

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

# FACULTAD DE QUÍMICA

#### CONTENIDO DE METANO EN BIOGÁS PRODUCIDO A NIVEL LABORATORIO EN TRES REACTORES DE LECHO DE LODOS DE FLUJO ASCENDENTE (RALLFA) OPERANDO A 45, 55 Y 65°C

TESIS

# QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**INGENIERA QUÍMICA** 

PRESENTA:

ANAITH POBLANO FLORES



MÉXICO, D.F., 2015



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.

# JURADO ASIGNADO:

Presidente	M. en A. I. Landy Irene Ramírez Burgos
Vocal	Dr. Alfonso Durán Moreno
Secretario	Dra. Marisela Bernal González
Primer suplente	Dr. José Agustín García Reynoso
Segundo suplente	Profa. DrIng. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa

# Lugar donde se realizó la investigación

Laboratorios 301, 302 y 303 de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental, Conjunto E, Facultad de Química, UNAM

#### Asesor del tema:

Dra. Marisela Bernal González

# Supervisor técnico:

Profa. Dr.-Ing. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa

#### Sustentante:

Anaith Poblano Flores

# Índice

	Pág.
Resumen	1
CAPÍTULO I	2
1. Introducción	2
1.1. Problemática	2
1.2. Justificación	3
1.3. Objetivos	4
1.3.1. Objetivo general	4
1.3.2. Objetivos particulares	4
1.3.3. Meta	5
CAPÍTULO II	6
2 Marco teórico	6
2.1 Problemática	6
2.2. Vinazas	7
2.2.1. Propiedades fisicoquímicas de las vinazas	8
2.2.2. Usos de las vinazas	8
2.3. Producción de metano	12
2.4. Composición del biogás	17
2.4.1. Poder calorífico del biogás	18
2.5. Biogás en México	19
2.6. Generación teorica de metano en función de la DQO	21
CAPÍTULO III	23
3. Metodología	23
3.1. Descripción de los reactores biológicos	23
3.2. Condiciones de alimentación	23
3.3. Parámetros de seguimiento	24
3.4. Metodologia y tecnicas analiticas	26
3.5. Caracterización de muestras de biogas para determinar el porcentaje de metano por CG-DIF	26
3.5.1. Recolección, preservación y almacenamiento de muestras	26
3.5.2. Determinación del porcentaje de metano	27
3.5.3. Procedimiento	28
3.6. Produccion de metano teorico	29
3.1. ANAIISIS ESTADISTICOS DE IOS DATOS	30
	30

CAPÍTULO IV	31
4. Resultados y discusión	31
4.1. Características de la vinaza cruda	31
4.2. Alimentación	34
4.3. Análisis respecto a los efluentes del los reactores	34
4.3.1. Valores de pH	34
4.3.2. Temperatura	37
4.3.3. Sólidos totales y sólidos volátiles	39
4.3.4. Factor de alcalinidad (α)	42
4.3.5. Demanda química de oxígeno (DQO)	44
4.3.6. Acidos grasos volátiles (AGV)	46
4.3.7. Porcentaje de metano medido por CG-DIF en el biogás producido	48
4.3.8. Producción de metano teórico	50
4.3.9. Poder calorífico del biogás	54
4.4. Discusión final	58
<b>CAPÍTULO V</b>	59
5. Conclusiones y recomendaciones	59
5.1. Conclusiones	59
5.2. Recomendaciones	61
BIBLIOGRAFIA	62
ANEXOS	74
Anexo 1. Prueba de pH	75
Anexo 2. Prueba de solidos totales (ST) y volátiles (SV)	//
Anexo 3. Prueba del factor de alcalinidad ( $\alpha$ )	80
Anexo 4. Prueba de demanda química de oxígeno (DQO)	82
Anexo 5. Prueba de demanda bioquímica de Oxigeno (DBO)	00
Anexo 7. Prueba de acidos grasos volatiles (AGV)	90
Anexo 8. Prueba de cultatos	94
Anexo 9. Temperatura	90
Anexo 10 Porcentaie de metano medido por CG-DIE y poder calorífico	100
Anexo11 Cromatogramas del metano en el biogás generado en el	100
RALLFA operando a 45°C	102
Anexo12. Cromatogramas del metano en el biogás generado en el RALLEA operando a 55°C	109
Anexo13. Cromatogramas del metano en el biogás generado en el	118
RALLFA operando a 65°C	
Anexo 14. Disposición de los residuos generados en esta investigación	127

	Índice de tablas	Pág.
Tabla 1.	Caracterización de la vinaza (comparación según varios autores) tomada de Bernal-González <i>et al.</i> (2012)	9
Tabla 2.	Usos de las vinazas (Detor-Méndez y Hernández- Segoviano, 2012)	11
Tabla 3.	Potenciales de producción de biogás de algunos residuos orgánicos de la industria alimentaria (Angelidaki y Ahring, 1997)	15
Tabla 4.	Potencial de calentamiento de algunos gases (Varnero- Moreno, 2011)	17
Tabla 5.	Componentes del biogás (Maghanaki et al., 2013)	17
Tabla 6.	Características del biogás (Deublein y Steinhauser, 2008)	17
Tabla 7.	Energía equivalente del biogás <i>versus</i> otros gases (Gutiérrez-García <i>et al.,</i> 2012; Paniagua-Solar, 2013; PGPB, 2000)	18
Tabla 8.	Seguimiento de los RALLFA operando a 45, 55 y 65°C	25
Tabla 9.	Técnicas analíticas	26
Tabla 10.	Equipo y materiales necesarios para medir CH <sub>4</sub>	27
Tabla 11.	Curva de calibración para %CH <sub>4</sub>	28
Tabla 12.	Caracterización de la vinaza cruda y diluida	31
Tabla 13.	Valores de la demanda bioquímica de oxígeno, DBO, en vinaza cruda para 4 pruebas en 25 días	33
Tabla 14.	Valores de ST y SV en la vinaza cruda para 4 pruebas en 25 días	33
Tabla 15.	Valor promedio de pH durante 25 días a las diferentes temperaturas de operación de los RALLFA	35
Tabla 16.	Resumen estadístico para pH en los efluentes	36
Tabla 17.	Prueba múltiple de rangos 95% (método Duncan para pH)	37
Tabla 18.	Temperatura en cada uno de los RALLFA	37
Tabla 19.	Resumen estadístico para temperatura en los RALLFA	38
Tabla 20.	Prueba múltiple de rangos 95% (método Duncan para la temperatura)	38
Tabla 21.	Sólidos totales y volátiles, ST y SV, en los RALLFA	40
Tabla 22.	Resumen estadístico para sólidos totales en los efluentes	41
Tabla 23.	Prueba múltiple de rangos 95% (método Duncan para ST)	41
Tabla 24.	Resumen estadístico para sólidos volátiles en los efluentes	42

Tabla 25.	Prueba múltiple de rangos 95% (método Duncan para SV)	42
Tabla 26.	Valores del factor de alcalinidad ( $\alpha$ ) en los RALLFA	42
Tabla 27.	Resumen estadístico para el factor de alcalinidad ( $\alpha$ ) en	43
	los efluentes	
Tabla 28.	Prueba múltiple de rangos 95% (método de Duncan para	44
	el factor alfa. $\alpha$ )	
Tabla 29.	Demanda química de oxígeno. DQO, de la vinaza de	44
	alimentación y los efluentes de cada RALLFA	
Tabla 30.	Resumen estadístico para la demanda química de	45
	oxígeno. DQO. en los efluentes	-
Tabla 31.	Prueba múltiple de rangos 95% (método de Duncan para	46
	la DQO)	
Tabla 32.	Ácidos grasos volátiles. AGV. para el efluente de los	46
	RALLFA (45, 55 v 65°C)	
Tabla 33.	Resumen estadístico para los ácidos grasos volátiles.	47
	AGV, en los efluentes	
Tabla 34.	Prueba múltiple de rangos 95% (método Duncan para los	47
	AGV)	
Tabla 35.	Porcentaje de metano en el biogás de los RALLFA por	48
	CG-DIF	
Tabla 36.	Resumen estadístico para los %CH <sub>4</sub> medidos por CG-	49
	DIF en el biogás	
Tabla 37.	Prueba múltiple de rangos 95% (método Duncan %CH <sub>4</sub>	50
	por CG-DIF)	
Tabla 38.	Porciento de remoción y gramos removidos de materia	50
	orgánica medida como DQO para los RALLFA en estudio	
Tabla 39.	Resumen estadístico para el % de remoción de la DQO	51
Tabla 40.	Prueba múltiple de rangos 95% (método Duncan para el	51
	%R)	
Tabla 41.	Producción de metano teórico en los RALLFA	53
Tabla 42.	Resumen estadístico para CH <sub>4</sub> teórico producido a partir	54
	del %R de DQO	
Tabla 43.	Prueba múltiple de rangos 95% (método Duncan para	54
	CH₄ teórico)	
Tabla 44.	Producción de volumen teórico a condiciones estándar	54
Tabla 45.	Poder calorífico del biogás con respecto al % de CH <sub>4</sub>	56
Tabla 46.	Resumen estadístico del poder calorífico del biogás	57
Tabla 47.	Prueba múltiple de rangos 95% (método Duncan para el	57
	poder calorífico del biogás)	
Tabla A1.1.	Valores de pH para la vinaza, alimentación y cada uno	76
	de los RALLFA operando a 45, 55 y 65 °C en 25 días	
Tabla A2.1.	Valores de sólidos totales (ST) de 4 pruebas en 25 días	79
	para la vinaza, alimentación y cada uno de los efluentes	
	de los RALLFA	

Tabla A2.2.	Valores de sólidos volátiles (SV) de 4 pruebas en 25 días para la vinaza, alimentación y cada uno de los efluentes de los RALLEA	79
Tabla A3.1.	Valores del factor de alcalinidad ( $\alpha$ ) en 25 días a las temperaturas de operación 45, 55 y 65°C	81
Tabla A4.1.	Curva de calibración de DQO	83
Tabla A4.2.	Valores de la DQO mg L <sup>-1</sup> durante 25 días en vinaza cruda, alimentación y efluentes a las temperaturas de operación 45, 55 y 65°C	84
Tabla A4.3.	Valores en gramos removidos a partir de la DQO durante 25 días a las temperaturas de operación 45, 55 y 65°C	85
Tabla A4.4.	Valores del porciento de remoción a partir de la DQO durante 25 días a las temperaturas de operación 45, 55 y 65°C	86
Tabla A4.5.	Valores de volumen teórico de metano a partir de la demanda química de oxígeno (DQO) en 25 días a las temperaturas de operación 45, 55 y 65°C	87
Tabla A5.1.	Valores dela demanda bioquímica de oxígeno (DBO)en 25 días para la vinaza y alimentación y efluentes en los RALLFA	89
Tabla A6.1.	Valores de ácidos grasos volátiles (AGV) en 25 días a la temperatura de operación 45°C	91
Tabla A6.2.	Valores de ácidos grasos volátiles (AGV) de 25 días a la temperaturas de operación 55 °C	92
Tabla A6.3.	Valores de ácidos grasos volátiles (AGV) de 25 días a la temperaturas de operación 65°C	93
Tabla A7.1	Valores de cloruros (Cl <sup>-</sup> ) en vinaza cruda durante 25 días	95
Tabla A8.1.	Curva de calibración de sulfatos (SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	97
Tabla A8.2	Valores de sulfatos (SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ) en vinaza cruda durante 25 días	98
Tabla A9.1	Valores de la temperatura en 25 días para la alimentación y efluentes en los RALLFA	99
Tabla A10.1.	Valores del porcentaje de metano medido por CG-DIF y poder calorífico	100
Tabla A10.2	Datos para obtener la curva de calibración para el CH <sub>4</sub> (Figura 30 del texto)	100
Tabla A10.3	Datos de $\mu$ mol CH <sub>4</sub> mL <sup>-1</sup> con respecto al porcentaje de CH <sub>4</sub> en los RALLFA operando a 45, 55y 65 °C	101

	Índice de figuras	Pág.
Figura 1.	Proceso de producción de etanol (Quintero et al., 2006)	7
Figura 2.	Cultivos de caña rociados con vinazas de caña de azúcar (Moreira, 2011)	10
Figura 3.	Compostaje industrial de cachaza, ceniza, bagazo, hojas y vinaza concentrada (Ingenio Providencia S. A., 2014)	11
Figura 4.	Reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLEA)	13
Figura 5.	Composición microbiológica del RALLFA (Castro- González 2004)	16
Figura 6.	Sustratos utilizados para generar biogás (Deublein y Steinhauser, 2008)	16
Figura 7.	Estados en el país con potencial de producción de biogás a partir del tratamiento de aguas residuales (CONAGUA, 2011)	20
Figura 8.	Generación de gas mediante aguas residuales para generar electricidad por la planta de biogás de Teherán (Maghanaki <i>et al.</i> , 2013)	21
Figura 9.	Producción de biogás en Europa (Deublein y Steinhauser, 2008)	21
Figura 10.	RALLFA operando a 45, 55 y 65°C (los matraces Erlenmeyer contienen el agua de calentamiento empleando las parrillas donde están soportados)	24
Figura 11.	Constituyentes de cada uno de los RALLFA (Rincón- Acelas, 2006)	24
Figura 12.	Tubos tipo Hungate	27
Figura 13.	Diagrama para la cuantificación del % de metano por CG- DIF	29
Figura 14.	Demanda química de oxígeno, DQO, medida en la vinaza cruda durante 25 días	32
Figura 15.	Valores de pH medidos en la vinaza cruda durante 25 días	32
Figura 16.	Comportamiento del pH de los efluentes durante el periodo estable de los RALLFA (25 días)	36
Figura 17.	Gráfica de medias del pH <i>versus</i> temperatura de operación de los RALLFA 45, 55 y 65°C	36
Figura 18.	Comportamiento de la temperatura durante el periodo estable de los RALLFA (25 días)	38
Figura 19.	Gráfica de medias <i>versus</i> temperatura de operación de los RALLFA (45, 55 y 65°C)	38
Figura 20.	Comportamiento de los sólidos totales, ST, de la alimentación y los efluentes durante el periodo estable (25 días) en los RALLFA	39

- **Figura 21.** Comportamiento de los sólidos volátiles, SV, de la 40 alimentación y los efluentes durante el periodo estable (25 días) de los RALLFA
- **Figura 22.** Gráfica de medias de sólidos totales, ST, *versus* 41 temperatura de operación de los RALLFA (45, 55 y 65°C)
- **Figura 23.** Gráfica de medias de sólidos volátiles, SV, *versus* 41 temperatura de operación de los RALLFA (45, 55 y 65°C)
- Figura 24. Comportamiento del factor de alcalinidad ( $\alpha$ ) de los 43 efluentes durante el periodo estable de los RALLFA (25 días)
- **Figura 25.** Gráfica de medias del factor de alcalinidad ( $\alpha$ ) *versus* 43 temperatura de operación de los RALLFA (45, 55 y 65°C)
- **Figura 26.** Comportamiento de la demanda química de oxígeno, 45 DQO, de la alimentación y los efluentes durante el periodo estable (25 días) en los RALLFA
- **Figura 27.** Gráfica de medias de la demanda química de oxígeno, 45 DQO, *versus t*emperatura de operación de los RALLFA (45, 55 y 65°C)
- **Figura 28.** Comportamiento de la formación de ácidos grasos 47 volátiles, AGV, en los efluentes durante el periodo estable (25 días) en los RALLFA
- **Figura 29.** Gráfica de medias para ácidos grasos volátiles, AGV, 47 *versus* temperatura de operación de los RALLFA (45, 55 y 65°C)
- **Figura 30.** Curva de calibración del % CH<sub>4</sub> *versus* altura del pico bajo 48 la curva
- Figura 31.Comportamiento del porcentaje de metano en el periodo49estable (25 días) en los RALLFA a 45, 55 y 65°C
- **Figura 32.** Gráfica de medias de %CH<sub>4</sub> *versus* temperatura de 49 operación de los RALLFA (45, 55 y 65°C)
- Figura 33. Comportamiento de los gramos removidos de materia 51 orgánica de los efluentes medida como DQO durante el periodo estable (25 días) en los RALLFA
- Figura 34. Comportamiento del % de remoción de materia orgánica 51 de los efluentes medida como DQO durante el periodo estable (25 días) en los RALLFA
- **Figura 35.** Gráfica de medias del % de remoción *versus* temperatura 52 de operación de los RALLFA (45, 55 y 65°C)
- **Figura 36.** Comportamiento del volumen teórico de CH<sub>4</sub> durante el 53 periodo estable (25 días) en los RALLFA
- **Figura 37.** Gráfica de medias de volumen de CH<sub>4</sub> teórico *versus* 53 temperatura de operación de los RALLFA (45, 55 y 65°C)

