de 7.96±16.06 g DQO/L. Con el incremento de la DQO inicial a 53.36±14.54 g DQO/L, el efluente convencional fue de 39.34±15.48 g DQO/L y el efluente electroquímico fue de 37.50±15.04 g DQO/L. Con estos resultados se demuestra que existe mayor estabilidad en el reactor UASB-electroquímico por lo que las variaciones en el efluente son menores que en el efluente convencional, aunque la eficiencia de remoción de DQO tienen valores semejantes. Así mismo, al incrementar la COV se inhiben ambos reactores UASB, esto puede ser debido a que los AGV se producen más rápido de lo que se pueden consumirse haciendo disminuir el pH que inactiva los microorganismos que funcionan bien solo dentro de un rango de pH neutro, desestabilizando la remoción de materia orgánica.



Figura 6.28. Comportamiento de la DQO y carga orgánica volumétrica durante los tres TRH.





En la Figura 6.29 y Tabla 9.1, se muestra la evolución de las eficiencias de remoción de la DQO en el reactor UASB convencional y en el reactor UASB-electroquímico. Con el TRH de 7 días el porcentaje de remoción de DQO en el reactor UASB convencional fue de 89±5% y en el reactor UASB-electroquímico se mantuvo en 92±2%. Para el TRH de 3 días la remoción de la DQO se mantuvo de 90±4% en el reactor UASB convencional y de 91±3% en el reactor UASB-electroquímico, en cambio para un TRH de 1 día la remoción fue disminuyendo hasta tener valores del 46% en los dos reactores UASB, con estos resultados se demuestra que en los tres TRH se tuvieron valores semejantes tanto en el efluente del reactor UASB-convencional y el UASB-electroquímico. Al aumentar la carga orgánica a 9.92±2.00 kg DOO/m³d la remoción nuevamente aumento hasta un 78% en ambos reactores, pero posteriormente empezó a disminuir teniendo valores del 1% en reactor UASB convencional y 21% en el reactor UASB-electroquímico, para la máxima COV que se probó en los reactores UASB de 17.79±4.84 kg DQO/m³d se tuvieron remociones del 9±23% y 17±15% en el reactor UASB convencional y en el reactor UASBelectroquímico, respectivamente. Al termino del tiempo de monitoreo de la COV de 9.92±2.00 kg DQO/m³d (50% de vinaza/agua) se observa una notable disminución de la remoción de DQO en el reactor UASB-convencional esto se debió a problemas en el taponamiento de la manguera de recirculación, lo que hizo que el reactor no trabajará en condiciones mesofílicas teniendo temperaturas del 25±2 °C. En la puesta en marcha de los reactores se tuvo un buen resultado entre la adaptación del inóculo y la asimilación de los diferentes nutrientes contenidos en las vinazas tequileras, lo que permitió reducir el tiempo de estabilidad y esto fue gracias a la aclimatación previa del lodo granular anaerobio.



Figura 6.29. Evolución de las eficiencias de remoción de la DQO durante los tres TRH y al aumentar la carga orgánica.





6.4.2. Monitoreo de pH y alcalinidad

Las variaciones de pH durante los días de operación de los reactores UASB convencional y UASB-electroquímico se muestran en la Figura 6.30, se puede observar que los reactores UASB al alimentarlos con la concentración de 8.03 ± 4.04 g DQO/L (13% de dilución) y 29.75 ±6.01 g DQO/L (50% de dilución), el pH en el reactor UASB convencional se encontró en 6.06 ± 1.20 y en el reactor UASB-electroquímico estuvo en 6.00 ± 1.27 , lo cual nos indicó el buen funcionamiento de los sistemas anaerobios. El pH óptimo de un reactor anaerobio debe mantenerse en un intervalo de 6.5 a 7.5 (Metcalf, 2013). Debido al taponamiento de la manguera de recirculación en el reactor UASB-convencional en los últimos días de monitoreo del TRH de 1 día el pH disminuyo a 6.0, esto por falta de tener una mezcla homogénea dentro del reactor. Con el aumento de la concentración de materia orgánica en la alimentación a 53.36 ± 14.54 g DQO/L (100% vinaza) el pH disminuyo a valores ácidos en el rango de 5.33 ± 0.47 en ambos reactores UASB, esto debido al pH que presentan las vinazas con valores menor a 4, (López-López y Contreras-Ramos, 2015). Debido a la disminución del pH en un reactor anaerobio a menudo se requiere de 2 a 9 meses para estabilizarse (Lauwers, et al., 1990).



Figura 6.30. Variaciones del pH durante los tres TRH y al aumentar la carga orgánica

La alcalinidad ayuda a regular los cambios del pH, es decir, proporciona un amortiguamiento para resistirlos. En los reactores anaerobios este es un parámetro importante ya que nos indica de forma indirecta la actividad de la etapa acidogénica y nos ayuda a prevenir un fallo del proceso por acidificación (Metcalf, 2013). En la Figura 6.31 y Tabla 9.2 muestra el comportamiento de la alcalinidad en ambos reactores UASB en función del tiempo y la carga orgánica volumétrica. Se observó que la alcalinidad en el





efluente del reactor UASB convencional tuvo valores de 1,987.50±68.75 mg CaCO₃/L, 1,650.00±437.50 mg CaCO₃/L y 1,400.00±633.33 mg CaCO₃/L para TRH de 7, 3 y 1 día, respectivamente. En el reactor UASB-electroquímico se obtuvieron alcalinidades de 2,012.50±68.75 mg CaCO₃/L para el THR de 7 días, 1,925.00±100.00 mg CaCO₃/L con TRH de 3 días y 1,283.33 \pm 600 mg CaCO₃/L para TRH de 1 día. En cambio, al aumentar la COV la alcalinidad aumentó de 4,771.43±645.24 mg CaCO₃/L para la COV de 9.92±2.00 kg DQO/m³d correspondiente al 50% de dilución, hasta tener valores de 6250.00 mg CaCO₃/L con COV de 17.79±4.84 kg DQO/m³d (100% vinaza) esto en el reactor UASB convencional y de 4,528.57±604.76 mg CaCO₃/L con la COV de 9.92±2.00 kg DQO/m³d a 6,100.00±75.00 mg CaCO₃/L con COV de 17.79±4.84 kg DQO/m³d en el reactor UASBelectroquímico. Es importante observar que, si el pH disminuye, la alcalinidad aumenta y la eliminación de la eficiencia de DQO cae por debajo del 50% de remoción. Por esa razón, los reactores anaerobios son susceptibles a la acidificación, es decir, a repentinas caídas de pH, cuando existen sobrecargas en los reactores o perturbaciones por compuestos tóxicos. Una vez que se ha consumido la alcalinidad por los ácidos producidos, el pH comienza a bajar, resultando en concentraciones más altas de AGV no disociados, y generando una inhibición más severa de los metanógenos. Esto último, conduce a una acumulación más rápida de AGV y, subsecuentemente, a una caída de pH (López-Vázquez, et al., 2017).