Figura 38.	Poder calorífico superior, PCS, en función del poder calorífico inferior, PCI, y del calor latente de vaporización de los productos (Panesso <i>et al.</i> , 2011	55
Figura 39.	Representación de la cantidad de energía liberada en un proceso de formación de un compuesto, a condiciones normales (Panesso <i>et al.</i> , 2011)	56
Figura 40.	Gráfica de medias del poder calórico del biogás <i>versus</i> temperatura de operación de los RALLFA (45, 55 y 65°C)	57
Figura A4.1 Figura A4.2	Efluentes y vinaza diluidos 1 mL en 50 mL Muestras de cada uno de los efluentes y vinaza listas para ser leídas en el espectrofotómetro.	83 83
Figura A4.3	Grafica de la curva de calibración de DQO	83
Figura A6.1	La concentración de AGV es necesario titular hasta lograr un pH 6.5 con NaOH	90
Figura A8.1	Grafica de la curva de calibración para sulfatos	97
Figura A11.1	Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°1 del biogás generado en el RALLFA a 45°C	103
Figura A11.2	Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°2 del biogás generado en el RALLFA a 45°C	103
Figura A11.3	Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°3 del biogás generado en el RALLFA a 45°C	104
Figura A11.4	Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°4 del biogás generado en el RALLFA a 45°C	104
Figura A11.5	Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°5 del biogás generado en el RALLFA a 45°C	105
Figura A11.6	Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°6 del biogás generado en el RALLFA a 45°C	105
Figura A11.7	Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°7 del biogás generado en el RALLFA a 45°C	106
Figura A11.8	Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°8 del biogás generado en el RALLFA a 45°C	106
Figura A11.9	Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°9 del biogás generado en el RALLFA a 45°C	107
Figura A11.10	Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°10 del biogás generado en el RALLFA a 45°C	107
Figura A11.11	Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°11 del biogás generado en el RALLFA a 45°C	108
Figura A12.1	Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°1 del biogás generado en el RALLFA a 55°C	110
Figura A12.2	Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°2 del biogás generado en el RALLFA a 55°C	110

Figura A12.3	Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°3 del biogás generado en el RALLEA a 55°C	111
Figura A12.4	Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°4 del biogás generado en el RALLFA a 55°C	111
Figura A12.5	Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°5 del biogás generado en el RALLFA a 55°C	112
Figura A12.6	Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°6 del biogás generado en el RALLFA a 55°C	112
Figura A12.7	Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°7 del biogás generado en el RALLFA a 55°C	113
Figura A12.8	Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°8 del biogás generado en el RALLFA a 55°C	113
Figura A12.9	Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°9 del biogás generado en el RALLFA a 55°C	114
Figura A12.10	Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°10 del biogás generado en el RALLFA a 55°C	114
Figura A12.11	Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°11 del biogás generado en el RALLFA a 55°C	115
Figura A12.12	Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°12 del biogás generado en el RALLFA a 55°C	115
Figura A12.13	Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°13 del biogás generado en el RALLFA a 55°C	116
Figura A12.14	Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°14 del biogás generado en el RALLFA a 55°C	116
Figura A12.15	Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°15 del biogás generado en el RALLFA a 55°C	117
Figura A13.1	Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°1 del biogás generado en el RALLFA a 65°C	119
Figura A13.2	Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°2 del biogás generado en el RALLFA a 65°C	119
Figura A13.3	Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°3 del biogás generado en el RALLFA a 65°C	120
Figura A13.4	Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°4 del biogás generado en el RALLFA a 65°C	120
Figura A13.5	Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°5 del biogás generado en el RALLFA a 65°C	121

Figura A13.6	Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°6 del biogás generado en el RALLFA a 65°C	121
Figura A13.7	Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°7 del biogás generado en el RALLFA a 65°C	122
Figura A13.8	Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°8 del biogás generado en el RALLFA a 65°C	122
Figura A13.9	Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°9 del biogás generado en el RALLFA a 65°C	123
Figura A13.10	Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°10 del biogás generado en el RALLFA a 65°C	123
Figura A13.11	Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°11 del biogás generado en el RALLFA a 65°C	124
Figura A13.12	Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°12 del biogás generado en el RALLFA a 65°C	124
Figura A13.13	Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°13 del biogás generado en el RALLFA a 65°C	125

- Figura A13.14Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la<br/>muestra N°14 del biogás generado en el RALLFA a<br/>65°C °C125
- Figura A13.15Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la<br/>muestra N°15 del biogás generado en el RALLFA a<br/>65°C126

Glosario	
°Bx	Grado Brix
AGV	Ácidos grasos volátiles
atm	Atmosfera o atmósfera
B12	Vitamina B12
BBO	Bentonite Bound Oil (Tierra filtrante de bentonita)
°C	Grados Celsius
carbonática	Adjetivo usado en la jerga sanitaria para mediciones de CO <sub>2</sub> disuelto en agua que amortigua el valor de pH
CFC	Clorofluorocarburos
CG-DIF	Cromatografía de gases con detector de ionización de flama
CIEMAT	Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y
	Tecnológicas (España)
cm	Centímetros
CRC	Contenido relativo de clorofila
DBO	Demanda bioquímica de oxígeno
DQO	Demanda química de oxígeno
Fuel-oil	Combustóleo (aceite pesado)
g	Gramos
На	Hectárea
HFC	Hidrofluorocarburos
ICIDCA	Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de
	Azúcar
K	Kelvin
kcal	Kilocalorías
kg	Kilogramo
kmol	Kilomol
kPa	Kilopascales
kW	Kilowatt
kWh	Kilowatt hora
L	Litro
m <sup>3</sup>	Metros cúbicos
m³/s	Metros cúbicos sobre segundos
meq	Miliequivalente
mg	Miligramos
MJ/g	Megajoule sobre gramo
MJ m⁻³	Megajoule por metro cúbico
mL	Mililitro
mm	Milímetro
mol	Unidad con que se mide la cantidad de sustancia
МТМ	Millones de toneladas métricas
MW	Megawatt
nm	Nanómetros
oil	Aceite ó petróleo en ingles
Р	Presión
PFC	Perfluorocarburos

pH ppm <i>psig</i> R RALLFA SENER SF₄ Siloxanos	Potencial de hidrógeno Partes por millón Unidades de presión en el sistema inglés, libras-fuerza por pulgada cuadrada manométricas ( <i>pounds per square inch gauge</i> ) Constante general de los gases R= 0.08205746 atm L /mol K Reactor anaerobio de lecho de lodo de flujo ascendente Secretaria de Energía (México) Tetrasulfuro de azufre Grupo funcional en química del organosilicio con el acoplamiento Si-O-Si. Los siloxanos incluyen compuestos oligoméricos e hidruros poliméricos con el <i>nOH</i> de las fórmulas H (OSiH <sub>2</sub> ) y (OSiH <sub>2</sub> ). También incluyen los compuestos ramificados. Su característica principal es que cada par de centros de silicio está separado por un átomo de oxígeno (IUPAC, 1997)
SST ST	Sólidos suspendidos totales Sólidos totales
STV	Sólidos totales volátiles
SV T	Solidos volatiles Temperatura
Ton	Tonelada
TRC	Tiempo de retención celular (sólidos en suspensión)
	Tiempo de residencia hidráulica (líquido en tratamiento)
IWN G	Lerawatt por nora por gramo
UAUD	ascendente)
VC	Vinaza cruda (sin diluir)
VA	Vinaza alimentada (diluida con agua de la llave y enriquecida con sulfato ferroso en solución acuosa saturado, en porcentaje: 45:45:10%)

# Símbolos

%	Porciento
>	Mayor que
α	Factor usado para evaluar la alcalinidad "carbonática" a dos diferentes valores de pH (5.75 y 4.3) que permite realizar el seguimiento de reactores anaerobios para evitar su acidificación
λ	Longitud de onda
µmoles	Micromoles

Nota:

Esta tesis usa el punto decimal de acuerdo con la norma oficial mexicana correspondiente (DOF, 2009)

#### RESUMEN

La caña de azúcar constituye un renglón importante para la economía mexicana y de ésta se obtienen productos como el azúcar refinada y estándar. Este proceso genera a la par subproductos como las mieles incristalizables o finales (o también llamadas melazas), las cuales son empleadas como fuente de carbono para producir alcohol etílico mediante un proceso bioquímico llamado fermentación o descomposición alcohólica. En ese proceso se adiciona H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para promover la proliferación de S.cerevisiae solamente. En este proceso se generan entre 12 y 14 litros de aguas residuales por litro de alcohol destilado. Estas aguas residuales son conocidas como vinazas y se caracterizan por tener un pH ácido en un intervalo de 3 a 4, un elevado contenido de materia orgánica e inorgánica disuelta, coloidal y en suspensión medida como demanda química de oxígeno (DQO), cuyos valores oscilan entre 80-120 g DQO L<sup>-1</sup>; sulfatos de 4 a 6 g L<sup>-1</sup>; potasio de 6-8 g L<sup>-1</sup> y sólidos totales de 80 a 120 g ST L<sup>-1</sup>. Por ello, en esta investigación se propone el seguimiento de la conversión bioquímica de los componentes carbonosos de las vinazas a metano mediante reactores anaerobios de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA) que operan a tres diferentes temperaturas 45, 55 y 65°C para evaluar el efecto de la temperatura. Además, se propone cuantificar el contenido de metano en el biogás ya que se sabe que el poder calorífico es mayor que la mitad del poder calorífico del gas natural, por lo cual el metano puede ser utilizado como fuente de energía no convencional aprovechando las vinazas después de la destilación. La evaluación de la eficiencia de conversión de la materia orgánica medida como DQO a metano en cada uno de los reactores (DQO<sub>45°C</sub>, DQO<sub>55°C</sub>, DQO<sub>65°C</sub>), se realizó mediante 25 muestras colectadas en un periodo donde los RALLFA presentaron condiciones estables para ser analizados. Se tomaron en cuenta parámetros como pH, temperatura, ácidos grasos volátiles, AGV, DQO, entre otros, durante 25 días consecutivos. La composición porcentual de metano obtenida por cromatografía de gases con detector de ionización de flama (CG-DIF) para cada uno de los RALLFA fue de 55.05±0.5<sub>45°C</sub>, 49.19±0.6<sub>55°C</sub> y 46.56±0.6<sub>65°C</sub>. El volumen teórico de metano para cada RALLFA, fue de 0.96±0.25<sub>45°C</sub>, 1.01±0.30<sub>55°C</sub> y 0.94±0.34<sub>65°C</sub> L d<sup>-1</sup>.

#### **CAPÍTULO I**

#### 1. INTRODUCCIÓN

#### 1.1. Problemática

El cuidado del ambiente ha sido de gran importancia para la humanidad, pero es solamente hasta la década de los 90 del siglo XX que comienza a hablarse de desarrollo sostenible o sustentable, debido a la necesidad de controlar y/o disminuir la emisión de los gases de efecto invernadero, el vertimiento de aguas residuales con altas concentraciones de contaminantes dañinos para el ecosistema, la disminución o eliminación de los componentes residuales no biodegradables y el cuidado de los recursos, fundamentalmente los hidrocarburos como principal fuente energética del planeta (Diez, 2008).

Otro factor importante que ha traído fenómenos negativos es el desarrollo de procesos tecnológicos y químicos con el fin de obtener productos de gran demanda de la población generando grandes cantidades de desechos industriales. Dentro de la industria alcoholera, uno de los residuos de gran potencialidad lo constituyen las vinazas de destilerías alcoholeras. Este residuo líquido presenta un alto contenido de materia orgánica expresada como demanda química de oxígeno (DQO) o demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y una alta concentración de iones metálicos como hierro, cobalto, zinc, y un bajo pH (Castro-González, 2004).

El tratamiento anaerobio es aplicable para la estabilización de esos residuos (Castro-González *et al.*, 2004). La metanogénesis o degradación anaerobia de las vinazas por arqueas metanogénicas, permite remover más del 90% de su contenido de materia orgánica biodegradable, medida como demanda bioquímica de oxígeno, DBO, aunque solamente un 70% del contenido total de materia orgánica disuelta, medida como demanda química de oxígeno, DQO, pues una parte de la DQO está en forma no biodegradable (Conil, 2006).

Esta fracción no biodegradable es muy baja cuando la materia prima es jugo de caña, pero muy alta cuando es melaza, ya que hay caramelización del azúcar y los compuestos fenólicos que se forman son poco biodegradables. Es intermedia cuando se utilizan las llamadas mieles A o B durante el proceso de cristalización del azúcar (Conil, 2006).

Si estas mieles se emplean para producir biogás anaerobio mediante consorcios de arqueas, como se conoce a los organismos anaerobios obligados que transforman los compuestos carbonosos a metano y otros gases, el biogás generado como subproducto puede tener altas concentraciones de  $H_2S$ (componente corrosivo, tóxico y oloroso) ya que en muchas plantas de producción de etanol a partir de levaduras del tipo Saccharomyces cerevisiae se adiciona ácido sulfúrico para inhibir el desarrollo de otros microorganismos que puedan competir con esta levadura alcoholera por las fuentes de carbono (Pandiyan et al., 1999). Otra fuente de azufre es la proveniente del proceso de fabricación del azúcar conocida como estándar, en la que se adicionan gases de la combustión de azufre elemental para inhibir el oscurecimiento enzimático del jugo de caña. A esta operación unitaria se le conoce como sulfitación ya que se forman sulfitos al disolverse el SO<sub>2</sub> en el agua del jugo de caña (Rincón-Acelas, 2006). Estas concentraciones de sulfatos y sulfitos, provenientes del proceso de sulfitación del jugo y de la acidificación de las melazas antes de la fermentación y destilación, se reducen a sulfuros en el proceso anaerobio, usando parte de los compuestos carbonosos como fuente de energía (Castro-Gonzalez, 2004).

#### 1.2. Justificación

La agroindustria de la caña de azúcar es la más antigua e importante de México. De los 121 países productores de azúcar en el mundo, México ocupa el séptimo lugar (Gutiérrez y Reyes, 2003). En su cultivo son utilizadas alrededor de 658 mil hectáreas, procesando la caña en 58 ingenios distribuidos en 15 estados de la república mexicana, con una producción de 48.3 millones de toneladas métricas (MTM) de caña, obteniendo 5.5 millones de toneladas métricas, MTM, de azúcar y 1.9 MTM de melazas (UNC, 2010). Uno de los destinos principales de la producción de melazas es precisamente la producción de alcoholes de distintas calidades (SAGARPA, 2010). En una destilería de mediano tamaño que produce diariamente 50,000 litros de alcohol etílico base 96°, se generan diariamente 750 m<sup>3</sup> de vinaza (ICIDCA, 1988), es decir 225,000 m<sup>3</sup> en 300 días de un año, por lo cual, el alto nivel de generación de vinazas en la industria alcoholera y el impacto ambiental que éstas tienen han llevado a buscar alternativas de revalorización de esta corriente líquida mediante su procesamiento con el fin de obtener productos utilizables en cualquier campo, ya sea agrícola o de generación de energía.

#### 1.3. Objetivos

# 1.3.1. Objetivo general

Medir por cromatografía de gases el contenido de metano en el biogás producido en tres reactores de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA) a nivel de laboratorio operando a tres diferentes temperaturas, 45, 55 y 65°C dosificados con vinazas diluidas

# 1.3.2. Objetivos particulares

- Realizar el seguimiento del porcentaje de metano en el biogás producido en tres reactores anaerobios que operan a 45, 55 y 65°C por cromatografía
- Evaluar la conversión teórica de compuestos carbonosos de vinazas medidos como demanda química de oxígeno soluble a metano y CO<sub>2</sub>
- Evaluar el porcentaje de metano en el biogás producido a las tres diferentes temperaturas de operación mediante cromatografía de gases con detector de ionización de flama (CG-DIF)

#### 1.3.3. Metas

Operación y estabilización de reactores a escala de laboratorio que puedan transformar en metano los compuestos carbonosos presentes en vinazas diluidas de un ingenio azucarero-alcoholero cooperante

# **CAPÍTULO II**

#### 2. MARCO TEÓRICO

#### 2.1. Problemática

La industria de bebidas alcohólicas en México ha incrementado su producción en un 5% en el período de 1996 al año 2000, debido principalmente al desarrollo de las industrias de tequila y mezcal, por lo que las exportaciones de estas bebidas han aumentado, en una tasa media del 21%, logrando posicionar a esta industria como una de las principales fuentes de ganancia económica en el país (Robles-González y Villalobos-Castillejos, 2009).

También, anualmente, se producen aproximadamente 1.5 millones de metros cúbicos de vinazas provenientes de la destilación del alcohol etílico para usos industriales. La problemática principal radica en que por cada litro de etanol producido a partir de miel final de caña de azúcar se obtienen, de manera adicional, entre 10:1 y 15:1 litros de vinazas como efluente residual, con un contenido de material disuelto medido como demanda química de oxígeno (DQO) entre 60 y 70 g L<sup>-1</sup> y un pH de alrededor de cuatro, así como concentraciones de sulfatos de 4 a 6 g L<sup>-1</sup>; contenidos de potasio entre 6 y 8 g L<sup>-1</sup> y sólidos totales de 80 a 120 g ST L<sup>-1</sup> (Bautista-Zúñiga y Durán-de-Bazúa, 1998).

Otra problemática que presenta esta corriente secundaria de las torres de destilación es la elevada temperatura a la cual es evacuado, que puede ir de 70 hasta 85°C. Dado que en muchos lugares estas vinazas son vertidas en ríos, lagos, presas y canales sin ningún tratamiento, contaminan en gran medida las fuentes de aguas superficiales y subterráneas, violando la norma oficial mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996 (DOF, 2003), que establece los límites máximos permisibles para descargar en un bien nacional. Una planta de tratamiento de vinazas representa una fuente de ahorro para la industria generadora, en este caso, la alcoholera. Por otro lado, el tratamiento de las vinazas ha sido motivo de

varias investigaciones, en las cuales se ha llegado a reducir la materia orgánica disuelta, en plantas piloto, hasta en 90%, vía tratamientos anaerobios, aerobios y anaerobios-aerobios (Durán-de-Bazúa *et al.,* 1988, 1991, 1994; Olvera-Rubio *et al.,* 1992). Por otra parte, el biogás generado durante el tratamiento de la vinaza es rico en metano, pudiendo ser utilizado en la planta de producción de etanol como fuente de energía (Rincón-Acelas, 2006).

# 2.2. Vinazas

La vinaza es un material líquido resultante de la producción de etanol, ya sea por destilación de la melaza fermentada o de la fermentación directa de los jugos de la caña (Fig. 1). Su origen es, entonces, las plantas de caña de azúcar por lo que su composición elemental debe reflejar la del material de procedencia. Se trata de un material orgánico líquido que puede contener como impurezas substancias procedentes del proceso de extracción de los jugos y de la fermentación. En ningún caso elementos extraños, tóxicos o metales pesados; tampoco puede contener elementos en exceso.



Fig. 1. Proceso de producción de etanol (Quintero et al., 2006)

#### 2.2.1. Propiedades fisicoquímicas de las vinazas

La vinaza se puede definir como una disolución de sustancias, sales minerales y compuestos orgánicos, con valor relativo y con potencial para diversos usos. A los principales desechos de la fábrica de alcohol se le conoce como colas, heces o vinazas. Tienen una composición elemental interesante y contienen todos los componentes del mosto fermentado o vino que han sido arrastrados por el vapor de agua así como cantidades de glúcidos residuales y componentes volátiles. Las vinazas tienen una coloración café debido a la presencia de material húmico que son sustancias parcialmente aromáticas y alifáticas, polimerizadas aleatoriamente, de alta masa molecular, con características polianiónicas en disoluciones neutras o alcalinas, amorfas, ácidas, parcialmente hidrofílicas e hidrofóbicas y complejas químicamente y con un olor dulce (Meza et al., 1996). Además, tienen un carácter fuertemente ácido debido a la adición de ácido sulfúrico y un alto contenido de materia orgánica que no pudo ser metabolizada por las levaduras (10,000 a 80,000 mg  $L^{-1}$ ), polifenoles, fenoles, iones inorgánicos como los iones potasio (K<sup>+</sup>), azufre (S<sup>=</sup>), magnesio (Mg<sup>2+</sup>), nitrógeno (N<sup>-</sup>), sulfato (SO<sub>4</sub><sup>=</sup>) y calcio (Ca<sup>2+</sup>). Los aniones más importantes son los cloruros (4,098 mg L<sup>-1</sup>) y los sulfatos (1,618 mg L<sup>-1</sup>). No contiene patógenos (Bermúdez *et al.,* 2000, Castro-González *et al.,* 2004, Meza et al., 1996, Quintero et al., 2006). Las características de las vinazas obtenidas como efluentes de la producción de alcohol a partir de la fermentación de las mieles finales de la caña de azúcar, en las destilerías, varían muy poco, independientemente del tratamiento de las mieles finales, del sistema de fermentación o de la recuperación o no de las levaduras (Castro-González et al., 2004). En la Tabla 1 se muestran algunas de estas características.

#### 2.2.2. Usos de las vinazas

La vinaza, por tratarse de un subproducto de la obtención de etanol, es tratada como residuo líquido industrial y de ahí que algunos de sus usos tienen su origen más como opciones de disposición final que como alternativas de aprovechamiento.

Parámetro	País	рН	DQO (g/L)	DBO (g/L)	SO4 <sup>2-</sup> (g/L)	ST (g/L)	SST (g/L)	AGV (g/L)	α	SV (g/L)	N (g/L)	K₂O (g/L)	CaO (g/L)	CI <sup>-</sup> (g/L)	Referencia
Vinaza (melaza)	Colombia	4.4	52.4	n. d.	3.73	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	7.7	6	2.45	n. d.	Quintero <i>et</i> <i>al</i> ., 2006
Vinaza (café)	Cuba	4.2- 4.7	762.7 - 112.5	n. d.	n. d.	5.0-7.0	4.50- 7.30	2.2 – 6.3	0.7- 5.0	n. d.	n. d.	3.2	0.106	n. d.	Bermúdez <i>et</i> <i>al.,</i> 2004
Vinaza (miel final de caña)	Cuba	4.2- 4.6	45 -73.6	13 - 48.2	n. d.	n. d.	38.6- 80.9	n. d.	n. d.	29.14- 60	n. d.	n. d.	0.106	0.81	Bermúdez et al., 2000
Vinazas (caña de azúcar)	México	4.2- 7.0	69-128	31.5	3.1- 5.8	n. d.	69-90	n. d.	5.8	n. d.	1.2-1.6	8.1	n. d.	n. d.	Bautista- Zuñiga <i>et al</i> ., 2000a
Vinazas (vino)	Venezuela	4.5- 5.2	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	0.12- 0.56	n. d.	0.04- 0.84	0.10- 0.14	Santos <i>et al</i> ., 2001
Vinazas (caña de azúcar)	México	4.5- 5.0	59	24	33.75	n. d.	53.9	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	63.44	17.11	n. d.	García y Rojas, 2006
Vinazas (melaza)	Cuba	n. d.	80-105	36-42	4 -10	n. d.	4.0-10	n. d.	4.0- 5.0	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	Del Toro, 2001
Vinazas (caña de azúcar)	México	4-5.5	12.2-63.5	1.20- 1.28	n. d.	15.54- 42.3	n. d.	n. d.	n. d.	1.23- 3.82	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	Del Real <i>et.</i> <i>al.,</i> 2007
Vinazas (caña de azúcar)	México	4.34	0.1-0.428	n. d.	n. d.	58.45	4.3	n. d.	n. d.	47.25	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	Castro- González y Durán-de- Bazúa, 2001
Vinazas (caña de azúcar)	México	4.2- 7.0	69-128	31.5	n. d.	69-90	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	Aguilar, 2008

Tabla 1. Caracterización de la vinaza (comparación según varios autores) tomada de Bernal-González *et al.* (2012)

DQO: Demanda química de oxígeno; DBO: Demanda bioquímica de oxigeno; SO<sub>4</sub>: Sulfatos; ST: Sólidos totales; AGV: Ácidos grasos volátiles; SV: Sólidos volátiles; N: Nitrógeno; K<sub>2</sub>O: Óxido de potasio; CaO: Óxido de calcio; Cl: Cloruros; n. d.: no determinado; α: Alcalinidad. Sin embargo, puesto que su origen es la planta de caña, la vinaza está compuesta por materiales orgánicos y nutrientes minerales, así como constituyentes vegetales como aminoácidos, proteínas, lípidos, ácidos diversos, enzimas, bases, ácidos nucleicos, clorofila, lignina, quinonas, ceras, glúcidos y hormonas. La naturaleza en forma normal descompone estos materiales en procesos microbiológicos y recicla los elementos minerales, lo que hace lógico pensar que el destino final de la vinaza deba ser su regreso al suelo. En los últimos 30 años, los fabricantes de alcohol han estado considerando a la vinaza como materia prima para diversos procesos: (1) fabricación de fertilizantes mediante compostaje, (2) como fuente de potasio previa concentración por evaporación hasta al menos 60 grados Brix y (3) como fuente energética vía incineración. Otra posibilidad, es el tratamiento anaerobio para producir metano o la producción de proteína unicelular. Algunas de ellas se han desechado por requerir inversiones muy altas, o necesitar altos tiempos de residencia o presentar dificultades de operación (Aguilar, 2008; Cadena, 2009; Campos et al., 1995; García et al., 2007; Leal et al., 2003; Lezcano y Mora, 2001; Llanes et al., 2009; Milagrosa et al., 2007; Narváez-Castillo et al., 2010; Perdigón et al., 2005; Zérega, 1993). Pese a ser atractivas, cada una de las aplicaciones consideradas tiene restricciones técnicas significativas (Goyes y Bolaños, 2005). La Tabla 2 y las Figuras 2 y 3 ejemplifican algunos de estos usos.



Figura 2. Cultivos de caña rociados con vinazas de caña de azúcar (Moreira, 2011)



Figura 3. Compostaje industrial de cachaza, ceniza, bagazo, hojas y vinaza concentrada (Ingenio Providencia S. A., 2014)

	Referencia	Empleo	Besultados
050	Relefencia	Empleo	Nesullauus
Alimentación para cerdos	García <i>et al.,</i> 1991	Harina de vinaza al 5, 10, 15% como reemplazo del grano de sorgo	Uso aceptable pero en bajos niveles combinando con otra dieta
Extractante de calcio y magnesio para uso agrícola, del ion fósforo y residuos calcáreos	Ferreira y Montenegro, 1987	Desplazamiento del sodio por el calcio y se puede lavar. En suelos ácido-alumínicos desplaza el aluminio del complejo de intercambio iónico	Buenos resultados
Agua de riego	De-la-Cruz, 2002	Riego de suelo (pobre)	Influye favorablemente sobre la fertilidad de los suelos
Abono orgánico, mejorador de suelos, activador de los procesos de los residuos de cosecha	Quintero, 2004	Medir los efectos de la vinaza en la recuperación de suelos afectados por la presencia de aluminio o sodio intercambiables	Aumento en la producción de caña. Dosis 186 kg ha <sup>-1</sup> K <sub>2</sub> O obteniendo un aumento de 20.8 Ton ha <sup>-1</sup> de caña
Metanización y compostaje	Conil, 2006	Se generan altas cantidades de biogás, pueden ser añadidas al proceso de compostaje de otros residuos	Evita la liberación de metano a la atmósfera. Es posible aplicar 3 o 4 m <sup>3</sup> de vinaza por Ton de cachaza
Levadura torula de vinaza como fuente de proteínas y vitaminas del complejo B en la alimentación de cerdos	Piloto <i>et al.,</i> 2009	La inclusión de levadura de torula de vinaza como sustrato puede ser de 30% de la proteína bruta total. Se puede ahorrar el 60% del total de vitaminas en la dieta. Se puede prescindir de las del complejo B con excepción de la vitamina B <sub>12</sub> .	La levadura torula de vinaza puede incluirse en un 30% en la dieta de los cerdos en crecimiento sin que se afecten los rasgos de comportamiento productivo

Tabla 2, Lisos de las vinazas (	(Detor-Méndez y	v Hernández-Segoviano	2012)
Tabla 2. 0505 ue las villazas	Detoi -Imenuez	y hernandez-Segoviano,	2012)

Uso	Referencia	Empleo	Resultados
Como fertilizante orgánico	García <i>et al.,</i> 2007	En tratamientos combinados con fertilización química	Las plantas de caña de azúcar que recibieron los tratamientos combinados de vinaza y fertilización química, presentaron los mayores valores de CRC (contenido relativo de clorofila). Se considera que el uso de la vinaza como fertilizante es más eficiente si se combina con productos químicos
En la alimentación de alevines de <i>Clarias</i> <i>gariepinus</i> (Burchell, 1822)	Llanes <i>et al.,</i> 2009	Como sustituto parcial de la harina de pescado en el alimento comercial utilizado en el alevinaje de <i>Clarias</i> <i>gariepinus</i>	La levadura de vinazas puede sustituir un 20% de harina de pescado en el alimento comercial de alevinaje de <i>C. gariepinus</i> , con un ahorro de 20.2% por conceptos de alimentación
Como aditivo en la alimentación de pollos de engorde	Negrete y Vinicio (2009)	Adicionando vinazas en proporción de 15 y 20 mL/ave/día	Se logra que las aves alcancen una mejor masa entre los 35 y 42 días, que tengan un menor consumo de alimento con respecto a los controles

#### Tabla 2. Usos de las vinazas (Detor-Méndez y Hernández-Segoviano) (continuación)

#### 2.3. Producción de metano

El tratamiento anaerobio es un proceso bioguímico en el cual un grupo de diferentes tipos de microorganismos, en ausencia de oxígeno molecular, promueve la transformación de compuestos orgánicos complejos (hidratos de carbono, proteínas y lípidos) en productos más simples, como metano, dióxido de sulfhídrico y amoníaco, principalmente carbono. ácido (Fig. 4). Los microorganismos que participan actúan por medio de reacciones específicas secuenciales, las cuales cuentan con organismos especializados en cada una de ellas (Fig. 5) (Del Nery, 1997). Dicho proceso puede ser simplificado considerando cuatro fases principales: hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis. En las fases de hidrólisis y acidogénesis las macromoléculas como son las proteínas, lípidos e hidratos de carbono; así como, ácidos grasos volátiles, son trasformados a moléculas más simples. Por lo tanto, se produce más energía y los organismos responsables de llevar a cabo esta función son Acetovibrio cellulolyticum, Butyrivibrio sp., Clostridium sp., Lactobacillus sp., Bifidobacterium *sp., Escherichia sp., Micrococcus sp.,* Propionibacterium sp., Ruminococcus sp., y Bacteroides sp. (Toscano, 2012). Dicho proceso se lleva a cabo con mayor velocidad, por lo que la recuperación de las poblaciones frente a alguna alteración del medio es rápida. En las fases de acetogénesis y metanogénesis los rendimientos de energía son tan bajos que la actividad de los microorganismos acetogénicos como son los *Syntrophomonas wolfei, Syntrophobacter, Clostridium aceticum y Acetobacterium woodii* (Madigan *et al.,* 2003), son extremadamente lentas y cualquier alteración tarda mucho tiempo en corregirse (Barrera, 1993).







La metanogénesis es la etapa final del proceso del tratamiento anaerobio. En ésta se "mineraliza" la materia orgánica hasta metano y dióxido de carbono gracias a la actividad de las arqueas metanogénicas que toman como sustrato al acetato, CO<sub>2</sub>, formato, metanol y algunas metilaminas. La metanogénesis tiene lugar a través de

tres vías: metanogénesis hidrogenófila, metanogénesis acetoclástica y metanogénesis a partir de compuestos metilados (Toscano, 2012).