Figura 6.31. Comportamiento de la alcalinidad durante los tres TRH

6.4.3. Producción de biogás

El biogás se produjo como consecuencia de la digestión anaerobia de la vinaza tequilera, en la Figura 6.32 se muestra la producción de biogás de ambos reactores durante los tres TRH y al aumentar la COV con un TRH de 3 d. Se observó que con la concentración de materia





orgánica de 8.03±4.04 g DQO/L y un TRH de 3 días se tuvieron los valores de velocidad de producción máximos logrando alcanzar 16.53 L de biogás/d en el reactor UASB convencional y 18.60 L de biogás/d en el reactor UASB-electroquímico, para el TRH de 7 días sus valores mayores fueron 11.16 L de biogás/d en el reactor UASB convencional y 15.48 L de biogás/d en el reactor UASB-electroquímico y para el TRH de 1 día la velocidad máxima de producción de biogás fue de 16.26 L de biogás/d en el reactor UASB convencional y 16.88 L de biogás/d en el reactor UASB-electroquímico. Cuando se incrementó la COV disminuyó la velocidad de producción de biogás teniendo como valores máximos 11.24 L de biogás/d en el reactor UASB convencional y 13.42 L de biogás/d en el reactor UASB-electroquímico con la COV de 9.92±2.00 kg DQO/m³d (50% dilución) y con la COV de 17.79±4.84 kg DQO/m³d (100% vinaza) se tuvieron valores de 9.00 L de biogás/d en el reactor UASB convencional y 9.30 L de biogás/d en el reactor UASBelectroquímico, con estos resultados se observa que en el reactor UASB-electroquímico la velocidad de producción fue mayor que en el reactor UASB-convencional, esto se debió porque los factores inhibitorios de la metanogénesis se evitaban por las reacciones bioelectroquímicas, durante el tratamiento de las vinazas tequileras. Hobbs et al., (2017) informó que la alta concentración de materia orgánica en un reactor anaerobio inhibe la producción de metano y la estabilización mediante la acumulación acelerada de AGV y la disminución del pH.



Figura 6.32. Producción de biogás durante los tres TRH

La composición del biogás se muestra en la Figura 6.33 y Tabla 9.3, estos valores se obtuvieron por cromatografía de gases, donde se puede observar que los valores son similares tanto en el reactor UASB convencional y UASB-electroquímico. Con la





concentración de materia orgánica inicial de 8.03±4.04 g DQO/L y un TRH de 7 días se obtuvieron los porcentajes de 6±4% de H₂, 69±7% de CH₄ y 17±4% de CO₂ en el reactor UASB convencional y en el reactor UASB-electroquímico los valores fueron de 6±3% H₂, 69±8% de CH₄ y 16±6% de CO₂, con el TRH de 3 días los porcentajes fueron de 5±26% de H₂, 58±12% de CH₄ y 11±18% de CO₂ en el reactor UASB convencional y en el reactor UASB-electroquímico los valores fueron de $6\pm23\%$ de H₂, $61\pm8\%$ de CH₄ y $10\pm16\%$ de CO_2 y con el TRH de 1 día los porcentajes fueron de 7±21% de H₂, 52±12% de CH₄ y $19\pm20\%$ de CO₂ en el reactor UASB convencional y en el reactor UASB-electroquímico se obtuvieron valores de $7\pm15\%$ de H₂, $51\pm17\%$ de CH₄ y 24 $\pm16\%$, de CO₂. Al evaluar los tres TRH existió mayor porcentaje de CH₄ en todos los casos y hubo presencia de H₂ en ambos reactores UASB, en el reactor UASB convencional la generación de H₂ ocurrió porque en la etapa de acetogénesis, principalmente los AGCL son transformadas en acetato e H₂. Bajo condiciones de oxidación, los protones son utilizados como aceptores finales de electrones que conllevan a la producción de H_2 . Sin embargo, estas reacciones de oxidación solamente pueden ocurrir si la presión parcial de H_2 es baja (Huertas, 2015). En el reactor UASB-electroquímico la presencia de H_2 se debe por el proceso de digestión anaerobia y además por reacciones bioelectroquímicas, en las cuales las bacterias exoelectrogénicas descomponen la materia orgánica y liberan electrones en el ánodo. Estos electrones luego se mueven al cátodo en un circuito cerrado y se consumen, produciendo CH_4 e H_2 . Así mismo, en ambos reactores UASB la generación de H2 en el biogás fue mínimo, debido a que se trabajó con un pH neutro y para que exista mayor cantidad de H₂ se debe tener un pH ácido (Logan, et al., 2008).

Con el incrementó de la COV disminuyó la cantidad de CH₄ y aumentó el porcentaje de CO₂, esto se debe al descenso que se tuvo del pH a valores inferiores a 6 lo que provoca que el biogás generado sea muy pobre en metano y aumente la generación de CO₂ (Varnero, 2011), por lo tanto, con la COV de 9.92 \pm 2.00 kg DQO/m³d (50% dilución) se obtuvieron los porcentajes de 13 \pm 26% de H₂, 21 \pm 19% de CH₄ y 32 \pm 34% de CO₂ en el reactor UASB convencional y en el reactor UASB-electroquímico los valores fueron de 9 \pm 5% H₂, 28 \pm 30% de CH₄ y 28 \pm 35% de CO₂ y con la COV de 17.79 \pm 4.84 kg DQO/m³d (100% vinaza) los porcentajes fueron de 6 \pm 8% de H₂, 14 \pm 22% de CH₄ y 50 \pm 28% de CO₂ en el reactor UASB convencional y en el reactor UASB-electroquímico los valores fueron de 7 \pm 4% de H₂, 15 \pm 8% de CH₄ y 68 \pm 9% de CO₂.







Figura 6.33. Composición del biogás durante los TRH

En la Figura 6.34 se muestra la producción H_2 , CH_4 y CO_2 de ambos reactores durante los tres TRH y al aumentar la COV con un TRH de 3 d. Se observó que con la concentración de materia orgánica de 8.03±4.04 g DQO/L los valores máximos de producción de biogás que se tuvieron con el TRH de 7 días fueron de 1.09 L de H₂/d, 8.24 L de CH₄/d y 2.70 L de CO₂/d en el reactor UASB convencional y de 1.36 L de H₂/d, 11.68 L de CH₄/d y 3.35 L de CO₂/d en el reactor UASB-electroquímico, para el TRH de 3 días sus valores mayores fueron de 4.92 L de H₂/d, 11.16 L de CH₄/d y 4.69 L de CO₂/d en el reactor UASB convencional y de 5.03 L de H₂/d, 12.85 L de CH₄/d y 4.50 L de CO₂/d en el reactor UASB-electroquímico y para el TRH de 1 día la producción máxima de biogás fue 4.53 L de H₂/d, 10.01 L de CH₄/d y 6.00 L de CO₂/d en el reactor UASB convencional y de 3.76 L de H₂/d, 10.37 L de CH₄/d y 6.26 L de CO₂/d en el reactor UASB-electroquímico. Al evaluar los tres TRH existió mayor producción de CH₄ con el TRH de 3 días (Tabla 9.4). Cuando se incrementó la COV disminuyó la producción de CH₄ teniendo como valores máximos 3.37 L de H₂/d, 7.79 L de CH₄/d y 3.27 L de CO₂/d en el reactor UASB convencional y de 3.85 L de H₂/d, 9.27 L de CH₄/d y 3.54 L de CO₂/d en el reactor UASBelectroquímico con la COV de 9.92±2.00 kg DQO/m³d (50% dilución) y con la COV de 17.79 ± 4.84 kg DQO/m³d (100% vinaza) se tuvieron valores de 2.49 L de H₂/d, 5.90 L de CH₄/d y 2.56 L de CO₂/d en el reactor UASB convencional y de 2.43 L de H₂/d, 6.10 L de CH₄/d y 2.53 L de CO₂/d en el reactor UASB-electroquímico.

En resumen, el porcentaje de producción de metano de los reactores UASB en el estado estacionario fueron casi iguales, aunque la velocidad de producción de metano en el reactor UASB-electroquímico se aceleró mediante reacciones bioelectroquímicas.





Anteriormente, Zhang, et al. (2013) informaron que un MEC maximiza la eficiencia de eliminación de DQO y la cantidad de producción de CH₄. Sin embargo, en este estudio, el reactor UASB-electroquímico no provocó la producción de más CH₄ en el estado estacionario, sino que aceleró la velocidad de producción de CH₄ y la estabilización al eliminar los factores que inhiben la producción de metano a través de reacciones bioelectroquímicas. De acuerdo con Varnero (2011) uno de los factores que afectan la disminución de generación de CH₄ es por la caída del pH causada por la acumulación de AGV. Una de las primeras opciones para resolver el problema es reducir la COV, hasta el punto en el cual los AGV se consuman más rápido de lo que se generan.