Las arqueas que producen metano a partir de H<sub>2</sub> y de acetato, proliferan más rápido, por lo que las metanogénicas acetoclásticas generalmente limitan la tasa de transformación de material orgánico complejo presente en el agua residual a biogás (van Haandel y Lettinga, 1994), además de ser las responsables de cerca del 60 al 70% de toda la producción de metano (Aquino et al., 2007). Teóricamente, el biogás debe contener volúmenes iguales de metano y dióxido de carbono (50-50). Sin embargo, la acetogénesis produce algo de hidrógeno, y por cada cuatro moles de hidrógeno consumidos por los metanógenos hidrogenotróficas, un mol de dióxido de carbono se convierte en metano. Las grasas y las proteínas pueden producir grandes cantidades de hidrógeno que conducen a un mayor contenido de metano típico para estos sustratos. En ciertas condiciones, estas moléculas también pueden convertirse en distintos productos al metano. Por lo tanto, el rendimiento global del biogás y el contenido de metano varía para diferentes sustratos, como se observa en la Tabla 3 y Fig. 6, así como los consorcios y las condiciones biológicas del digestor. El contenido de metano del biogás puede oscilar entre 40-70% (en volumen), pero más a menudo está en el intervalo de 55-65 % (Deublein y Steinhauser, 2008). Se ha estudiado en la India el potencial de generación de biogás a partir del tratamiento anaerobio de diferentes residuos de biomasa, para la obtención de energía renovable a partir de dicha biomasa, ya que es una las opciones más eficientes y eficaces. En las destilerías la corriente principal de aguas residuales del proceso tiene un gran potencial para la generación de biogás usando digestores. Las características de estas aguas residuales tienen valores de DBO en un intervalo de 40,000 a 50,000  $mg_{O2} L^{-1}$ , DQO 90,000 a 100,000  $mg_{O2} L^{-1}$ , pH entre 3 a 4.5 y sólidos 110,000 a 190,00 mg L<sup>-1</sup>. Se estima que 34,627,395 m<sup>3</sup> de aguas residuales de destilerías que se producen anualmente están disponibles para la generación de biogás. El volumen total de la generación de biogás potencial será de 1,048,393,125 m<sup>3</sup> año<sup>-1</sup> (Venkateswara Rao et al., 2010).

# Tabla 3. Potenciales de producción de biogás de algunos residuos orgánicos de la industria alimentaria (Angelidaki y Ahring, 1997)

Sustrato	Contenido de materia orgánica	Sólidos volátiles (%)	Producción de biogás (m³ tonelada ⁻¹)
Residuos de	Hidratos de carbono,	15-20	50-70
animales:	proteínas, lípidos		
Intestinos + otros			
contenidos			
Fangos de	65-70% proteínas,	13-18	90-130
flotación	30-35% lípidos		
BBO (tierras	80% lípidos,	40-45	350-450
filtrantes de	20% otros orgánicos		
aceites, con			
bentonita)			
Aceites de	30-50% lípidos	80-85	350-600
pescado			
Suero lácteo	75-80% lactosa,	7-10	40-55
	20-25% proteínas		
Suero lácteo	75-80% lactosa,	18-22	100-130
concentrado	20-25% proteínas		
Hidrolizados de	70% proteínas,	10-15	70-100
carne	30% lípidos		
y huesos			
Mermeladas	90% azúcares,	50	300
	ácidos orgánicos		
Aceite de soya /	90% aceites vegetales	90	800-1000
margarinas			
Bebidas	40% alcohol	40	240
alcohólicas			
Fangos residuales	Hidratos de carbono,	3-4	17-22
	lípidos, proteínas		
Fangos	Hidratos de carbono	15-20	85-110
residuales,	lípidos, proteínas		
concentrados			



Figura 6. Sustratos utilizados para generar biogás (Deublein y Steinhauser, 2008)

El metano es un gas de efecto invernadero. El contenido de metano se ha duplicado en la atmosfera o atmósfera a 1.7 mL m<sup>-3</sup>. Entre las fuentes de generación de metano de origen humano, más del 50% corresponde a la ganadería y hasta el 30% provienen a partir del cultivo de arroz. El CO<sub>2</sub> equivalente de gases de efecto invernadero se puede calcular multiplicando el potencial de efecto invernadero en relación con la masa del gas respectivo. Como puede verse en la Tabla 4, el CH<sub>4</sub> es un gas de efecto invernadero más potente que el CO<sub>2</sub> con un factor de 21 (Varnero-Moreno, 2011).

Por ello, es importante aprovechar su energía calorífica y transformarlo a CO<sub>2</sub>, un gas que, además, puede ser capturado por la caña de azúcar haciendo al proceso amigable con el ambiente.

Gas	Potencial de calentamiento
CO <sub>2</sub>	1
CH <sub>4</sub>	21
N <sub>2</sub> O	310
SF4	23900
PFC	9200
HFC	11700

Tabla 4. Potencial de calentamiento de algunos gases (Varnero-Moreno, 2011)

CO<sub>2</sub>: Dióxido de carbono; CH<sub>4</sub>: Metano; N<sub>2</sub>O: Oxido de nitrógeno; SF4:Tetrafluoruro de azufre; PFC: Perfluorocarburos; HFC: Hidrofluorocarburos

# 2.4. Composición del biogás

-

Se le denomina biogás a una mezcla de gases producidos por seres vivos de tipo anaerobio cuya composición es de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, entre otros (Tabla 5). El metano (CH<sub>4</sub>) se encuentra entre 50-75% con respecto al resto de los gases, por lo que es susceptible de un aprovechamiento energético mediante su combustión en motores, turbinas o calderas, pudiendo ser utilizado solo o mezclado con otro combustible (Tabla 6).

Tabla 5. Componentes del biogas (Maghanaki <i>et al.</i> , 2013)						
Componente	Porcentaje (%)					
Metano (CH <sub>4</sub> )	50-75					
Dióxido de Carbono (CO <sub>2</sub> )	25-50					
Hidrógeno (H)	5-10					
Nitrógeno (N <sub>2</sub> )	1-2					
Ácido sulfhídrico (H₂S)	Trazas					

Table 5 C onantaa dal hiaráa (Marhanaki at al. 2012)

ſabla.	6.	Características	del	biogás	(Deublein	у	Steinhauser,	2008)	)
--------	----	-----------------	-----	--------	-----------	---	--------------	-------	---

Composición	55-70% metano, 30-45% dióxido de carbono y otros gases
Contenido de energía	6.0- 6.5 kW m <sup>-3</sup>
Combustible equivalente	0.6- 0.65 L petróleo m⁻³ biogás
Explosión limitada	6-12% biogás en el aire
Temperatura de ignición	650-750°C
Presión crítica	75-89 bar
Temperatura crítica	-82.5 8°C
Densidad	1.2 kg m <sup>-3</sup>
Olor	Huevos en mal estado (olor a sulfuro de
	hidrógeno)
Masa molar	16.043 kg kmol <sup>-1</sup>

kW: Kilowatt; m: metro; L: litros; %: porcentaje; °C: grados Celsius; kg: kilogramo; kmol: kilomol

Este biogás, es un combustible conveniente y limpio. Puede ser utilizado directamente, con o sin la eliminación de dióxido de carbono o se puede convertir en electricidad con la ayuda de generadores adecuados (Deublein y Steinhauser, 2008).

#### 2.4.1. Poder calorífico del biogás

Por definición se denomina poder calorífico a la cantidad de calor que se obtiene mediante la combustión completa de la unidad de masa o de volumen de un combustible, quedando los productos de la combustión a la temperatura a la que se encontraban inicialmente el combustible y el comburente; es decir, que el poder calorífico es el calor de reacción de combustión realizada a temperatura constante. Al producirse la combustión se produce una transformación de energía química del combustible en energía térmica. Dicha energía térmica puede transferirse en forma de calor al medio (Martina *et al.,* 2011).

El poder calorífico del biogás se determina por la fracción del metano, que puede variar entre 50% hasta 80%, siendo dióxido de carbono, un gas inerte, el principal componente del gas restante. Es importante mencionar que tiene compuestos traza en composiciones menores al 2%, tales como nitrógeno y oxígeno que reducen el poder calorífico del biogás; así como otros compuestos traza, como el ácido sulfhídrico y los siloxanos, que son particularmente dañinos para los sistemas de combustión. El biogás, con una concentración de 40% de metano, tiene un poder calorífico equivale a 14.3 MJ m<sup>-3</sup> y puede alcanzar 28.6 MJ m<sup>-3</sup> con una concentración de 80% de metano. El biogás, al salir del digestor, está saturado de vapor de agua, lo cual reduce el poder calorífico. Dependiendo de la temperatura del digestor, el contenido de vapor de agua puede llegar hasta el 6%, por lo que el poder calorífico del biogás en el sitio es hasta un 15% menor que el valor determinado en laboratorio, refiriéndose al estado seco. La Tabla 7 da algunas equivalencias de energía.

			0. 2, 2000		
Valores	*Biogás	Gas natural	Gas	Gas	Hidrógeno
			propano	metano	
Composición	CH <sub>4</sub> +CO <sub>2</sub> +	CH <sub>4</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> +	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	CH₄	H <sub>2</sub>
	$H_2 + N_2 + H_2S$	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>			
Valor calorífico (kcal m <sup>-3</sup> )	5335	9185	22052	8847	3050
Densidad kg m <sup>-3</sup>	1.16-1.27	0.61	2.417	1.816	0.0838
Densidad respecto al aire	0.81	0.54	1.51	0.55	0.07
(kg m <sup>-3</sup> )					
Límite de explosión	6-12	4.5-14.5	2.4-9.6	5-15	4.1-75
(%gas en el aire )					
Temperatura de ignición	650-750	650	470	537	585
(°C)					
Máxima velocidad de	0.31	0.39	0.42	0.47	0.43
encendido en el aire					
(m s⁻¹)					
Requerimiento teórico de	66	9.5	23.9	9.5	2.4
aire (m <sup>3</sup> m <sup>-3</sup> )					

Tabla 7. Energía equivalente del biogás *versus* otros gases (Gutiérrez-García *et al.,* 2012; Paniagua-Solar, 2013; PGPB, 2000)

\*Biogás con 65 % de CH<sub>4</sub> y 35% de CO<sub>2</sub>

#### 2.5. Biogás en México

El biogás en México, según la Secretaría de Energía (SENER, 2010), tiene un potencial de 3000 MW para la generación de energía eléctrica a través de la recuperación y aprovechamiento del metano (SENER, 2010); dado el valor calorífico del biogás, el cual es de 7 kWh m<sup>-3</sup> (Tabla 7). Este último es producto de la descomposición de los residuos animales, residuos sólidos urbanos (RSU) y el tratamiento de aguas negras.

De acuerdo con el inventario realizado por la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), en México existen 2,816 plantas en operación formal con una capacidad instalada de 126.8 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>. Estas plantas procesan un caudal equivalente al 44.8% el total de aguas recolectadas en los sistemas formales de alcantarillado municipal (CONAGUA, 2011), que es de 93.6 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>. El método más utilizado en el país para el tratamiento de aguas es el de lagunas de estabilización, aplicado en 723 plantas, equivalentes al 33% del total de las mismas. Le sigue el de lodos activados que se aplica en 629 plantas, 28.8% del total. En tercer lugar figura el proceso de RALLFA (reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente), que se utiliza en 137 plantas, que equivalen al 6.3% del total nacional.

Con base en los datos anteriores se esquematizaron los estados federados de México en donde el potencial de la producción de biogás se hace más notorio (Fig. 7). El mercado de las energías renovables crece por encima del 30% por año. A nivel mundial, el uso del biogás es variable, va desde su empleo como combustible para la cocina, calefacción, electricidad, combustible para los vehículos, hasta su utilización como el gas "principal" para ser procesado e introducido en gasoductos de gas natural (Fig. 8) (Defra, 2010; Dutta *et al.*, 1997; Energy Saving Trust, 2008; EREC, 2012; Guardian, 2008).



Fig. 7. Estados en el país con potencial de producción de biogás a partir del tratamiento de aguas residuales (CONAGUA, 2011)

Otros usos están relacionados con el empleo de éste para hacer metanol y ayudar a prolongar la conservación de frutas y granos por la inhibición del metabolismo de ciertos insectos, hongos y bacterias (Mae-Wan, 2008).

Las mayores aplicaciones del biogás se han dado en China, India y Europa. Dentro de este último continente, los países que tienen mayor producción de biogás son Gran Bretaña, Alemania, Francia, Italia, España y Dinamarca (Fig. 9). Se espera que para el 2015, la capacidad instalada de las plantas de biogás en Europa, llegue a 1,700 MW (Ecoprog, 2010).


Fig. 8. Generación de gas mediante aguas residuales para generar electricidad por la planta de biogás de Teherán (Maghanaki *et al.*, 2013)



Fig. 9. Producción de biogás en Europa (Deublein y Steinhauser, 2008)

#### 2.6. Generación teórica de metano en función de la DQO

La producción teórica de metano debe ser calculada teniendo en cuenta las condiciones de temperatura y presión atmosférica. Considerando la ecuación de combustión del metano, teniendo una oxidación completa de éste, un mol de CH<sub>4</sub> consume dos moles de O<sub>2</sub>. Por lo tanto, a condiciones normales de temperatura y

presión (T=273 K; P=1 atm), 22.4 litros de metano corresponden a 64 g de DQO, es decir, 0.35 litros de  $CH_4$  por gramo de DQO removida.

Esta relación permite estimar la fracción de materia orgánica convertida en metano a partir del volumen de metano producido en el reactor, por unidad de tiempo. Como esta relación es válida para condiciones normales de temperatura y presión, para cualquier otra condición el volumen obtenido debe corregirse (De Sousa y Foresti, 1996).

Para determinar la producción de metano a partir de la remoción de DQO en el proceso se han desarrollado relaciones empíricas (Torres-Lozada y Pérez, 2010):

$$V_{CH_4} = \frac{DQO_{CH_4}}{K(T)}$$
 (Ec. 1)

donde:

V<sub>CH4</sub> = Volumen teórico de metano producido (Litros)

DQO<sub>CH4</sub> = DQO convertida en metano (gramos de DQO removida)

K(T) = Factor de corrección (g DQO /L)

k = Carga orgánica digerida correspondiente a 1 mol de CH<sub>4</sub> (64 gDQO/mol)

- P = Presión atmosférica (atm)
- R = Constante de los gases (0.0806 atm L / mol K)
- T = Temperatura de operación del sistema (°C)

Finalmente, considerando que el gas producido se compone de: 75-80%  $CH_4$  y 20-25%  $CO_2$ , puede estimarse la producción total de gas en el proceso.

## CAPÍTULO III

#### 3. Metodología

#### 3.1. Descripción de los reactores biológicos

En esta investigación se utilizaron tres reactores de un volumen de 3 L de tipo RALLFA, (A, B y C), los cuales se mantuvieron a las temperaturas de 45, 55 y 65°C, respectivamente, como se muestra en la Fig. 10. Están construidos de vidrio. Tienen dos tubos concéntricos: uno con una altura de 65 cm y diámetro de 7.27 cm y el otro de la misma altura con un diámetro de 3.7 cm, a través del cual se hace pasar agua caliente a 45, 55 y 65°C, para mantener la temperatura constante de los tres reactores. El volumen total es de 2.7 L y el de operación de 2.4 L. Se inoculan con 1 L de inóculo, lo que a su vez representa un 37% de su volumen total. En el extremo inferior de los reactores, que tiene una forma cónica, es por donde se lleva a cabo la alimentación mediante una bomba peristáltica, a un flujo de 0.23 mL min<sup>-1</sup>, manejando un tiempo de residencia hidráulica (TRH) de 7.2 días. La inoculación de los reactores se hizo con lodos previamente adaptados a vinazas en un reactor del mismo tipo pero de 10 L de volumen de trabajo. Esta adaptación fue muy lenta debido a la elevada concentración de materia orgánica en la vinaza y a sus características químicas (Castro-González et al., 2004). El diseño de un RALLFA consiste en una zona de reacción en la parte inferior con una alta concentración de lodos de alta sedimentabilidad y en la parte superior lodos más ligeros (manto de lodos) (Fig. 11). En la zona superior se encuentra un separador de fases gas-sólido-líquido que ayuda a la retención de sólidos en suspensión en el reactor (Rincón-Acelas, 2006).

#### 3.2. Condiciones de alimentación

Diariamente se alimentaron cada uno de los reactores anaerobios con 333 mL de una mezcla compuesta por 45% de vinaza:45% de agua de la llave:10% de sulfato ferroso a una concentración de 1000 mg/L, utilizado este último como

micronutriente. Se realizó diariamente el seguimiento de la temperatura, el pH de los efluentes y la alcalinidad, ya que estos parámetros son indicadores de la estabilidad de los reactores.



Fig. 10. RALLFA operando a 45, 55 y 65°C (los matraces Erlenmeyer contienen el agua de calentamiento empleando las parrillas donde están soportados)



Fig. 11. Constituyentes de cada uno de los RALLFA (Rincón-Acelas, 2006)

## 3.3. Parámetros de seguimiento

El seguimiento de los sistemas anaerobios fue agrupado de acuerdo con lo señalado por Aquino y colaboradores (2007):

a) Por eficiencia: Busca establecer el comportamiento de la unidad y su desempeño frente a las especificaciones de diseño. Para ello se midieron parámetros tales como sólidos suspendidos totales (SST), demanda química de oxígeno (DQO) y demanda bioquímica de oxígeno (DBO)

**b) Por estabilidad:** Tiene como objetivo minimizar la prevalencia de la biodegradación acidogénica sobre la metanogénica que puede ocasionar la acidificación del sistema. Por lo tanto, se debe medir el pH, ácidos grasos volátiles

(AGV), alcalinidad (total, debida a bicarbonatos y a AGV) e índices de alcalinidad (Pérez y Torres, 2008)

c) Por la producción de metano: Existen métodos sofisticados con medición manométrica o cromatográfica o tan simples como el uso de mediciones volumétricas (Amaral *et al.,* 2010). En esta investigación fue empleada la cuantificación del metano por cromatografía de gases con detector de ionización de flama (CG-DIF).

Cuando se alcanzó el periodo estable de operación de los reactores, se tomaron muestras durante 25 días. Se consideró así cuando los valores de los parámetros medidos no cambiaban sus valores ±10%.

Para alcanzar la estabilización, cada 72 horas se llevó a cabo una prueba de demanda química de oxígeno (DQO) y una vez por semana se determinaron ácidos grasos volátiles (AGV), sólidos totales (ST), cloruros (Cl<sup>-</sup>) y sulfatos (SO<sub>4</sub><sup>=</sup>).

La demanda bioquímica de oxígeno (DBO) solamente fue analizada para caracterizar las vinazas de entrada y de salida mediante 4 réplicas durante el periodo estable (Tabla 8).

Parámetro	Periodo de evaluación	Método		
рН	Diario	Potenciométrico		
Sólidos	Una vez por semana	Gravimétrico		
Alcalinidad	Diario	Titulación		
DQO	Cada 72 horas	Reflujo cerrado		
DBO	Semanal*	Incubación durante 5 días		
AGV	Cada 72 horas	Titulación		
SO₄ <sup>=</sup>	Una vez por semana	Turbidimétrico		
% de metano y CO <sub>2</sub>	25 días	Cromatografía de gases con		
mediante CG-DIF		detector de ionización de flama		
*Al alcanzar la estabilidad				

 Tabla 8. Seguimiento de los RALLFA operando a 45, 55 y 65°C

### 3.4. Metodología y técnicas analíticas

En la Tabla 9, se presentan las técnicas analíticas empleadas para la evaluación de los parámetros de seguimiento, control y operacionales que fueron analizadas durante el periodo de experimentación.

Tabla. 9. Técnicas analíticas					
Parámetro	Normativa o método normalizado	Método			
рН	NMX-AA-008-SCFI-2011 (DOF, 2011)	Potenciométrico (Anexo 1)			
Sólidos	NMX-AA-034-SCFI-2001 (DOF, 2001a)	Gravimétrico (Anexo 2)			
Alcalinidad	NMX-AA-036-SCFI-1980 (DOF, 2001b)	Titulación (Anexo 3)			
DQO	NMX-AA-030-SCFI-2012 (DOF, 2012)	Reflujo cerrado (Anexo 4)			
DBO	NMX-AA-028-SCFI-2001 (DOF, 2001c)	Incubación durante 5 días			
		(Anexo 5)			
AGV	Método 5560 C (APHA, 1985)	Titulación (Anexo 6)			
CI	Método 4500 B (APHA,1985)	Argentométrico (Anexo 7)			
SO₄ <sup>■</sup>	4500-SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (APHA-AWWA-WPCF, 1985)	Turbidimétrico (Anexo 8)			
% de metano y	PROY-NMX-AA-105-SCFI-2014 (DOF,	Cromatografía de gases			
CO <sub>2</sub> mediante	2014)	con detectores de			
CG-DIF		ionización de flama			

# 3.5. Caracterización de muestras de biogás para determinar el porcentaje de metano por CG-DIF

#### 3.5.1. Recolección, preservación y almacenamiento de muestras

Este procedimiento se realizó durante 25 días que correspondía a un periodo estable de los RALLFA. Es importante mencionar que los reactores llevan operando más de tres años interrumpidamente. Para esta investigación se tomó un lapso de 1 mes (25 días) cuando las condiciones eran estables. Se inicia con la succión del biogás contenido en cada uno de los reactores que operan a 45, 55 y 65°C, mediante una jeringa de plástico PLASTIPAK de 5 mL. El volumen del biogás fue inyectado a un tubo Hungate de 15 mL que contenía 15 mL de una solución saturada de cloruro de sodio (NaCl) con ácido clorhídrico (HCl) de 10:1 además de indicador de rojo de metilo (Fig. 12). Al mismo tiempo, fue colocada una aguja para liberar el volumen que ocupó el biogás. Se debe tener extrema precaución durante el muestreo evitando contaminar la muestra con aire ambiente que diluya la concentración.

Control de calidad. El control de calidad consistió en los siguientes pasos:

- a) Identificación de la muestra
- b) Fecha de análisis
- c) Procedimiento cronológico utilizado
- d) Cantidad de muestra utilizada



Figura 12. Tubos tipo Hungate

### 3.5.2. Determinación del porcentaje de metano

La determinación del porcentaje de metano (CH<sub>4</sub>) presente en el biogás producido por los RALLFA a las diferentes condiciones de operación, 45, 55 y 65°C, se realizó mediante un cromatógrafo de gases con detector de ionización de flama. En la Tabla 10 se presenta el equipo y material necesario para la determinación del metano.

Equipo	Especificaciones técnicas
Cromatógrafo de gases-detector de ionización de flama (CG-DIF)	Agilent Technologies 7890A GC-system
Helio grado cromatográfico	INFRA
Aire extra seco	INFRA
Hidrógeno	INFRA
Software de control y procesamiento de datos	Finnigan MassLab 1.4 MD Family GC-MS data system
Columna	Columna capilar de 5% difenil, 95% dimetil polisiloxano (15m x 0.25mm x 0.25µm de espesor) ZB-5
Jeringa Hamilton	Capacidad 5 mL Hamilton pressure lock 81065, 1710RNR SYR(22S/2"/3), REVD, Lot#449139, 8/10/11
Metano estándar	Tanque SCOTTY II UN1971 que contiene 14 L a 1655 kPa (240 psig)
Horno Felisa	Modelo F-293D Temperatura (0 -250°C)
Tubos Hungate	15 mL
Jeringas desechables	1 y 5 mL

Tabla 10. Equipo y materiales necesarios para medir CH<sub>4</sub>

#### 3.5.3. Procedimiento

Las condiciones de operación establecidas fueron las siguientes: Temperatura del inyector ( $T_{INY}$ ) 150°C, temperatura del detector ( $T_{DET}$ ) 190°C y temperatura del horno ( $T_H$ ) 170°C. El gas portador utilizado fue He a un flujo de 1.5 mL min<sup>-1</sup>, el gas de combustión H<sub>2</sub> entró con un flujo de 30 mL min<sup>-1</sup> y al combinarse con el aire cuyo flujo fue de 300 mL min<sup>-1</sup> se generó la flama. El volumen de la muestra inyectado fue de 1 microlitro. El diagrama de flujo para la determinación de metano por cromatografía de gases con detector de ionización de flama se presenta en la Fig. 13.

Para realizar la cuantificación fue necesario hacer una curva de calibración (Tabla 11) realizando la inyección de cada punto por triplicado y siguiendo la descripción que se presenta a continuación.

#### Curva de calibración

Dentro de los tubos Hungate de 15 mL (Fig.12), fueron inyectados 5 mL del gas estándar de metano contenido en un tanque SCOTTY II UN1971 de 14 L a 1655 kPa (240 psig) marca Alltech. Posteriormente, fue tomada una muestra con una jeringa Hamilton tipo *pressure lock* 1005SL de 5 mL (especificaciones presentadas en la Tabla 10). El número de µmoles mL<sup>-1</sup> en la muestra se determinó directamente de la curva de calibración (Ec. 2), los resultados son reportados en µmoles m L<sup>-1</sup>.

$$y = mx + b \tag{Ec. 2}$$

Vol. CH₄ (mL) Inyectado	Vol. promedio mL Tubos Hungate de 15 mL	N° de moles Inyectados	Concentración µmoles mL <sup>-1</sup> fase gaseosa				
1	15 mL	4.08x10⁻⁵	0.77				
2	15 mL	8.16x10⁻⁵	1.54				
3	15 mL	1.22x10 <sup>-4</sup>	2.37				
4	15 mL	1.63x10 <sup>-4</sup>	3.08				
5	15 mL	2.04x10 <sup>-4</sup>	3.85				

#### Tabla 11. Curva de calibración para %CH<sub>4</sub>





#### Figura 13. Diagrama para la cuantificación del % de metano por CG-DIF

#### 3.6. Producción de metano teórico

El metano teórico producido se evaluó a partir de los gramos de la DQO removida en cada uno de los reactores anaerobios operando a 45, 55 y 65°C y fue calculado mediante la ecuación (1) del inciso 2.5 del capítulo anterior.

#### 3.7. Análisis estadísticos de los datos

Con objeto de evaluar las diferencias entre los datos obtenidos para los tres reactores se empleó el programa Statgraphics Centurion XVI (Statgraphics, 2014) para verificar teóricamente cuál de ellos producía el mayor volumen de metano y con la mejor calidad en términos de porcentaje de metano.

#### 3.8. Manejo de residuos

Es la responsabilidad de los Laboratorios 301, 302 y 303 cumplir con el Reglamento de Higiene y Seguridad de la Facultad de Química de la UNAM referentes al manejo de residuos, particularmente las reglas de identificación, almacenamiento y disposición de residuos peligrosos. En el Anexo 14 se presenta el procedimiento adoptado.

## **CAPÍTULO IV**

## 4. Resultados y discusión

#### 4.1. Características de la vinaza cruda

La caracterización de las aguas residuales que se traten en cualquier proceso de tipo biológico es el punto de partida para conocer el tipo de tratamiento, las clases de inhibidores que puedan contener y las proporciones en las que están presentes. Los resultados de la caracterización de la vinaza se presentan en la Tabla 12 y corroboran lo planteado en la literatura acerca de su riqueza en sustancias solubles de naturaleza orgánica y mineral, así como sus propiedades ácidas. Los valores medidos de los SV, ST y la DQO se encuentran dentro del intervalo reportado por otros autores (Bautista-Zúñiga y Durán-de-Bazúa, 1998). La temperatura de alimentación a los RALLFA no refleja la realidad ya que son transportadas desde el ingenio azucarero-alcoholero cooperante manteniéndose a una temperatura ambiente y para reducir su descomposición se guardan en refrigeración en un cuarto frío a  $\geq$ 6°C.

Parámetros	Unidades	Promedio para vinazas cruda	Promedio para vinazas diluidas (Alimentación*)
рН		4.3±0.20	4.5±0.05
DQO	mg L⁻¹	63,165±7823	31795±3911
DBO	mg L⁻¹	50,240±17,584	700±182
ST	mg L⁻¹	151,708±34,648	69,850±17,549
SV	mg L⁻¹	87,266±2,467	43,675±11,222
	Constituyentes		
Cloruros	Cloruros g L <sup>-1</sup>		n.d
Sulfatos	mg L⁻¹	23.57±7.8	n.d
Temperatura	°C	Refrigeración (≥6)	17±0.68

Tabla 12. Caracterización de la vinaza cruda y diluida

\*Alimentación: 45:45:10 (vinaza cruda:agua de la llave:sulfato ferroso); n.d.: no determinadas

Las vinazas crudas, según la caracterización realizada, son un residuo líquido agresivo por los elevados valores de materia orgánica que tienen, medida como demanda química de oxígeno (DQO). En promedio, el valor de este parámetro fue de  $63,165\pm7823$  mg L<sup>-1</sup> (Fig. 14) y, en cuanto a su pH (Fig. 15), presentó valores de  $4.3\pm0.20$ , tan ácidos como lo muestran los datos publicados por Zúñiga-Cerón y Gandini-Ayerbe (2012) en un intervalo de 4.2 a 4.6, y para una DQO que se encontraba entre 45,000 a 100,000 mg L<sup>-1</sup>.



Figura 14. Demanda química de oxígeno, DQO, medida en la vinaza cruda durante 25 días



Figura 15. Valores de pH medidos en la vinaza cruda durante 25 días

Con respecto a la demanda bioquímica de oxígeno (DBO), la cual es un indicador que mide la tasa de consumo del oxígeno disuelto por los microorganismos en el agua (Detor-Méndez y Hernández-Segoviano, 2012), el valor obtenido para esta prueba fue de  $50,240\pm17,584$  mg L<sup>-1</sup> resultado del promedio de 4 pruebas realizadas dentro de los 25 días del periodo estable del sistema (Tabla 13) con un factor de dilución de 1/299 ml . Este valor se encuentra dentro de los intervalos reportados por Detor-:Méndez y Hernández-Segoviano (2012), el cual era de  $61,440\pm4,07$ .

 Tabla 13. Valores de la demanda bioquímica de oxígeno, DBO, en vinaza cruda para

 4 pruebas en 25 días

Pruebas	DBO Vinaza mg L <sup>-1</sup>				
1	14,000				
2	65,600				
3	65,600				
4	55,760				
Promedio	50,240±17,584				

Analizando los valores obtenidos de sólidos totales (ST) y sólidos volátiles (SV) de  $151,708\pm34,648$  y  $87,266\pm2,467$  mg L<sup>-1</sup>, respectivamente (Tabla 14), estos son característicos para el tipo de vinaza con la cual se trabajó y que concuerda con lo reportado por Bautista-Zúñiga y Durán-de-Bazúa (1998), cuyos valores fueron de 116,179 ST mg L<sup>-1</sup> y 82,222 SV mg L<sup>-1</sup>.

Pruebas	ST mg L⁻¹	SV mg L <sup>-1</sup>
1	101,133	53,433
2	166,633	90,833
3	179,166	117,966
4	159,900	86,833
Promedio	151,708±33,375	87,266±26,179

Tabla.14. Valores de ST y SV en la vinaza cruda para 4 pruebas en 25 días

También se puede observar que el contenido de constituyentes inorgánicos en la vinaza, como son los Cl<sup>-</sup> y SO<sub>4</sub> <sup>=</sup>, tienen valores de  $2.15\pm0.15$  g L<sup>-1</sup> y  $23.57\pm7.7$  mg

L<sup>-1</sup> respectivamente, los cuales se encuentran dentro del intervalo reportado por Rincón Acelas (2006).

#### 4.2. Alimentación

Se consideró importante para esta fase de la investigación diluir las vinazas crudas con agua de la llave hasta casi la mitad de su composición ya que en una investigación anterior, la entrada de vinazas sin diluir hacía a los reactores muy inestables (Castro-González, 2004). Si esto resulta positivo se planteará la recirculación de una parte de las vinazas a los biorreactores para su dilución a una tasa que resulte conveniente, lo cual será la temática de una investigación subsecuente. La caracterización de las vinazas diluidas que entraron en esta fase de la investigación a los biorreactores se muestra en la misma Tabla 12. La temperatura se elevó a la de operación de cada reactor y el tiempo de residencia hidráulica dentro de ellos fue de 7.2 días.

#### 4.3. Análisis respecto a los efluentes de los reactores

A continuación se tienen los resultados del seguimiento dado a los reactores para observar su comportamiento.

#### 4.3.1. Valores de pH

Para el tratamiento anaerobio en especial el tratamiento de alto contenido de sólidos, el pH se ha considerado como uno de los factores importantes que afectan a la eficiencia de cualquier reactor anaerobio o digestor (Bitton, 1994; van Haandel y Lettinga, 1994). Se observó que el pH de los efluentes (Tabla 15) se mantuvo en un intervalo de 7.3±0.35 a 7.5±0.27, siendo el más alto el del reactor que operó a la temperatura de 45°C. Esto es favorable debido a que el valor de pH y la estabilidad del mismo, en un reactor anaerobio, son extremadamente importantes, porque la metanogénesis sólo se lleva a cabo a una velocidad o

rapidez alta cuando el pH se mantiene entre 6.5 y 7.5 que es el intervalo óptimo para los microorganismos responsables de la formación del metano.