Figura 6.34. Producción de biogás de acuerdo a su composición durante los TRH

Los ANOVAs realizados fueron Análisis de varianza de dos factores (tipo de reactor y TRH) con varias muestras por grupo, de manera que se pudiera medir si el porcentaje de remoción de materia orgánica y la producción de CH₄ depende de los factores o de la interacción entre ambos. Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla 6.8 y Tabla 6.9 referidos cada uno a un parámetro diferente, remoción de DQO y producción de metano, respectivamente, se utilizaron los datos obtenidos los últimos 7 días en donde se considera que se alcanzó la fase estacionaria del experimento. En la Tabla 6.8, el valor F para las muestras de remoción de DQO indica que existe una diferencia significativa de los datos entre los tres TRH, sin embargo el valor de F no es significativo para el tipo de reactor y para la interacción entre los factores, lo que nos indica que no existe una influencia directa entre el TRH y el tipo de reactor utilizado. En el caso de la Tabla 6.9 el comportamiento es diferente al momento de medir la interacción, es decir, que si existe una diferencia significativa entre evaluar TRH distintos y el tipo de reactor a utilizar.





Tabla 6.8. Análisis de varianza de la remoción de DQO en los reactores UASB con TRH de7 días, 3 días y 1 día

| Factor | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Promedio de los cuadrados | F | Valor crítico para F | Probabilidad |
|-------------------------|----------------------|-----------------------|------------------------------|---------|-------------------------|--------------|
| TRH | 79085495.00 | 2.00 | 39542747.50 | 1353.63 | 3.55 | 2.3921E-20 |
| Tipo de reactor | 776.91 | 1.00 | 776.91 | 0.03 | 4.41 | 0.87227172 |
| Interacción | 1941.33 | 2.00 | 970.67 | 0.03 | 3.55 | 0.96737722 |
| Dentro de los grupos | 525821.70 | 18.00 | 29212.32 | | | |
| Total | 79614034.94 | 24.00 | | | | |

Tabla 6.9. Análisis de varianza de la producción de CH₄ en los reactores UASB con TRH de 7 días, 3 días y 1 día

| Factor | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Promedio de los cuadrados | F | Valor crítico para F | Probabilidad |
|-------------------------|----------------------|-----------------------|------------------------------|--------|-------------------------|--------------|
| TRH | 69.24 | 2.00 | 34.62 | 317.45 | 3.26 | 1.35988E-23 |
| Tipo de reactor | 33.87 | 1.00 | 33.87 | 310.61 | 4.11 | 2.75198E-19 |
| Interacción | 16.33 | 2.00 | 8.17 | 74.89 | 3.26 | 1.48321E-13 |
| Dentro de los grupos | 3.93 | 36.00 | 0.11 | | | |
| Total | 123.37 | 42.00 | | | | |

Los resultados obtenidos con el TRH de 3 días fueron comparables al estudio realizado por Park et al., 2018, donde el porcentaje de CH₄ que reporta es de un $65.9\pm1.1\%$, valor menor al obtenido en este estudio que fue de 69% de CH₄. Aunque se tuvo menor producción de CH₄ en el biogás, se reporta un valor 17.0 ± 1.6 L de CH₄/d y en este estudio fue de 12.85 L CH₄/d. La eliminación de materia orgánica que obtuvo Park et al., 2018 fue del $76.1\pm3.3\%$ de remoción de DQO, valor menor al obtenido en este estudio con 94% en remoción. Cabe mencionar que en ese estudio se utilizó como sustrato residuos de alimentos con un voltaje de 0.3 v, el TRH fue de 20 días y con una COV de 3 kg DQO/m³d esta última muy semejante a la utiliza en este estudio que fue de 2.74 ± 0.54 kg DQO/m³d.





7. CONCLUSIONES

La concentración de la materia orgánica en el influente tiene mayor influencia en la remoción de DQO y en la producción de CH₄, al tener poca o demasiada concentración de materia orgánica se inhibe la digestión anaerobia del sistema.

La acumulación de sólidos deteriora la AME de los lodos, lo cual resultará finalmente en una completa falla del proceso anaerobio.

La alta concentración de materia orgánica de las vinazas tequileras en un reactor anaerobio inhibe la producción de metano y la estabilización mediante la disminución del pH.

Se determinó que la mejor relación vinaza/agua para la remoción de materia orgánica y la producción de CH_4 es del 15% de las vinazas tequileras, teniendo un valor de AME de 0.3777 g DQO/g STV d.

La producción de metano y la eliminación de DQO puede mejorarse, aplicando bajos voltajes durante la digestión anaerobia de las vinazas tequileras. Al suministrar electricidad al tratamiento anaerobio de las vinazas tequileras el tiempo de adaptación de los microorganismos disminuye.

Se determinó que la mejor carga eléctrica aplicada a las vinazas tequileras para la remoción de materia orgánica y la producción de CH_4 es de 0.5 v, teniendo un valor de AME de 0.7536 g DQO/g STV d.

En la remoción de materia orgánica medida como DQO no hubo diferencia significativa tanto en el efluente del reactor UASB convencional como en el efluente del reactor UASB-electroquímico. El porcentaje de producción de metano de los reactores UASB en el estado estacionario fueron casi iguales, aunque la velocidad de producción de metano en el reactor UASB-electroquímico se aceleró mediante reacciones bioelectroquímicas en comparación con el reactor UASB convencional.

Se determinó que el mejor TRH para la remoción de materia orgánica y la producción de CH_4 es de 3 días.

Se demostró que en un reactor UASB-electroquímico es posible mantener una eliminación de DQO del 90 al 94% y una producción de 18.60 L de biogás/d, con un porcentaje de CH₄ del 69%, resultando una producción de 12.85 L CH₄/d, esto se logró con las siguientes condiciones: un TRH de 3 días, aplicando un voltaje de 0.5 v, manteniendo una temperatura de 35 ± 2 °C, el influente se ajustó en un rango de pH de 6.5-7.0 y con recirculación dentro del sistema.

En ambos reactores UASB hubo presencia de hidrógeno, en el reactor UASB convencional la generación de H₂ ocurrió porque en la etapa de acetogénesis, principalmente los AGCL





son transformadas en acetato e H₂. En el reactor UASB-electroquímico la presencia de H₂ se debe por el proceso de digestión anaerobia y además por reacciones bioelectroquímicas, en las cuales las bacterias exoelectrogénicas descomponen la materia orgánica y liberan electrones en el ánodo. Estos electrones luego se mueven al cátodo en un circuito cerrado y se consumen, produciendo CH₄ e H₂. Así mismo, en ambos reactores UASB la generación de H₂ en el biogás fue mínimo, debido a que se trabajó con un pH neutro y para que exista mayor cantidad de H₂ se debe tener un pH ácido.

Debido a los beneficios que brinda la digestión anaerobia además de reducir la contaminación de las vinazas tequileras, disminuye los costos de energía mediante la eliminación de la aireación en las plantas de tratamiento de aguas residuales, además de generar metano que se puede utilizar como fuente renovable en sustitución del gas natural utilizado como combustible, haciendo una purificación eliminando las impurezas principalmente las del CO_2 .

La hipótesis planteada para este trabajo se acepta debido a que la introducción de electrodos sobre la cama de lodos en un reactor anaerobio tipo UASB incrementa la remoción de materia orgánica y la producción de biogás en el tratamiento de vinazas tequileras.