Si el valor de pH se encuentra por debajo de pH =6.5, entonces la producción de ácidos orgánicos favorece a la aparición de microorganismos hidrolíticos y posiblemente la interrupción de la metanogénesis (Varnero-Moreno, 2011). Por ello, para cualquier tratamiento anaerobio debe elevarse el pH de las vinazas crudas o diluidas que se alimentan, como fue el caso de esta investigación en el que se contaba con un pH de la vinaza cruda por debajo de 6. Debido a la presencia de los organismos metanogénicos es posible descomponer la materia orgánica disuelta para la formación de dióxido de carbono ( $CO_2$ ), lo que permite la estabilidad de pH. Los diferentes grupos de microorganismos que se encuentran en el proceso anaerobio como son los metanogénicos y acetogénicos presentan niveles óptimos para la degradación de materia orgánica a valores de pH de 7.

Temperaturas de operación RALLFA	Valor de pH		
45°C	7.5±0.27		
55°C	7.4±0.36		
65°C	7.3±0.35		

Tabla 15. Valor promedio del pH durante 25 días a las diferentes temperaturas de operación de los RALLFA en los efluentes

El la Figura 16 se observa el comportamiento de pH en los efluentes de cada uno de los reactores determinado durante 25 días al legar al lapso considerado como el periodo estable que presentaron los RALLFA a sus diferentes temperaturas de operación. El pH tuvo pequeñas fluctuaciones alcanzando valores de 7.5  $\pm$ 0.27 operando a 45°C como máximo y mínimo 7.4  $\pm$ 0.36 operando a 65°C.

El análisis estadístico de los resultados obtenidos de pH para los efluentes tratados se presenta en la Figura 17 y el resumen estadístico en las Tablas 16 y 17, con lo cual se puede comprobar que no existe diferencia significativa entre ellos presentando un valor-P de 0.3021 superior a 0.05 en un intervalo de

confianza de 95%, en el valor de pH cuando los reactores anaerobios se encuentran operando a 45, 55 y 65°C; es decir, que cada uno de ellos tienen un efecto de alcalinidad semejante.



Figura 16. Comportamiento del pH de los efluentes durante el periodo estable de los RALLFA (25 días)



Figura 17. Gráfica de medias del pH versus temperatura de operación de los RALLFA 45, 55 y 65°C

Tabla 16. Resumen estadístico para pH en los efluentes						
Parámetro	Casos	Promedio	Mediana	Des. Estándar	CV	Error Estándar
pH₄₅°c	25	7.527	7.516	0.262	3.48%	0.052
pH₅₅℃	25	7.427	7.446	0.366	4.93%	0.073
pH <sub>65°C</sub>	25	7.386	7.292	0.348	4.71%	0.069

Parámetro	Casos	Media	Grupos homogéneos
pH₄₅°c	25	7.527	X
pH₅₅°c	25	7.427	X
pH <sub>65℃</sub>	25	7.386	X

 Tabla 17. Prueba múltiple de rangos 95% (método Duncan para pH)

#### 4.3.2. Temperatura

La temperatura es un factor primordial para el desarrollo de los microorganismos en los reactores y por eso es fundamental tomar en cuenta este parámetro. La temperatura fue registrada diariamente con ayuda de los termómetros que están insertados en cada uno de los RALLFA. En la Tabla 18, se puede observar que la temperatura para cada reactor se mantuvo cerca de la temperatura propuesta para cada reactor variando entre 1.6 y 2.8°C, a pesar de que la vinaza diluida alimentada (influente) estaba a una temperatura de 17±0.68°C. Los datos experimentales se encuentran en el Anexo 9.

Tabla 18. Temperatura en cada uno de los RALLFA				
Temperatura Temperatura				
de operación establecida	registrada (°C)			
45°C	44.5 ±1.6			
55°C	52.6 ±2.8			
65°C	62.6 ±2.6			

En la Figura 18 se graficaron los valores registrados de las temperaturas en los

diferentes reactores, los cuales tienen una tendencia favorable a sus respectivas temperaturas de 45, 55 y 65°C. Se puede apreciar que el reactor que opera a 45°C permaneció por más tiempo en su temperatura de operación.

Esto se confirma con el análisis estadístico presentado en la Figura 19 en donde el valor-P es igual 0 lo que significa que existe diferencia significativa (Tablas 19 y 20).



Figura 18. Comportamiento de la temperatura durante el periodo estable de los RALLFA (25 días)



Figura 19. Gráfica de medias versus temperatura de operación de los RALLFA (45, 55 y 65°C)

Tabla 19. Resumen estadístico para temperatura en los RALLFA						
Parámetro	Casos	Promedio	Mediana	Des. Estándar	CV	Error Estándar
45°C	25	44.56	45	1.685	3.78%	0.33
55°C	25	52.60	53	2.872	5.46%	0.57
65°C	25	62.64	62	2.596	4.14%	0.51

 Tabla 20. Prueba múltiple de rangos 95% (método Duncan para la temperatura)

Parámetro	Casos	Media	Grupos homogéneos
45°C	25	44.56	X
55°C	25	52.6	Х
65°C	25	62.64	Х

#### 4.3.3. Sólidos totales y sólidos volátiles

Las vinazas están compuestas de agua y una fracción sólida llamada sólidos totales (ST). El porcentaje de los sólidos totales contenidos en la vinaza de alimentación que fue suministrada a cada reactor anaerobio es un factor importante a considerar para asegurar que el proceso se lleve a cabo de manera satisfactoria. La movilidad de los lodos que sirven de soporte a las arqueas metanogénicas dentro del reactor se ve firmemente limitada a medida que aumenta el contenido de sólidos y, por lo tanto, la producción del biogás puede verse afectada de manera directa (Varnero-Moreno, 2011).

En este caso, la presencia de sólidos totales en lo reactores se encontró en un intervalo de  $41,867\pm9,210$  a  $44,225\pm9,729$  mg L<sup>-1</sup> y de los SV fue de  $19,225\pm5,767$  a  $19,858\pm4,964$  mg L<sup>-1</sup> como se muestra en la Tabla 21 y las Figuras 20 y 21 donde se grafican los valores obtenidos de los sólidos totales (ST), así como de los sólidos volátiles (SV), para cada uno de los efluentes de los reactores que operan a 45,55 y  $65^{\circ}$ C.



Figura 20. Comportamiento de los sólidos totales, ST, de la alimentación y los efluentes durante el periodo estable (25 días) en los RALLFA

	ST mg L <sup>-1</sup>	SV mg L <sup>-1</sup>
Alimentación	69,850±17,462	43,675±10,918
45°C	41,867±9,210	19,858±4,964
55°C	44,225±9,729	19,591±5,877
65°C	42,600±9,372	19,225±5,767

Tabla 21. Sólidos totales y volátiles, ST y SV, en los RALLFA



Figura 21. Comportamiento de los sólidos volátiles, SV, de la alimentación y los efluentes durante el periodo estable (25 días) de los RALLFA

La composición del efluente procedente del reactor, muestra la disminución en las concentraciones de sólidos. Lo que se observa en las Figuras 20 y 21 es el comportamiento de los ST y SV en los efluentes, de tal forma que la alimentación en los ST contiene 69,850±17,549 reduciéndose a 41,867±9,210, 44,225±9,729 y 42,600±9,372 a una temperatura de 45, 65 y 55°C y que corresponde a una disminución del 41, 37 y 40%, respectivamente, lo que indica que los reactores están trabajando de manera adecuada, reduciendo la concentración de ST y SV, siendo el más eficiente el reactor a 45°C, aunque como se ve abajo hay diferencia significativa entre ellos.

Haciendo una prueba estadística (Tablas 22 a 25) se confirma que no existe una diferencia significativa en cuanto a los valores obtenidos de sólidos totales y volátiles para los tres reactores, ya que presentan un valor-P de 0.9394 y 0.9874 respectivamente que es superior a 0.05 (Figuras 22 y 23).



Figura 22. Gráfica de medias de sólidos totales, ST, *versus* temperatura de operación de los RALLFA (45, 55 y 65°C)

Tabla 22. Resumen estadístico para sólidos totales en los efluentes

Parámetro	Casos	Promedio	Mediana	Desviación estándar	CV	Error estándar
ST 45°C	4	41867	46450	9335	22.29%	4667
ST 55°C	4	44225	48866	10017	22.65%	5008
ST 65°C	4	42600	47049	9499	22.29%	4749

Tabla 23. Prueba múltiple de rangos 95% (método Duncan para ST)

Parámetro	Casos	Media	Grupos homogéneos
ST 45°C	4	41867	X
ST 55°C	4	44225	X
ST 65°C	4	42600	X



Figura 23. Gráfica de medias de sólidos volátiles, SV, *versus* temperatura de operación de los RALLFA (45, 55 y 65°C)

Table	Tabla 24. Resumen estadístico para sondos volatiles en los endentes								
Parámetro	Casos	Promedio	Mediana	Desviación estándar	CV	Error estándar			
SV 45°C	4	19858	21783	4986	25.11%	2493			
SV 55°C	4	19591	21766	6023	30.74%	3011			
SV 65°C	4	19225	20600	5895	30.66%	2947			

Tabla 24, Resumen	estadístico	nara s	sobilòs	volátiles	en los	s efluente	S
	estauistico	para	3011u03	volatiles	CILIO	s enuente	3

Tabla 25. Prueba múltiple de rangos 95% (método de Duncan para SV)

Parámetro	Casos	Media	Grupos homogéneos
SV 45°C	4	19858	Х
SV 55°C	4	19591	X
SV 65°C	4	19225	Х

#### 4.3.4. Factor de alcalinidad (α)

En los procesos anaerobios el factor que afecta el pH es la llamada alcalinidad "carbonática" y el factor alfa. Como se puede observar en la Tabla 26, el factor de alcalinidad se mantiene en un intervalo de 0.34±0.09 a 0.44±0.06, lo cual es conveniente para esta investigación ya que el valor ideal para este factor se encuentra entre 0.3 a 0.5 para que se favorezca la actividad metanogénica (Rincón-Acelas, 2006). En la Fig. 24 se puede observar que el factor de alcalinidad más alto se encuentra entre 0.6 y 0.62 para los tres reactores operados a 45, 55 y 65 °C, lo cual no afectó significativamente en la eficiencia de los reactores ya que se estabilizaron. Realizando el análisis estadístico (Figura 25) se comprueba que sí existió diferencia significativa entre ellos ya que el valor-P es igual a 0.0002, presentando un valor por debajo de 0.05 (Tabla 27). Por otro lado, los tres sistemas están dentro de los intervalos ideales del factor de alcalinidad para este tipo de reactores (Tabla 28).

 RALLFA
 (α)

 Temperatura de operación
 0.34±0.09

 45°C
 0.34±0.1

 65°C
 0.41±0.1

Tabla 26. Valores del factor de alcalinidad ( $\alpha$ ) en los RALLFA



Figura 24. Comportamiento del factor de alcalinidad ( $\alpha$ ) de los efluentes durante el periodo estable de los RALLFA (25 días)



Figura 25. Gráfica de medias del factor de alcalinidad (α) versus temperatura de operación de los RALLFA (45, 55 y 65°C)

Parámetro	Casos	Promedio	Mediana	Desviación estándar	CV	Error estándar
α <sub>45°C</sub>	25	0.34	0.33	0.09	26.91%	0.018
α <sub>55°C</sub>	25	0.41	0.42	0.09	24.04%	0.019
α <sub>65°C</sub>	25	0.44	0.42	0.06	14.32%	0.012

Parámetro	Casos	Media	Grupos homogéneos
α <sub>45°C</sub>	25	0.34	X
α <sub>55°C</sub>	25	0.41	X
α <sub>65°C</sub>	25	0.44	X

Tabla 28. Prueba múltiple de rangos 95% (método de Duncan para el factor alfa, α)

## 4.3.5. Demanda química de oxígeno (DQO)

Se entiende por demanda química de oxígeno (DQO), la cantidad de materia orgánica e inorgánica en un cuerpo de agua susceptible de ser oxidada por un oxidante fuerte usando la NMX-AA-030-SCFI-2001 (DOF, 2012). Como se muestra en la Tabla 29, los efluentes presentan menos carga orgánica que la vinaza alimentada, consiguiendo porcientos de remoción de 39, 40 y 36%, con respecto a las diferentes temperaturas de operación de los RALLFA, indicando que el proceso dentro de los reactores se lleva de manera estable y, a la vez, favoreciendo la producción de biogás rico en metano por parte de los consorcios anaerobios encargados de los producción de gases en este caso las arqueas metanogénicas y otros consorcios.

En la Figura 26 se puede hacer una comparación en cuanto a la disminución del contenido de materia orgánica, ya que la vinaza de alimentación que ingresa con un alto contenido, disminuyendo en los efluentes. Realizando el análisis estadístico (Figura 27) el efluente con menor contenido de materia orgánica a la salida es el que opera a una temperatura de 55°C con un resultado de 19,072±6010. Sin embargo, no existe una diferencia significativa con respecto a los otros dos sistemas, 45 y 65°C, ya que su valor-P fue de 0.7849 el cual es mayor a 0.05 en un intervalo de confianza de 95% (Tablas 30 y 31).

	Concentración DQO mg L <sup>-1</sup>
Alimentación	31,795±3911
Efluente del RALLFA	
<b>45</b> °C	19,282 ±6107
<b>55</b> °C	19,072 ± 6010
65°C	20,197 ± 6082

Tabla 29. Demanda química de oxígeno, DQO, de la vinaza de alimentación y los efluentes de cada RALLFA



Figura 26. Comportamiento de la demanda química de oxígeno, DQO, de la alimentación y los efluentes durante el periodo estable (25 días) en los RALLFA



Figura 27. Gráfica de medias de la demanda química de oxígeno, DQO, *versus t*emperatura de operación de los RALLFA (45, 55 y 65°C)

Tabla 30. Resumen estadístico para la demanda química de oxígeno, DQO, en los
efluentes

Parámetro	Casos	Promedio	Mediana	Desviación estándar	CV	Error estándar
DQO <sub>45°C</sub>	25	19282	17212	6107	31.67%	1221
DQO <sub>55°C</sub>	25	19072	18087	6010	31.51%	1202
DQO <sub>65°C</sub>	25	20197	18337	6082	30.76%	1216

Parámetro	Casos	Media	Grupos homogéneos
DQO <sub>45°C</sub>	25	19282	X
DQO <sub>55°C</sub>	25	19072	X
DQO <sub>65°C</sub>	25	20197	X

Tabla 31. Prueba múltiple de rangos 95% (método de Duncan para la DQO)

## 4.3.6. Ácidos grasos volátiles (AGV)

El proceso de digestión en la fase acidogénica involucra la producción de grandes cantidades de ácidos grasos volátiles (AGV) como los ácidos acético, propiónico y butírico en el reactor (Rincón-Acelas, 2006). Por ello es que se tiene una formación de acetatos e, indirectamente, una generación de biogás. En un sistema anaerobio óptimo, la concentración de AGV en el efluente es baja y se encuentra en un intervalo de 50 a 250 mg HAc/L (Varnero-Moreno, 2011).

En la Tabla 32 y la Figura 28 se presentan los valores obtenidos para los ácidos grasos volátiles en los tres reactores RALLFA, que se encontraron en un orden de magnitud de  $18.98\pm8$  a  $29.17\pm9$  meq bicarbonato L<sup>-1</sup> ( $32.9\pm9$  a  $49.8\pm11$  mg HAc L<sup>-1</sup>) lo cual indica que la producción de ácidos grasos volátiles dentro del reactor está favoreciendo la producción de biogás. El análisis estadístico (Figura 29), comprueba que existe una diferencia significativa ya que el valor-P es igual a 0.0002 el cual se encuentra por debajo de 0.05 en un intervalo de confianza de 95% (Tablas 33 y 34).

Los reactores están generando una cantidad de ácido acético que es transformado a metano, lo que favorece que aumente el porcentaje de metano en el biogás. Si llegara a haber un exceso de estos ácidos grasos volátiles en el sistema pudiera afectar el pH y el sistema se podría desestabilizar.