8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ahn, Y., Im, S., y Chung, J. W. (2017). Optimizing the operating temperature for microbial electrolysis cell treating sewage sludge. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(45), 27784-27791.
- Álvarez, A. E., Lineiro, J., Espinosa, A., Briones, R., Ilangovan, K., y Noyola, R. A. (1995). Tratamiento Anaerobio de Vinazas Tequileras en un Reactor de Lecho de Lodos y Flujo Ascendente. En Memorias del Congreso Nacional de Biotecnología y Bioingeniería, Ixtapa Gro (p. 96).
- Arreola-Vargas, J., Snell-Castro, R., Rojo-Liera N. M., González-Álvarez, V. y Méndez-Acosta, H. O. (2017). Effect of the organic loading rate on the performance and microbial populations during the anaerobic treatment of tequila vinasses in a pilot-scale packed bed reactor. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 93(2), 591-599.
- Arvin, A., Hosseini, M., Amin, M. M., Darzi, G. N., y Ghasemi, Y. (2019). Efficient methane production from petrochemical wastewater in a single membrane-less microbial electrolysis cell: the effect of the operational parameters in batch and continuous mode on bioenergy recovery. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 17(1), 305-317.
- Baicha, Z., Salar-García, M. J., Ortiz-Martínez, V. M., Hernández-Fernández, F. J., De los Ríos, A. P., Labjar, N., Lotfi, E. y Elmahi, M. (2016). A critical review on microalgae as an alternative source for bioenergy production: A promising low cost substrate for microbial fuel cells. *Fuel Processing Technology* 154, 104-116.
- Barrera D., C. E. (2014). Aplicaciones electroquímicas al tratamiento de aguas residuales. Editorial Reverte.
- Bo, T., Zhu, X., Zhang, L., Tao, Y., He, X., Li, D., y Yan, Z., (2014). A new upgraded biogas production process: coupling microbial electrolysis cell and anaerobic digestion in single-chamber, barrel-shape stainless steel reactor. *Electrochemistry Communications*, 45, 67–70.
- Buitrón, G., y Carvajal, C. (2010). Biohydrogen production from Tequila vinasses in an anaerobic sequencing batch rector: Effect of initial substrate concentration, temperature and hydraulic retention time. *Bioresource Technology*, 101(23): 9071-9077.
- Buitrón, G., Kumar, G., Martinez-Arce, A. y Moreno, G. $(2014)^1$. Hydrogen and methane production via a two-stage processes (H₂-SBR + CH₄-UASB) using tequila vinasses. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(33), 19249-19255.
- Buitrón, G., Prato-García, D. y Zhang, A. (2014)². Biohydrogen production from tequila vinasses using a fixed bed reactor. *Water Science and Technology*, 70 (12), 1919-1925.
- Buswell, A. M., y Mueller, H. F. (1952). Mechanism of methane fermentation. *Industrial & Engineering Chemistry*, 44(3), 550-552.
- Cai, W., Han, T., Guo, Z., Varrone, C., Wang, A., y Liu, W. (2016). Methane production enhancement by an independent cathode in integrated anaerobic reactor with microbial electrolysis. *Bioresource technology*, 208, 13-18.
- Cedeño, M. C. (1995). Tequila production. Critical Reviews in Biotechnology, 15(1), 1-11.





- Cerrillo, M., Viñas, M., y Bonmatí, A. (2016). Overcoming organic and nitrogen overload in thermophilic anaerobic digestion of pig slurry by coupling a microbial electrolysis cell. *Bioresource technology*, 216, 362-372.
- Chae, K. J., Choi, M. J., Kim, K. Y., Ajayi, F. F., Chang, I. S., y Kim, I. S. (2010). Selective inhibition of methanogens for the improvement of biohydrogen production in microbial electrolysis cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(24), 13379-13386.
- Cheng, S., y Logan, B. E. (2007). Sustainable and efficient biohydrogen production via electrohydrogenesis. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104(47), 18871-18873.
- Choi, K. S., Kondaveeti, S., y Min, B. (2017). Bioelectrochemical methane (CH₄) production in anaerobic digestion at different supplemental voltages. *Bioresource technology*, 245, 826-832.
- Choi, J. M., y Lee, C. Y. (2019). Bioelectrochemical enhancement of methane production in anaerobic digestion of food waste. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(4), 2081-2090.
- Choix, F. J., Ochoa-Becerra, M. A., Hsieh-Lo, M., Mondragón-Cortez, P., y Méndez-Acosta, H. O. (2018). High biomass production and CO₂ fixation from biogas by Chlorella and Scenedesmus microalgae using tequila vinasses as culture medium. *Journal of Applied Phycology*, 30(4), 2247-2258.
- Consejo Regulador del Tequila (http://www.crt.org.mx). Accedido 30 de abril de 2019.
- Cusick, R. D., Bryan, B., Parker, D. S., Merrill, M. D., Mehanna, M., Kiely, P. D., Liu, G., y Logan, B. E. (2011). Performance of a pilot-scale continuous flow microbial electrolysis cell fed winery wastewater. *Applied microbiology and biotechnology*, 89(6), 2053-2063.
- Du, Z., Li, H., y Gu, T. (2007). A state of the art review on microbial fuel cells: a promising technology for wastewater treatment and bioenergy. *Biotechnology advances*, 25(5), 464-482.
- Erable, B., Etcheverry, L., y Bergel, A. (2011). From microbial fuel cell (MFC) to microbial electrochemical snorkel (MES): maximizing chemical oxygen demand (COD) removal from wastewater. *Biofouling*, 27(3), 319-326.
- Espinoza-Escalante, F. M., Pelayo-Ortiz, C., Gutiérrez-Pulido, H., Gonzales-Álvarez, V., Alcaraz-González, V., y Bories, A. (2008). Multiple response optimization analysis for pretreatments of Tequila's stillages for VFAs and hydrogen production. *Bioresource Technology*, 99 (13), 5822-5829.
- Espinoza-Escalante, F. M., Pelayo-Ortiz, C., Navarro-Corona, J., González-García, Y., Bories, A., Gutiérrez-Pulido, H. (2009). Anaerobic digestion of the vinasses from the fermentation of Agave tequilana Weber to tequila: The effect of pH, temperature and hydraulic retention time on the production of hydrogen and methane. *Biomass and bioenergy*, 33(1), 14-20.
- Estrada-Arriaga, E. B., Garzón-Zúñiga M. A., Mantilla-Morales, G., Salazar-Orihuela, M., y Bahena-Bahena, E. O. (2013). Desarrollo de una tecnología de tratamiento para aguas residuales de la industria de bebidas alcohólicas (tequila).





- Fazal, T., ur Rehman, M. S., Mushtaq, A., Hafeez, A., Javed, F., Aslam, M., Fatima, M., Faisal, A., Iqbal, J., Rehman, F. y Farooq, R. (2019). Simultaneous production of bioelectricity and biogas from chicken droppings and dairy industry wastewater employing bioelectrochemical system. *Fuel*, 256, 115902.
- Feng, Y., Zhang, Y., Chen, S., y Quan, X. (2015). Enhanced production of methane from waste activated sludge by the combination of high-solid anaerobic digestion and microbial electrolysis cell with iron–graphite electrode. *Chemical Engineering Journal* 259, 787–794.
- Fernández-Polanco, F. y Seghezzo, L. (2015). Diseño de reactores Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB). Cuaderno tecnológico No. 15. Instituto de Investigaciones en Energía no Convencional-INENCO, CONICET.
- Field, J., Sierra Álvarez, R., y Lettinga, G. (1988). Ensayos anaerobios. 4º Seminario de Depuración anaerobia de aguas residuales. Valladolid Universidad, Secretariado de Publicaciones, Valladolid, 52-80.
- Fuentes, O. A. (1990). Optimización de las variables: aireación y agitación por la metodología de superficie de respuesta, para la reducción de DBO₅, en vinazas tequileras. Tesis de Licenciatura en Biología. Universidad de Guadalajara.
- García-Sánchez, R., Ramos-Ibarra, R., Guatemala-Morales, G., Arriola-Guevara, E., Toriz-González, G., y Corona-González, R. I. (2018). Photofermentation of tequila vinasses by Rhodopseudomonas pseudopalustris to produce hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(33), 15857-15869.
- Ge, Z., Li, J., Xiao, L., Tong, Y., y He, Z. (2013). Recovery of electrical energy in microbial fuel cells: brief review. *Environmental Science & Technology Letters*, 1(2), 137-141.
- Grattieri, M., y Minteer, S. D. (2018). Microbial fuel cells in saline and hypersaline environments: advancements, challenges and future perspectives. *Bioelectrochemistry*, *120*, 127-137.
- Gujer, W., y Zehnder, A. J. (1983). Conversion processes in anaerobic digestion. *Water* science and technology, 15(8-9), 127-167.
- Hansen, T. L., Schmidt, J. E., Angelidaki, I., Marca, E., Jansen, J., Mosbaek, H., y Christensen, T. H. (2004). Method for determination of methane potentials of solid organic waste. Waste Management 24(4), 393–400.
- Higgins, S.R., López, R.J., Pagaling, E., Yan, T., y Cooney, M. J. (2013). Towards a hybrid anaerobic digester-microbial fuel cell integrated energy recovery system: An overview of the development of an electrogenic biofilm. Enzyme and microbial technology 52(6-7), 344-351.
- Hobbs, S. R., Landis, A. E., Rittmann, B. E., Young, M. N., y Parameswaran, P. (2018). Enhancing anaerobic digestion of food waste through biochemical methane potential assays at different substrate: inoculum ratios. *Waste management*, 71, 612-617.
- Huang, L., Regan, J. M., y Quan, X. (2011). Electron transfer mechanisms, new applications, and performance of biocathode microbial fuel cells. *Bioresource Technology*, 102(1), 316-323.





- Huang, L., Guo, R., Jiang, L., Quan, X., Sun, Y., y Chen, G. (2013). Cobalt leaching from lithium cobalt oxide in microbial electrolysis cells. *Chemical engineering journal*, 220, 72-80.
- Huertas, R. A. P. (2015). Digestión anaeróbica: mecanismos biotecnológicos en el tratamiento de aguas residuales y su aplicación en la industria alimentaria. *Producción+ limpia*, *10*(2).
- Ilangovan, K., Linerio, J., Álvarez, E., Briones, M., y Noyola, A. (1996). Tratamiento anaerobio de vinazas tequileras. *Biodegradación de compuestos orgánicos industriales*. Instituto de Ingeniería UNAM, México, 42-44.
- Ilangovan, K., y Noyola, A. (1993) Availability of micronutrients during anaerobic digestion of molasses stellage using an Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) reactor. *Environmental Technology*, 14(8), 795-799.
- Íñiguez, G., y Hernández, R. (2010). Estudio para la rehabilitación de una planta de tratamiento de vinazas tequileras mediante un floculante polimérico de poliacrilamida (PAM). *Revista internacional de contaminación ambiental*, 26(4), 299-311.
- Jain, A., y He, Z. (2018). "NEW" resource recovery from wastewater using bioelectrochemical systems: Moving forward with functions. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 12(4), 1.
- Jáuregui-Jáuregui, J. A., Méndez-Acosta, H. O., González-Álvarez, V., Snell-Castro, R., Alcaraz-González, V., y Godon, J. J. (2014). Anaerobic treatment of tequila vinasses under seasonal operating conditions: Start-up, normal operation and restart-up after a long stop and starvation period. *Bioresource technology*, 168, 33-40.
- Kadier, A., Simayi, Y., Abdeshahian, P., Azman, N. F., Chandrasekhar, K., y Kalil, M. S. (2016). A comprehensive review of microbial electrolysis cells (MEC) reactor designs and configurations for sustainable hydrogen gas production. *Alexandria Engineering Journal*, 55(1), 427-443.
- Katuri, K. P., Werner, C. M., Jimenez-Sandoval, R. J., Chen, W., Jeon, S., Logan, B. E., Lai, Z., Amy, G. I., y Saikaly, P. E. (2014). A novel anaerobic electrochemical membrane bioreactor (AnEMBR) with conductive hollow-fiber membrane for treatment of loworganic strength solutions. *Environmental science & technology*, 48(21), 12833-12841.
- Kim, K.Y., Yang, W., Evans, P. y Logan, B. (2016). Continuous treatment of high strength wastewaters using air-cathode microbial fuel cells. *Bioresource Technology*, 221, 96-101.
- Lettinga, G., Van Velsen, A. F. M., Hobma, S. D., De Zeeuw, W., y Klapwijk, A. (1980). Use of the upflow sludge blanket (UASB) reactor concept for biological wastewater treatment, especially for anaerobic treatment. *Biotechnology and bioengineering*, 22(4), 699-734.
- Li, C., y Fang, H. H. (2007). Fermentative hydrogen production from wastewater and solid wastes by mixed cultures. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 37(1), 1-39.
- Li, W. W., Sheng, G. P., Liu, X. W., y Yu, H. Q. (2011). Recent advances in the separators for microbial fuel cells. *Bioresource technology*, 102(1), 244-252.
- Li, W. W., Yu, H. Q., y He, Z. (2014). Towards sustainable wastewater treatment by using microbial fuel cells-centered technologies. *Energy & Environmental Science*, 7(3), 911-924.





- Li, X., Zhu, T., Zhang, K., Lv, L., Shen, Y., Chai, T., Wang, Y., You, M., y Xie, Y. (2016). Enhanced sludge degradation process using a microbial electrolysis cell in an up-flow anaerobic sludge blanket reactor with ultrasound treatment. *Chemical Engineering Journal*, 306, 17-21.
- Liao, Q., Zhang, J., Li, J., Ye, D., Zhu, X., Zheng, J. y Zhang, B. (2014). Electricity generation and COD removal of microbial fuel cells (MFCs) operated with alkaline substrates. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (33), 19349-19354.
- Linerio, J. E. (2002). Selección y evaluación de un sistema de tratamiento terciario para la depuración de vinazas tequileras. *Informe técnico*. CIATEJ, A.C.-CONACYT-SIMORELOS.
- Liu, H., y Logan, B. E. (2004). Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane. *Environmental science & technology*, 38(14), 4040-4046.
- Liu, H., Cheng, S., y Logan, B. E. (2005). Power generation in fed-batch microbial fuel cells as a function of ionic strength, temperature, and reactor configuration. *Environmental science & technology*, 39(14), 5488-5493.
- Liu, H., Grot, S. y Logan, B. E. (2005)². Electrochemically assisted microbial production of hydrogen from acetate. Environmental Science & Technology 39(11), 4317-4320.
- Liu, C., Sun, D., Zhao, Z., Dang, Y., y Holmes, D. E. (2019). Methanothrix enhances biogas upgrading in microbial electrolysis cell via direct electron transfer. *Bioresource technology*, 291, 121877.
- Logan, B. E., Call, D., Cheng, S., Hamelers, H. V., Sleutels, T. H., Jeremiasse, A. W., & Rozendal, R. A. (2008). Microbial electrolysis cells for high yield hydrogen gas production from organic matter. *Environmental science & technology*, 42(23), 8630-8640.
- López-López, A., Dávila-Vázquez, G., León-Becerril, E., Villegas-García, E., y Gallardo-Valdez, J. (2010). Tequila vinasses: Generation and full scale treatment processes. *Reviews* in Environmental Science Biotechnology, 9(2): 109-116.
- López-López, A., y Contreras-Ramos, S. M. (2015). Tratamiento de efluentes y aprovechamiento de residuos. Ciencia y tecnología del tequila, 343-356.
- López-López, A., León-Becerril, E., Rosales-Contreras, M. y Villegas-García, E. (2015). Influence of alkalinity and VFAs on the performance of an UASB reactor with recirculation for the treatment of Tequila vinasses. *Environmental Technology*, 36(19), 2468-2476.
- López-Vázquez, C. M., Méndez, G. B., Carrillo, F. C., y García, H. H. (Eds.). (2017). *Tratamiento biológico de aguas residuales: principios, modelación y diseño*. IWA Publishing.
- Lu, L., Ren, N., Zhao, X., Wang, H., Wu, D., y Xing, D. (2011). Hydrogen production, methanogen inhibition and microbial community structures in psychrophilic single-chamber microbial electrolysis cells. *Energy & Environmental Science*, 4(4), 1329-1336.
- Lu, L., y Ren, Z. J. (2016). Microbial electrolysis cells for waste biorefinery: a state of the art review. *Bioresource technology*, 215, 254-264.