RALLFA	meq bicarbonato L <sup>-1</sup>
45°C	18.98±8
55°C	27.93±9
65°C	29.17±9

Tabla 32. Ácidos grasos volátiles, AGV, para el efluente de los RALLFA (45, 55 y



Figura 28. Comportamiento de la formación de ácidos grasos volátiles, AGV, en los efluentes durante el periodo estable (25 días) en los RALLFA



Figura 29. Gráfica de medias para ácidos grasos volátiles, AGV, *versus* temperatura de operación de los RALLFA (45, 55 y 65°C)

Parámetro	Casos	Promedio	Mediana	Desviación estándar	CV	Error estándar
AVG <sub>45°C</sub>	25	18.98	16.2	8.60	45.36%	1.72
AVG <sub>55°C</sub>	25	27.93	27.2	9.08	32.53%	1.81
AVG <sub>65°C</sub>	25	29.17	28.8	9.22	31.62%	1.84

#### Tabla 34. Prueba múltiple de rangos 95% (método Duncan para los AGV)

Parámetro	Casos	Media	Grupos homogéneos
AVG <sub>45°C</sub>	25	18.98	X
AVG <sub>55°C</sub>	25	27.93	X
AVG <sub>65°C</sub>	25	29.17	X

#### 4.3.7. Porcentaje de metano medido por CG-DIF en el biogás producido

Para conocer el porcentaje de metano generado por cada reactor, se tomaron muestras que fueron evaluadas en un cromatógrafo de gases con un detector de ionización de flama. Para ello fue necesario realizar una curva de calibración (Figura 30). Con ella se evaluaron los datos obtenidos por CG-DIF de 41 muestras correspondientes a los tres reactores. Los resultados se presentan en la Tabla 35 (Anexos 10 a 13).



Figura. 30. Curva de calibración del % CH<sub>4</sub> versus altura del pico bajo la curva

<b>ЈЈ.</b> Г	orcentaje de meta	no en el biogas de los NALLI	~ ŀ
	RALLFA	%CH4	
	45°C	55.05±0.5	
	55°C	49.19±0.6	
	65°C	46.56±0.6	

Tabla 35. Porcentaje de metano en el biogás de los RALLFA por CG-DIF

En la Tabla 35, para cada uno de los RALLFA que operaban a 45, 55 y 65°C, se tuvieron porcentajes de metano de  $55.05\pm0.5$ ,  $49.19\pm0.6$  y  $46.56\pm0.6$  respectivamente (Figura 31). Como se observó, el sistema que trabajaba a  $45^{\circ}$ C presentaba un porcentaje de CH<sub>4</sub> ligeramente mayor que los reactores a  $55^{\circ}$ C y a  $65^{\circ}$ C, aunque no hubo diferencia significativa (Figura 32) ya que el valor-P es igual

a 0.7632, el cual es mayor a 0.05 de un intervalo de confianza de 95% (Tablas 36 y 37).



Figura 31. Comportamiento del porcentaje de metano en el periodo estable (25 días) en los RALLFA a 45, 55 y 65°C



Figura 32. Gráfica de medias de %CH<sub>4</sub> versus temperatura de operación de los RALLFA (45, 55 y 65°C)

Tabla 36. Resumen estadístico	para los %CH₄ medidos	por CG-DIF en el biogás
-------------------------------	-----------------------	-------------------------

Parámetro	Casos	Promedio	Mediana	Desviación estándar	CV	Error estándar
%CH <sub>4 (45°C)</sub>	25	55.05	55.22	31.02	56.35%	9.35
%CH <sub>4 (55°C)</sub>	25	49.19	44.46	29.38	59.76%	7.59
%CH <sub>4 (65°C)</sub>	25	46.56	50.23	27.74	59.57%	7.16

Se tienen desviaciones estándar muy grandes lo que indica que el método experimental para medir el metano tiene un error elevado. En la siguiente fase de la investigación se buscará mejorar esto.

		DIF)	
Parámetro	Casos	Media	Grupos homogéneos
%CH <sub>4 (45°C)</sub>	11	55.05	X
%CH <sub>4 (55°C)</sub>	15	49.19	X
%CH <sub>4 (65°C)</sub>	15	46.56	X

Tabla 37. Prueba múltiple de rangos 95% (método de Duncan para %CH₄ por CG-

### 4.3.8. Producción de metano teórico

El metano teórico producido fue calculado mediante la ecuación (1) del inciso 2.6 del capítulo 2, a partir de los gramos de DQO removida (Tabla 38), en cada uno de los reactores anaerobios operando a 45, 55 y 65°C. Con este valor se calcularon los gramos removidos de DQO en cada una de las temperaturas de operación (Tabla 38 y Fig. 33).

Tabla 38. Porciento de remoción	y gramos removido	os de materia orgánica	i medida
como DQO	por los RALLFA en	n estudio	
	0/ 5		

RALLFA	% Remoción	g DQO removidos
45°C	40±11	12.5±3.2
55°C	40±13	12.7±3.8
65°C	37±14	11.6±4.2

El porcentaje de remoción de la carga orgánica que fue ligeramente mayor entre los tres reactores se presentó en el reactor que opera a 55°C con un valor de 40±13%. Evaluando esos porcentajes de remoción (Figuras 34 y 35) con un análisis estadístico se demuestra que el reactor de 65°C a pesar de presentar una remoción un poco más baja comparada con los otros dos reactores no se tiene diferencia significativa ya que el valor-P es de 0.5560 (Tablas 39 y 40).

Parámetro	Casos	Promedio	Mediana	Desviación estándar	CV	Error estándar
%R <sub>(45°C)</sub>	25	40.34	42.59	11.7	29.1%	2.35
%R <sub>(55°C)</sub>	25	40.81	37.47	13.6	33.3%	2.72
%R <sub>(65°C)</sub>	25	37.06	38.4	14.32	38.5%	2.86

Tabla 39. Resumen estadístico para el % de remoción de la DQO

#### Tabla 40. Prueba múltiple de rangos 95% (método Duncan para el %R)

Parámetro	Casos	Media	Grupos homogéneos
% R ₄₅∘c	25	40.34	X
% R ₅₅∘c	25	40.81	X
% R <sub>65℃</sub>	25	37.06	X



Figura 33. Comportamiento de los gramos removidos de materia orgánica de los efluentes medida como DQO durante el periodo estable (25 días) en los RALLFA



Figura 34. Comportamiento del % de remoción de materia orgánica de los efluentes medida como DQO durante el periodo estable (25 días) en los RALLFA

Esto habla de un buen desempeño dentro de los reactores y una disminución de la carga orgánica presente en la vinaza de alimentación, así como de la actividad de los consorcios microbianos en la transformación de materia orgánica a metano.



Figura 35. Gráfica de medias del % de remoción *versus* temperatura de operación de los RALLFA (45, 55 y 65°C)

Con respecto al tiempo de residencia hidráulica de los RALLFA, se calculó de la siguiente manera:

$$TRH = \frac{Volumen \ de \ operación}{Flujo \ de \ alimentación} \tag{Ec.3}$$

donde:

TRH = Tiempo de residencia hidráulica  
Volumen de operación = 2.4 L  
Flujo de alimentación = 0.333 
$$\frac{L}{día}$$

Esto indica que la alimentación tarda 7 días en completar el proceso de tratamiento y llegar a la parte superior del sistema donde se encuentra la salida.

Las producciones teóricas de metano calculadas fueron de  $6.71\pm1.7_{45^{\circ}C}$ ;  $7.04\pm2.1_{55^{\circ}C}$   $6.61\pm2.4_{65^{\circ}C}$  litros de metano o  $0.96\pm0.25_{45^{\circ}C}$ ;  $1.01\pm0.30_{55^{\circ}C}$ ;  $0.94\pm0.34_{65^{\circ}C}$  L d<sup>-1</sup> (Tabla 41 y Figura 36).

Haciendo un análisis estadístico de los resultados (Tablas 42 y 43) se encuentra que no existen diferencias significativas entre los reactores operando a cualquiera de las tres temperaturas de operación, 45, 55 y 65°C, ya que el valor-P es igual a 0.7792 (Figura 37).

Tabla 41. Froduccion de metano teorico en los RALLFA				
RALLFA	CH <sub>4</sub> L (7 días)	CH₄ L día <sup>₋1</sup>		
45°C	6.71±1.7	0.96±0.25		
55°C	7.04±2.1	1.01±0.30		
65°C	6.61±2.4	0.94±0.34		



Figura 36. Comportamiento del volumen teórico de CH₄ durante el periodo estable (25 días) en los RALLFA



Figura 37. Gráfica de medias de volumen de CH₄ teórico *versus* temperatura de operación de los RALLFA (45, 55 y 65°C)

Parámetro	Casos	Promedio	Mediana	Des. Estándar	CV	Error Estándar
CH₄ T 45	25	0.96	0.97	0.24	26%	0.04
CH₄ T 55	25	1.01	0.97	0.30	29.88%	0.06
CH₄ T 65	25	0.94	0.91	0.34	36.48%	0.06

Tabla 42. Resumen estadístico para CH₄ teórico producido a partir del %R de DQO

Tabla 43. Prueba múltiple de rangos 95% método (Duncan para CH<sub>4</sub> teórico)

Parámetro	Casos	Media	Grupos homogéneos
CH₄ T 45	25	0.96	X
CH₄ T 55	25	1.01	X
CH₄ T 65	25	0.94	X

Considerando los valores de volumen teórico de metano a condiciones estándar de temperatura y presión ( $25^{\circ}$ C y 1 atm), se observó que los volúmenes de metano son menores, según lo reportado por Castro-González (2004). Naturalmente, los experimentos realizados por Castro-González fueron hechos con vinazas sin diluir. En esos experimentos se probaron las temperaturas de 35, 45 y 55°C, por lo que se compararían los dos últimos: a 45°C en condiciones estándar producía 2.78 L d<sup>-1</sup>, y el que operaba a 55°C generaba 3.32 L d<sup>-1</sup> de metano en las mismas condiciones. Para esta investigación la carga orgánica que entra a los reactores es bastante menor (45%) y, por lo tanto, la generación de biogás se ve influenciada obteniendo cantidades menores de dicho gas (Tabla 44).

Temperatura °C	Volumen teórico CH₄ L día ⁻¹
45	0.68±0.18
55	0.69±0.21
65	0.63±0.23

Tabla 44. Producción de volumen teórico a condiciones estándar

## 4.3.9. Poder calorífico del biogás

El poder calorífico va a depender, como se mencionó en el segundo capítulo, de la cantidad de H<sub>2</sub>O en los productos gaseosos.

Esta variable recibe el nombre de Poder Calorífico Superior (PCS) cuando el  $H_2O$  está en la forma líquida (Figura 38) y se llama Poder Calorífico Inferior (PCI) cuando el  $H_2O$  en los productos está en forma de vapor (Panesso *et al.*, 2011).



Figura 38. Poder calorífico superior, PCS, en función del poder calorífico inferior, PCI, y del calor latente de vaporización de los productos (Panesso *et al.*, 2011)

Para determinar el valor del poder calorífico inferior del biogás es necesario determinar, en primer término, el poder calorífico del metano. Para el caso del biogás, hay que considerar las variables que interrelacionan la combustión del metano en la siguiente ecuación estequiométrica, suponiendo que el H<sub>2</sub>O se encuentra en forma de vapor:

$$CH_4 + a_t(O_2 + 3.7N_2) \longrightarrow 8CO_2 + 9H_2O(g) + 3.76a_t N_2 + 802952 \frac{kJ}{Kmol}$$
 (Ec. 4)

Para condiciones de presión atmosférica (1 atm) y temperatura ambiente (25°C), el poder calorífico para el metano puro a condiciones normales tiene un valor de 802925 kJ kmol<sup>-1</sup>.



Figura 39. Representación de la cantidad de energía liberada en un proceso de formación de un compuesto, a condiciones normales (Panesso et al., 2011)

El biogás está formado por varios compuestos en diferentes proporciones. Por tanto, para esta investigación se sabe que el porcentaje de metano en los reactores es de 55.05±0.5<sub>45°C</sub>, 49.19±0.6<sub>55°C</sub> y 46.56±0.6<sub>65°C</sub>. Para un gas ideal en condiciones normales, se ha establecido que ocupa un volumen aproximado de 1 mol, lo cual por facilidad de operación se expresa en unidades métricas (Panesso et al., 2011).

> $1m^3 = 1000L \cong 0.044643 kmol$  $\Rightarrow$  802952kJ / kmol = 35846.071kJ / m<sup>3</sup>

La siguiente expresión muestra la relación entre el poder calorífico del biogás y el porcentaje de metano que contiene (Tabla 45):

$$PCI_{BG} = \% CH_4 \times PCI_{Metano}$$
(Ec. 5)

Tabla 45. Poder calorifico del blogas con respecto al % de $CH_4$			
RALLFA	% CH <sub>4</sub>	Poder calorífico del biogás kJ m <sup>-3</sup>	
45°C	55.05±0.5	1,973,350.22±1,112,069	
55°C	49.19±0.6	1,763,307.98±1,046,112	
65°C	46.56±0.6	1,669,265.69±941,683	

Realizando un análisis estadístico como se muestra en la Figura 40 y las Tablas 46 y 47, no existe una diferencia significativa entre estos valores debido a su valor-
P de 0.7632, ya que está por encima del valor de 0.05 con un intervalo de confianza de 95%, lo que significa que el poder calorífico producido en los tres reactores es similar.

El error es muy elevado debido al procedimiento experimental empleado para determinar el porcentaje de metano. En la siguiente etapa se buscará la mejora de esta metodología.

Parámetro	Casos	Promedio	Mediana	Desviación estándar	CV	Error estándar
PC 45°C	25	1973350.22	1.97E6	1.11E6	56.35%	335301
PC 55°C	25	1763307.98	1.59E6	1.05E6	59.76%	272103
PC 65°C	25	1669265.69	1.80E6	9.9E5	59.58%	256795

#### Tabla 46. Resumen estadístico del poder calorífico del biogás



Figura 40. Gráfica de medias del poder calórico del biogás *versus* temperatura de operación de los RALLFA (45, 55 y 65°C)

## Tabla 47. Prueba múltiple de rangos 95% (método de Duncan para el poder calorífico del biogás)

Parámetro	Casos	Media	Grupos homogéneos
PC 45°C	25	1973350.22	X
PC 55°C	25	1763307.98	X
PC 65°C	25	1669265.69	X

## 4.4. Discusión final

En estos experimentos se pudo corroborar que es posible usar las vinazas prácticamente a la temperatura con la que salen de la torre de destilación, ya que con la dilución es suficiente para tener una temperatura de 65°C sin desperdiciar esa energía calorífica.

En una siguiente etapa se deberá medir experimentalmente la producción de biogás con objeto de corroborar si los cálculos teóricos se apegan a la realidad y mejorar la metodología experimental para evaluar el porcentaje de metano presente en el biogás.

A continuación se dan las conclusiones de esta investigación.

## CAPÍTULO V

## 5. Conclusiones y recomendaciones

De acuerdo con el objetivo general de esta investigación, que era el de medir por cromatografía de gases el contenido de metano en el biogás a nivel de laboratorio producido en tres reactores de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA) operando a tres diferentes temperaturas, 45, 55 y 65°C, dosificadas con vinazas diluidas, a continuación se presentan las conclusiones alcanzadas.

## 5.1. Conclusiones

- En general, los tres reactores anaerobios en estudio operaron de manera favorable produciendo biogás rico en metano, representando porcentajes de CH<sub>4</sub> de 55.05±0.5<sub>45°C</sub>, 49.19±0.6<sub>55°C</sub> y 46.56±0.6<sub>65°C</sub>
- Un hallazgo interesante es que, sin necesidad de adicionar sustancias que modifiquen el valor de pH, que a la entrada era 4.5±0.05, éste se mantuvo en los efluentes de los tres reactores entre 7.3 ±0.35 a 7.5 ±0.27, con una relación de alcalinidad (α) de 0.34±0.09 a 0.44±0.06, lo que plantea que los sistemas se autorregulan para tener condiciones circumneutras.
- El porcentaje de remoción de material orgánico medido como DQO estuvo entre 40±11 a 37±14, en los reactores a 45, 55 y 65 °C es todavía bajo, aunque, sí es interesante ya que una parte importante de esa materia orgánica es transformada a biogás rico en metano. El cálculo teórico dió una conversión a metano de 6.71±1.7<sub>45°C</sub>; 7.04±2.1<sub>55°C</sub>; 6.61±2.4<sub>65°C</sub> L o de 0.96±0.25<sub>45°C</sub>; 1.01±0.30<sub>55°C</sub>; 0.94±0.30<sub>65°C</sub> Ld<sup>-1</sup> o sea, de 1 L/d.
- Una reflexión de esta investigación es que mediante el análisis estadístico se puede ver que los parámetros de DQO, pH, % de metano y poder calorífico no presentan diferencias significativas con respecto a las

temperaturas de operación de los reactores, lo que indica que el sistema se puede operar a 65°C temperatura muy cercana a la descarga de la vinaza sin tener efectos inhibitorios en el reactor.