- Luo, L., Xu, S., Jin, Y., Han, R., Liu, H., y Lü, F. (2018). Evaluation of methanogenic microbial electrolysis cells under closed/open circuit operations. *Environmental* technology, 39(6), 739-748.
- Mancilla-Margalli, N. A., y López, M.G. (2002). Generation of Maillard compounds from inulin during the thermal processing of Agave tequilana Weber Var. azul. *Journal of Agricultural and food Chemistry*, 50(4), 806-812.
- Marino-Marmolejo, E. N., Corbalá-Robles, L., Cortez-Aguilar, R. C., Contreras-Ramos, S. M., Bolaños-Rosales, R. E. y Dávila-Vázquez, G. (2015). Tequila vinasses acidogenesis in a UASB reactor with Clostridium predominance. *SpringerPlus* 4(1), 419.
- Martin, E., Savadogo, O., Guiot, S. y Tartakovsky, B. (2010). The influence of operational conditions on the performance of a microbial fuel cell seeded with mesophilic anaerobic sludge. Biochemical Engineering Journal 51 (3), 132-139.
- Méndez-Acosta, H.O., Snell-Castro, R., Alcaraz-González, V., González-Álvarez, V., y Pelayo-Ortiz, C., (2010). Anaerobic treatment of Tequila vinasses in a CSTR-type digester. *Biodegradation*, 21(3), 357–363.
- Metcalf, I. (2013). *Wastewater engineering: treatment and resource recovery*. McGraw-Hill Higher Education.
- Mohanakrishna, G., Mohan, S. V., y Sarma, P. N. (2010). Bio-electrochemical treatment of distillery wastewater in microbial fuel cell facilitating decolorization and desalination along with power generation. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1-3), 487-494.
- Moreno, G., Espinosa, A., y Briones, R. (2007). Tratamiento anaerobio de aguas residuales. *Material tecnológico, Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.*
- Mosey, F. E. (1983). Kinetic descriptions of anaerobic digestion. En *Third International Symposium on Anaerobic Digestion*, 37-52.
- Owen, W. F., Stuckey, D. C., Healy, J. B., Young, L.Y., McCarty, P. L. (1979). Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. *Water Research* 13(6), 485–492.
- Palanisamy, G., Jung, H. Y., Sadhasivam, T., Kurkuri, M. D., Kim, S. C., y Roh, S. H. (2019). A comprehensive review on microbial fuel cell technologies: Processes, utilization, and advanced developments in electrodes and membranes. *Journal of Cleaner Production*, 221(1), 598-621.
- Park, J., Lee, B., Tian, D., y Jun, H. (2018). Bioelectrochemical enhancement of methane production from highly concentrated food waste in a combined anaerobic digester and microbial electrolysis cell. *Bioresource technology*, 247, 226-233.
- Pinedo, L. E. (1990) Tratamiento anaerobio de vinazas tequileras en un reactor empacado. Tesis de Licenciatura en Biología. Universidad de Guadalajara.
- Pant, D., Van Bogaert, G., Diels L. y Vanbroekhoven, K. (2010)². A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production. *Bioresource Technology* 101(6), 1533-1543.





- Pant, D., Singh, A., Van Bogaert, G., Olsen, S. I., Nigam, P. S., Diels, L., y Vanbroekhoven, K. (2012). Bioelectrochemical systems (BES) for sustainable energy production and product recovery from organic wastes and industrial wastewaters. *Rsc Advances*, 2(4), 1248-1263.
- Rabaey, K., Angenent, L., Schroder, U., y Keller, J. (Eds.). (2009). *Bioelectrochemical* systems: from extracellular electron transfer to Biotechnological application. IWA publishing.
- Revelo, D. M., Hurtado, N. H., y Ruiz, J. O. (2013). Celdas de combustible microbianas (CCMs): Un reto para la remoción de materia orgánica y la generación de energía eléctrica. *Información tecnológica*, 24(6), 17-28.
- Rosenbaum, M., He, Z., y Angenent, L. T. (2010). Light energy to bioelectricity: photosynthetic microbial fuel cells. *Current Opinion in Biotechnology*, 21(3), 259-264.
- Sharma, V., y Kundu, P. P. (2010). Biocatalysts in microbial fuel cells. *Enzyme and Microbial Technology*, 47(5), 179-188.
- Souto, T. F., Aquino, S. F., Silva, S. Q., y Chernicharo, C. A. (2010). Influence of incubation conditions on the specific methanogenic activity test. *Biodegradation*, 21(3), 411-424.
- Speece, R. E., y McCarty, P. L. (1962). Nutrient requirements and biological solids accumulation in anaerobic digestion. En *Journal Water Pollution Control Federation*, 34(3), 229-230.
- Tartakovsky, B., Mehta, P., Santoyo, G., y Guiot, S. R. (2011). Maximizing hydrogen production in a microbial electrolysis cell by real-time optimization of applied voltage. *International journal of hydrogen energy*, 36(17), 10557-10564.
- Tartakovsky, B., Mehta, P., Santoyo, G., Roy, C., Frigon, J. C., y Guiot, S. R. (2014). Electrolysis-enhanced co-digestion of switchgrass and cow manure. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 89(10), 1501-1506.
- Toledo-Cervantes, A., Guevara-Santos, N., Arreola-Vargas, J., Snell-Castro, R., y Méndez-Acosta, H. O. (2018). Performance and microbial dynamics in packed-bed reactors during the long-term two-stage anaerobic treatment of tequila vinasses. *Biochemical engineering journal*, 138, 12-20.
- Van Haandel, A. C., y Lettinga, G. (1994). *Anaerobic sewage treatment: a practical guide for regions with a hot climate*. John Wiley and Sons.
- Varnero, M. (2011). Manual de biogás. Santiago de Chile, Chile: FAO.
- Velarde, M., Rodríguez, F., Mora, V., González, C., Cornejo, A., y Hensel, O. (2017). Performance of a microbial fuel cell operated with vinasses using different COD concentrations. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 33(3), 521-528.
- Voellger, Z. (2000). Determinación de la cinética de una digestión anaerobia de vinaza tequilera en un reactor de lecho fluidizado. Tesis de Maestría en Ciencias. Instituto de Química. Universidad de Guadalajara.
- Wagner, R. C., Regan, J. M., Oh, S. E., Zuo, Y., y Logan, B. E. (2009). Hydrogen and methane production from swine wastewater using microbial electrolysis cells. Water research, 43(5), 1480-1488.





- Wang, H., y Ren, Z.J., (2013). A comprehensive review of microbial electrochemical systems as a platform technology. *Biotechnology Advances*, 31(8), 1796–1807.
- Xiao, L., Ge, Z., Kelly, P., Zhang, F. y He, Z. (2014). Evaluation of normalized energy recovery (NER) in microbial fuel cells affected by reactor dimensions and substrates. *Bioresource Technology* 157, 77-83.
- Yu, Z., Leng, X., Zhao, S., Ji, J., Zhou, T., Khan, A., Kakde, A., Liu, P., y Li, X. (2018). A review on the applications of microbial electrolysis cells in anaerobic digestion. *Bioresource technology*, 255, 340-348.
- Zeppilli, M., Simoni, M., Paiano, P., y Majone, M. (2019). Two-side cathode microbial electrolysis cell for nutrients recovery and biogas upgrading. *Chemical Engineering Journal*, *370*, 466-476.
- Zhang, Y., y Angelidaki, I. (2014). Microbial electrolysis cells turning to be versatile technology: recent advances and future challenges. *Water Research* 56, 11–25.
- Zhang, Z., Song, Y., Zheng, S., Zhen, G., Lu, X., Takuro, K., Xu, K., y Bakonyi, P. (2019). Electro-conversion of carbon dioxide (CO₂) to low-carbon methane by bioelectromethanogenesis process in microbial electrolysis cells: the current status and future perspective. *Bioresource technology*.
- Zhou, M., Wang, H., Hassett, D. J., y Gu, T. (2013). Recent advances in microbial fuel cells (MFCs) and microbial electrolysis cells (MECs) for wastewater treatment, bioenergy and bioproducts. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 88(4), 508-518.





9. ANEXOS

9.1. Resultados de la variación de DQO y de la COV durante los TRH evaluados en los reactores UASB

Tabla 9.1. Variación de DQO y de la Carga Orgánica Volumétrica durante los tres TRH y al incrementar la COV en el reactor UASBconvencional y UASB-electroquímico

| TRH | Tiempo | DQO (mg/L) | | | | COV (kg DQO/m ³ d | DQO removida (%) | | |
|-------------------------|--------|---------------|--------------------------|----------------------------|-----------|---------------------------------|----------------------------|---|----------------------------|
| (días) | (días) | Influente | Efluente convencional | Efluente electroquímico | Influente | Efluente convencional | Efluente electroquímico | DQO removida $(\%)$ luente oquímicoEfluente convencionalEfluente electroquím electroquím 0.090.0990%93%0.0991%93%0.0993%92%0.0993%93%0.0993%93%0.0993%93%0.0993%93%0.0994%94%0.0992%93%0.1092%93%0.0993%93%0.1193%93%0.2192%92%0.2192%92%0.2492%92%0.2094%94% | Efluente electroquímico |
| | 1 | 8,031.17 | 763.00 | 600.40 | 1.15 | 0.11 | 0.09 | 90% | 93% |
| | 3 | 9,157.67 | 816.28 | 659.20 | 1.31 | 0.12 | 0.09 | 91% | 93% |
| | 5 | 8,331.50 | 908.10 | 643.60 | 1.19 | 0.13 | 0.09 | 89% | 92% |
| | 7 | 9,512.33 | 620.58 | 641.53 | 1.36 | 0.09 | 0.09 | 93% | 93% |
| 7 | 10 | 9,750.83 | 699.41 | 658.32 | 1.39 | 0.10 | 0.09 | 93% | 93% |
| / | 12 | 9,062.50 | 680.62 | 678.78 | 1.29 | 0.10 | 0.10 | 92% | 93% |
| | 14 | 10,793.00 | 701.07 | 615.91 | 1.54 | 0.10 | 0.09 | 94% | 94% |
| | 17 | 8,645.17 | 648.51 | 620.91 | 1.24 | 0.09 | 0.09 | 92% | 93% |
| | 19 | 8,999.83 | 660.75 | 650.71 | 1.29 | 0.09 | 0.09 | 93% | 93% |
| | 21 | 12,068.33 | 821.02 | 796.55 | 1.72 | 0.12 | 0.11 | 93% | 93% |
| | 24 | 8,331.83 | 631.87 | 622.14 | 2.78 | 0.21 | 0.21 | 92% | 93% |
| | 26 | 8,794.50 | 700.79 | 661.05 | 2.93 | 0.23 | 0.22 | 92% | 92% |
| TRH (días) 7 3 | 28 | 8,215.67 | 657.27 | 630.26 | 2.74 | 0.22 | 0.21 | 92% | 92% |
| | 31 | 8,768.00 | 685.19 | 706.90 | 2.92 | 0.23 | 0.24 | 92% | 92% |
| TRH (días) | 33 | 9,257.00 | 579.67 | 600.04 | 3.09 | 0.19 | 0.20 | 94% | 94% |





| TRH ⁷ | Tiempo | DQO (mg/L) | | | COV (kg DQO/m ³ d | DQO removida (%) | | | |
|--------------------|--------|---------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------------|--------------------------|----------------------------|--------------------------|----------------------------|
| (días) | (días) | Influente | Efluente convencional | Efluente electroquímico | Influente | Efluente convencional | Efluente electroquímico | Efluente convencional | Efluente electroquímico |
| | 35 | 8,824.67 | 697.66 | 698.29 | 2.94 | 0.23 | 0.23 | 92% | 92% |
| | 38 | 8,828.67 | 640.79 | 771.79 | 2.94 | 0.21 | 0.26 | 93% | 91% |
| | 40 | 9,840.17 | 938.00 | 837.32 | 3.28 | 0.31 | 0.28 | 90% | 91% |
| | 42 | 8,399.50 | 684.32 | 658.59 | 2.80 | 0.23 | 0.22 | 92% | 92% |
| | 45 | 8,031.17 | 872.76 | 623.17 | 8.03 | 0.87 | 0.62 | 89% | 92% |
| | 47 | 9,168.17 | 618.10 | 621.31 | 9.17 | 0.62 | 0.62 | 93% | 93% |
| | 49 | 9,012.00 | 1,035.40 | 1,037.90 | 9.01 | 1.04 | 1.04 | 89% | 88% |
| | 52 | 9,253.67 | 1,035.50 | 1,062.60 | 9.25 | 1.04 | 1.06 | 89% | 89% |
| | 54 | 9,750.83 | 2,115.60 | 2,076.60 | 9.75 | 2.12 | 2.08 | 78% | 79% |
| | 56 | 8,486.83 | 3,494.65 | 3,224.60 | 8.49 | 3.49 | 3.22 | 59% | 62% |
| | 59 | 9,528.83 | 3,809.35 | 4,999.05 | 9.53 | 3.81 | 5.00 | 60% | 48% |
| 1 | 61 | 10,002.00 | 5,436.80 | 5,351.40 | 10.00 | 5.44 | 5.35 | 46% | 46% |
| | 63 | 9,258.50 | 4,957.80 | 4,988.35 | 9.26 | 4.96 | 4.99 | 46% | 46% |
| | 66 | 9,208.00 | 4,900.60 | 4,629.80 | 9.21 | 4.90 | 4.63 | 47% | 50% |
| | 68 | 11,434.67 | 4,369.75 | 4,776.35 | 11.43 | 4.37 | 4.78 | 62% | 58% |
| | 70 | 9,368.17 | 4,901.20 | 4,667.00 | 9.37 | 4.90 | 4.67 | 48% | 50% |
| | 73 | 9,308.50 | 4,825.20 | 4,572.20 | 9.31 | 4.83 | 4.57 | 48% | 51% |
| | 75 | 9,534.83 | 4,204.70 | 4,389.50 | 9.53 | 4.20 | 4.39 | 56% | 54% |
| | 77 | 9,037.33 | 4,328.80 | 4,636.70 | 9.04 | 4.33 | 4.64 | 52% | 49% |
| | 80 | 35,523.50 | 8,159.00 | 7,955.75 | 11.84 | 2.72 | 2.65 | 77% | 78% |
| 50%-3 | 82 | 31,334.00 | 17,153.00 | 8,354.00 | 10.44 | 5.72 | 2.78 | 45% | 73% |
| 1 50%-3 días | 84 | 33,802.50 | 22,444.50 | 11,146.25 | 11.27 | 7.48 | 3.72 | 34% | 67% |
| | 87 | 35,773.00 | 25,452.50 | 13,342.25 | 11.92 | 8.48 | 4.45 | 29% | 63% |





| TRH Tier | Tiempo | | DQO (mg/L) | | | COV (kg DQO/m ³ d | DQO removida (%) | | |
|----------|--------|-----------|--------------------------|----------------------------|-----------|---------------------------------|----------------------------|--------------------------|----------------------------|
| (días) | (días) | Influente | Efluente convencional | Efluente electroquímico | Influente | Efluente convencional | Efluente electroquímico | Efluente convencional | Efluente electroquímico |
| | 89 | 31,600.50 | 25,811.00 | 14,402.75 | 10.53 | 8.60 | 4.80 | 18% | 54% |
| | 91 | 33,520.50 | 30,017.00 | 23,369.00 | 11.17 | 10.01 | 7.79 | 10% | 30% |
| | 94 | 29,753.00 | 27,926.50 | 21,594.75 | 9.92 | 9.31 | 7.20 | 6% | 27% |
| | 96 | 30,419.00 | 29,974.50 | 24,023.75 | 10.14 | 9.99 | 8.01 | 1% | 21% |
| | 98 | 30,848.00 | 29,536.00 | 23,309.50 | 10.28 | 9.85 | 7.77 | 4% | 24% |
| | 101 | 53,361.67 | 48,510.83 | 37,500.83 | 17.79 | 16.17 | 12.50 | 9% | 30% |
| | 103 | 57,520.00 | 39,341.67 | 39,237.50 | 19.17 | 13.11 | 13.08 | 32% | 32% |
| 100%- | 105 | 62,975.00 | 54,816.67 | 52,540.00 | 20.99 | 18.27 | 17.51 | 13% | 17% |
| 3 días | 108 | 59,353.33 | 45,160.00 | 42,958.33 | 19.78 | 15.05 | 14.32 | 24% | 28% |
| | 110 | 62,246.67 | 49,427.50 | 47,636.67 | 20.75 | 16.48 | 15.88 | 21% | 23% |
| | 112 | 67,895.00 | 49,290.83 | 47,933.33 | 22.63 | 16.43 | 15.98 | 27% | 29% |





9.2. Resultados de las pruebas de alcalinidad durante los TRH evaluados en los reactores UASB

| TRH | Tiempo | Alcalinidad (mg CaCo ₃ /L) | | | | |
|---------|--------|--|----------------|--|--|--|
| (días) | (días) | Efluente | Efluente | | | |
| | 7 | convencional | electroquímico | | | |
| | 7 | 1,987.50 | 2,081.25 | | | |
| 7 | 14 | 2,056.25 | 2,012.50 | | | |
| | 21 | 1,987.50 | 2,018.75 | | | |
| | 28 | 2,087.50 | 2,025.00 | | | |
| 3 | 35 | 1,650.00 | 1,962.50 | | | |
| | 42 | 1,812.50 | 1,925.00 | | | |
| | 49 | 2,033.33 | 1,883.33 | | | |
| | 56 | 1,400.00 | 1,500.00 | | | |
| 1 | 63 | 1,400.00 | 1,283.33 | | | |
| | 70 | 1,350.00 | 1,400.00 | | | |
| | 77 | 1,600.00 | 1,616.67 | | | |
| | 84 | 4,771.43 | 4,528.57 | | | |
| 50%-3 | 92 | 5,400.00 | 4,850.00 | | | |
| | 98 | 5,416.67 | 5,133.33 | | | |
| 1000/ 2 | 105 | 6,250.00 | 6,100.00 | | | |
| 100%-3 | 112 | 6,250.00 | 6,175.00 | | | |

Tabla 9.2. Resultados obtenidos de la prueba de alcalinidad durante los tres TRH





9.3. Resultados de la composición del biogás durante los TRH evaluados en los reactores UASB

| | | UAS | SB convenci | onal | UAS | B-electroqui | ímico |
|---------------|------------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| TRH (días) | Tiempo (días) | H ₂ | CH ₄ | CO ₂ | H ₂ | CH ₄ | CO ₂ |
| | 4 | 8% | 71% | 21% | 8% | 73% | 20% |
| | 8 | 7% | 76% | 17% | 6% | 77% | 16% |
| 7 | 12 | 6% | 69% | 25% | 8% | 69% | 22% |
| | 16 | 6% | 74% | 20% | 6% | 75% | 19% |
| | 21 | 10% | 70% | 20% | 9% | 73% | 18% |
| | 25 | 8% | 64% | 28% | 9% | 64% | 27% |
| | 28 | 6% | 69% | 25% | 6% | 69% | 25% |
| 3 | 32 | 5% | 66% | 29% | 8% | 67% | 26% |
| | 35 | 31% | 58% | 11% | 29% | 61% | 10% |
| | 39 | 6% | 70% | 24% | 8% | 69% | 23% |
| | 42 | 7% | 65% | 28% | 8% | 68% | 25% |
| | 46 | 12% | 58% | 30% | 11% | 58% | 32% |
| | 50 | 15% | 64% | 21% | 11% | 57% | 32% |
| | 54 | 7% | 62% | 31% | 8% | 68% | 24% |
| | 58 | 10% | 52% | 39% | 7% | 53% | 40% |
| 1 | 62 | 10% | 52% | 39% | 10% | 52% | 39% |
| | 66 | 10% | 63% | 27% | 8% | 56% | 36% |
| | 70 | 13% | 55% | 32% | 16% | 51% | 33% |
| | 74 | 15% | 53% | 32% | 15% | 55% | 30% |
| | 77 | 28% | 54% | 19% | 22% | 52% | 25% |
| | 81 | 17% | 40% | 43% | 14% | 58% | 28% |
| | 84 | 39% | 29% | 32% | 13% | 52% | 35% |
| 50%-3 | 88 | 16% | 31% | 53% | 9% | 44% | 47% |
| días | 91 | 15% | 30% | 55% | 8% | 35% | 58% |
| | 95 | 13% | 21% | 66% | 11% | 28% | 60% |
| | 98 | 19% | 23% | 58% | 9% | 27% | 63% |
| | 102 | 14% | 36% | 50% | 9% | 23% | 68% |
| 100%- | 105 | 11% | 19% | 70% | 7% | 16% | 77% |
| 3 días | 109 | 6% | 19% | 74% | 10% | 17% | 73% |
| | 112 | 9% | 14% | 78% | 11% | 15% | 74% |

Tabla 9.3. Resultados obtenidos de la composición del biogás durante los TRH





9.4. Resultados de la producción máxima de CH₄ durante los TRH evaluados en los reactores UASB

| COV | трц | UAS | B convend | cional | UASB-electroquímico | | | |
|--------------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|---------------------|-----------------|-----------------|--|
| $(\log DOO/m^3 d)$ | I KII (días) | H ₂ | CH ₄ | CO ₂ | H ₂ | CH ₄ | CO ₂ | |
| | (ulas) | (L/d) | (L/d) | (L/d) | (L/d) | (L/d) | (L/d) | |
| 1.15±0.57 | 7 | 0.68 | 8.24 | 2.24 | 0.89 | 11.68 | 2.92 | |
| 2.74±0.54 | 3 | 0.93 | 11.16 | 3.85 | 1.54 | 12.85 | 4.21 | |
| 8.03±3.40 | 1 | 2.32 | 10.01 | 3.19 | 1.28 | 10.37 | 3.63 | |
| 9.92±2.00 | 50%-3 días | 0.65 | 7.79 | 2.69 | 1.11 | 9.27 | 3.04 | |
| 17.79±4.84 | 100%-3 días | 0.50 | 5.90 | 2.12 | 0.53 | 6.10 | 2.25 | |

Tabla 9.4. Resultados obtenidos de producción máxima de CH₄ durante los TRH en los reactores UASB en estado estacionario