- Por lo tanto, las vinazas pueden ser tratadas por medio de un proceso anaerobio para ayudar a reducir el material carbonoso y producir biogás rico en metano que puede ser usado como combustible alterno (Bermúdez *et al.*, 2004).
- La principal utilidad del empleo de un RALLFA para el tratamiento de las aguas de proceso o efluentes con altas cargas orgánicas es que se logra la remoción de valores por arriba de 40% pudiendo llegar a 60% una vez alcanzadas condiciones de estabilidad y transformando esos compuestos carbonosos en biogás rico en metano. Para las vinazas, esto se cumple cabalmente y respalda los resultados previamente obtenidos (Castro-González, 2004).
- Una vez parcialmente tratadas, las vinazas son un recurso que podría usarse como enmienda en el suelo para aumentar su calidad agrícola, dependiendo de las propiedades del suelo, especialmente porque ya no tienen un valor de pH ácido. La aplicación de la vinaza al suelo debe realizarse en el siguiente orden de prioridad: 1) suelos ácidos, 2) suelos degradados de baja calidad agrícola (erosionados, compactados, etc.) y 3) suelos agrícolas sin problemas (Bautista-Zúñiga *et al.*, 1998, 2000a,b).
- El empleo de reactores anaerobios de lecho de lodos de flujo ascendente, RALLFA (UASB reactors, en inglés) para el tratamiento de estos residuos se justifica por los grandes volúmenes de aguas residuales generadas, por los contenidos de materia orgánica superiores a los 1000 mg DQO/ L y la necesidad de obtener mayores valores de remoción para reducir su efecto en la contaminación del ambiente.

El empleo de estos reactores posibilita eficiencias de obtención de biogás con valores de metano en su composición por encima del 40%, lo cual habla a favor de la calidad del biogás obtenido y de su empleo en usos más específicos ya sea como combustible para cocción de alimentos o para la producción de energía eléctrica para alumbrado público.

## 5.2. Recomendaciones

- La primera recomendación para esta investigación es implementar un método de lavado de gases en el cual se remueva H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> a la salida del reactor con respecto al biogás obtenido.
- 2. Mejorar el método de medición de metano en muestras de biogás empleando la cromatografía de gases con detector de ionización de flama.
- El volumen generado del biogás se podría cuantificar mediante un método mecánico lo cual ayudaría a una evaluación más real y confiable que el método por desplazamiento de agua por lo que debe instrumentarse este sistema de medición.

#### BIBLIOGRAFÍA

- Aguilar, J. (2008). Vinazas: alternativa para mejorar suelos agrícolas. En 2ª Semana Internacional de la Citricultura, 24 al 28 de noviembre 2008. Tlapacoyan, Veracruz, México
- Amaral, M., Ferreira, C., Lange, L., Aquilino, S. (2010). Actividad metanogénica específica: una herramienta de control y optimización de sistemas de tratamiento anaerobio de aguas residuales. Rev. Ingeniería de los Recursos Naturales y del Ambiente. 9(1):80-86.
- Angelidaki, I., Ahring, B.K, (1997). Modelling anaerobic codigestion of manure with olive oil mill effluent. Water Science and Technology. 36(6-7):263-269.
- APHA-AWWA-WPCF. (1985). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 16a. edición. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation. Washington, D.C. EEUU.
- Aquino, S. F., Chernicharo, C. A. L., Foresti, E., Florêncio-dos-Santos, M. L., Monteggia, L. O. (2007). Methodologies for determining the specific methanogenic activity (SMA) in anaerobic sludges. Eng. Sanit. Ambient. 12(2):192-201.
- Barrera, S. (1993). Fundamentos del tratamiento anaeróbico. En: Seminario sobre tecnología de tratamiento anaerobio de residuos orgánicos. Universidad de los Andes, Bogotá-Colombia.
- Bautista-Zúñiga, F., Durán-de-Bazúa, M.C. (1998). Análisis del beneficio y riesgo potenciales de la aplicación al suelo de vinazas crudas y tratadas biológicamente. Rev. Int. Contam. Ambient. 14(1):13-19.
- Bautista-Zúñiga, F., Rivas, H., Durán-de-Bazúa, C., Palacio, G. (1998).
   Caracterización y clasificación de suelos con fines productivos en Córdoba,
   Veracruz, México. Investigaciones Geográficas Boletín, 36:21-33.
- Bautista-Zúñiga, F., Durán-de-Bazúa, M. C., Lozano, R. (2000a). Cambios químicos en el suelo por aplicación de materia orgánica soluble tipo vinazas. Rev. Int. Contaminación Ambiental 16:89-101.

- Bautista-Zúñiga, F., Durán-de-Bazúa, C., Reyna-Trujillo, T., Villers-Ruiz, L. (2000b). Agroindustrial organic residues: Handling options in canesugar processing plants. Sugar y Azúcar. 95(9):32-45.
- Bermúdez, R. C., Rodríguez, S., Martínez, M. C., Terry, A. (2004). Ventajas del empleo de reactores UASB en el tratamiento de residuos líquidos para obtención de biogás. Revista Tecnología Química. Cuba. 23(2):37-44.
- Bermúdez, R., Hoyos, J., Rodríguez, S. (2000). Evaluación de la disminución de la carga contaminante de la vinaza de destilería por tratamiento anaerobio.Revista Internacional de Contaminación Ambiental. 16(3):103-107.
- Bernal-González, M., Poblano-Flores, A., Toscano-Pérez, D., Durán-de-Bazúa, C. (2012). Ahorro de energía: Uso de reactores anaerobios termofílicos para la obtención de metano a partir de vinazas de ingenios azucareros-alcoholeros. Efecto de la temperatura en el desempeño de las biocomunidades anaerobias. Revista Tecnología Ciencia Educación (IMIQ). 27(2):80-88
- Bitton, G. (1994). Wastewater microbiology. Editorial Wiley-Liss Pub., pp. 103-124. Nueva York, EE.UU.
- Cadena, S. (2009). Uso de los microorganismos eficaces EM y la vinaza como potencializadores de microorganismos biotransformadores de residuos de cosecha y fijadores de nitrógeno en el cultivo de la caña de azúcar. Desarrollos Agroindustriales Ltda. Universidad Nacional de Colombia.
- Campos, T., Ríos, M., Luna, V., Durán de Bazúa, C. (1995). La caña de azúcar, su entorno ambiental parte I: Tratamiento de vinazas en una planta piloto en México en un reactor de biodiscos. Universidad Nacional Autónoma de México. Programa de Ingeniería Química Ambiental y Química Ambiental. Informe Técnico de Proyecto VIN-01-95. México, D.F. México.
- Castro-González, A. (2004). Efecto de la temperatura en la actividad metanogénica y sulfatorreductora de consorcios microbianos en condiciones anaerobias. Tesis de doctorado. UNAM, Facultad de Química. México, D.F. México.
- Castro-González, A., Bernal-González, M., Durán-de-Bazúa, C. (2004). Tratamiento de vinazas de plantas destiladoras de alcohol usando

consorcios microbianos anaerobios / Anaerobic microbial consortia for alcohol distilling plants vinasses treatment. Rev. Bebidas Mexicanas. 13(3):12-14, 16-20, 22-25.

- Castro-González, A., Duran-de-Bazúa, C. (2001) Adaptación de biomasa anaerobia a un nuevo sustrato en un reactor anaerobio de lecho de lodos. Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ). 16(1):49-55
- CONAGUA. (2011). Inventario Nacional de Plantas de Tratamiento de Aguas. Comisión Nacional del Agua. (En línea) Mexico, D.F, [citado 25 mayo 2014]. Disponible a través de:

http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Noticias/Inventario%20nacional% 20de%20plantas%20municipales%202009

- Conil, P. (2006). Tecnicaña. Manejo de vinazas: Metanización y compostaje, aplicaciones industriales. (En línea) Colombia, Bogota. Revista No. 17 Volumen 9 Pp. 26-30. [Citado 23 mayo 2014] Disponible a través de: http://www.tecnicana.org/pdf/2006/tec\_v10\_no17\_2006.pdf
- De-la-Cruz, S. R. (2002). Aplicaciones del análisis complejo de procesos en el estudio de alternativas de integración de un complejo agroindustrial azucarero con una planta de alcohol. Tesis de doctorado, Universidad Central de las Villas, Cuba.
- Del Nery, V. (1997).Horizontal-Flow Anaerobic Immobilized Sludge (HAIS) Reactor For Paper Industry Wastewater Treatment. In Proceedings of the 50th Industrial Waste Conference May 8, 9, 10, 1995 (p. 421). CRC Press. Boca Raton, FL. EE.UU.
- Defra. (2010). Anaerobic digestión. (En línea) [Citado 11 de mayo 2014]. Disponible a través de: http://www.biogas-infoco.uk/ind,ex.php/localgovernment.
- Del-Real, J., Prieto, F., Santos, E., Román, A., Gordillo, A. (2007). Factibilidad de un sistema de digestión "anaerobia" en el tratamiento de aguas de proceso de vinazas con microorganismos de rumiantes. Rev. Tec. Ing. Univ. Zulia. Venezuela, Maracaibo. 30(2). Disponible en http://www.scielo.org.ve/scielo.php?

- Del-Toro, A. (2001). Tratamiento de vinazas por digestión "anaeróbica" tipo "downflow". En Tercer Taller Internacional de Producción de alcoholes (TIPAL 01). Abril. Ponencia. Pp. 1-6. Matanzas, Cuba.
- De Sousa, J. T., Foresti, E. (1996). Domestic sewage treatment in an upflow anaerobic sludge blanket-sequencing batch reactor system. Water Science and Technology, 33(3), 73-84.
- Detor-Méndez, V.I., Hernández-Segoviano, E. (2012). Comportamiento de cuatro reactores anaerobios de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA) bajo diferentes temperaturas de operación de 35, 45, 55 y 65 °C. Tesis profesional. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM. Cuautitlán-Izcalli, México, México.
- Deublein, D., Steinhauser, A. (2008). Biogas from waste and renewable resources. An introduction. Wiley-VCH editors, Verlag GmbH & Co. KgA, 447 págs. Weinheim, Alemania.
- Diez, F. (2008). Alternativas de tratamiento de residuales de producción alcoholera. (En línea) Presentación para la empresa ALUR de Uruguay. Montevideo, Uruguay. [Citado 09 de febrero de 2014] Disponible a través de:

http://renia.cujae.edu.cu/index.php/revistacientifica/article/viewFile/36/pdf\_26

- DOF. (2014). NMX-AA-105-SCFI-2014 Suelos hidrocarburos fracción ligera por cromatografía de gases con detectores de ionización de flama o espectrometría de masas (cancela a la NMX-AA-105-SCFI-2008) Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 17 de julio de 2014. Poder Ejecutivo Federal. México D.F. México.
- DOF. (2012). NMX-AA-030/1-SCFI-2012 Análisis de agua medición de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - método de prueba - parte 1 - método de reflujo abierto -(cancela a la NMX-AA-030-SCFI-2001). Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 17 de abril de 2001. Poder Ejecutivo Federal. México D.F. México.

- DOF. (2011). NMX-AA-008-SCFI-2000 Análisis de agua Determinación del pH -Método de prueba- (cancela a la NMX-AA-008-SCFI-2000). Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 18 de diciembre del 2000. Poder Ejecutivo Federal. México D.F. México.
- DOF. (2009). Modificación del inciso 0, el encabezado de la Tabla 13, el último párrafo del Anexo B y el apartado Signo decimal de la Tabla 21 de la Norma Oficial Mexicana NOM-008-SCFI-2002, Sistema general de unidades de medida. Jueves 24 de septiembre de 2009 Diario Oficial (Primera Sección). Tabla 21 Reglas para la escritura de los números y su signo decimal. Signo decimal El signo decimal debe ser una coma sobre la línea (,) o un punto sobre la línea (.). Si la magnitud de un número es menor que la unidad, el signo decimal debe ser precedido por un cero. Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos. México D.F.
- DOF. (2003). NOM-001-SEMARNAT-1996 Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 23 de abril de 2003. Poder Ejecutivo Federal. México D.F. México.
- DOF. (2001a). NMX-AA-034-SCFI-2001 Análisis de agua determinación de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas método de prueba (cancela a las NMX-AA-020-1980 y NMX-AA-034-1981)
  Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 1 de agosto de 2001. Poder Ejecutivo Federal. México D.F. México.
- DOF. (2001b). NMX-AA-036-SCFI-2001 Análisis de agua determinación de acidez y alcalinidad en aguas naturales, residuales y residuales tratadas método de prueba (cancela a la NMX-AA-036-1980) Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 1 de agosto de 2001. Poder Ejecutivo Federal. México D.F. México.
- DOF. (2001c). NMX-AA-028-SCFI-2001 Análisis de agua determinación de la demanda bioquímica de oxígeno en aguas naturales, residuales (DBO<sub>5</sub>) y

residuales tratadas - método de prueba (cancela a la NMX-AA-028-1981) Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 3 de marzo de 2001. Poder Ejecutivo Federal. México D.F. México.

- Durán-de-Bazúa, C., Medellín, P., Noyola, A., Poggi-Varaldo, H., Zedillo, L.E. (1988). Caracterización de vinazas y su degradación en un sistema combinado de tres reactores anaerobios y un reactor aerobio de biodiscos. Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ), 3(2):33-43.
- Durán-de-Bazúa, C., Noyola, A., Poggi-Varaldo, H. M., Zedillo, L. E. (1991).
  Biodegradation of process industry wastewater. Case problem: Sugarcane industry. En Biological Degradation of Wastes. Ed. A. M. Martin. Ch. 17. Pp. 363-388. Elsevier Science Pub. Ltd. ISBN 1-85166-635-4. Londres, Inglaterra.
- Durán-de-Bazúa, C., Noyola-Robles, A., Poggi-Varaldo, H., Zedillo-Ponce-de-León, L.E. (1994). Paquete tecnológico para tratar vinazas de ingenios. azucareros alcoholeros: sistema anaerobio/aerobio. Rev. IMIQ, 35(8):42-47.
- Dutta, S., Rehman, A., Malhotra, P., Venkata-Ramana, P. (1997). "Biogas: The Indian NGO experience". Tata Energy Research Institute. Nueva Delhi, India.
- Ecoprog. (2010). Zuber, M. The market for biogas plants in Europe. (En línea) Alemania en Noviembre, [Citado el 07 de abril de 2014] Disponible a través de:

http://www.ecoprog.com/fileadmin/user\_upload/leseproben/ext\_market\_repor t\_biogas\_plants\_ecoprog.pdf Market volumes projects-strategies-trends.

Energy Saving Trust. (2008). Biogas. (En línea) [Citado el 25 de mayo de 2014]. Disponible a través de:

http://www.energysavingtrust.org.uk/fleet/technology/alterntivefuels/biogas/

- EREC. (2012). Renewable energy policy review (En línea) Support for Biofuels. Suiza, [Citado el 23 de mayo de 2014] Disponible a través de: www.erec.org/fileadmin/erec./SWEDEN\_RES\_Policy\_Review\_Final.pdf
- Ferreira, S. E., Montenegro, O. A. (1987). Efeitos da aplicacao da vinhaça nas propriedades químicas, físicas e biológicas do solo. Boletín Técnico COPERSUCAR Brasil. 36(1)1-7.

- García, A., Duarte F., Magaña, A. (1991). Crecimiento y finalización de cerdos con diferentes niveles de vinaza. Revista Livestock Research for Rural Development. 3(1):41-46.
- García, A., Rojas, C. (2006). Posibilidades de uso de la vinaza de agricultura e acuerdo con su modo de acción en los suelos. Revista Tecnicaña. 17(9):3-13.
- García, G., Cárdenas, K., Sanabria, M., Castillo, L., Zérega, L., Rodríguez, D. (2007). Efecto de la fertilización con vinaza sobre el contenido relativo de clorofila y la morfoanatomía foliar de tres variedades de caña de azúcar (*Saccharum officinarum L.*). Rev. Fav. Agron. (LUZ). 24(1):124-129.
- Goyes, A., Bolaños, G. (2005). Un estudio preliminar sobre el tratamiento de vinazas en agua supercrítica. XXIII Congreso Colombiano de Ingeniería Química. Agosto 24 a 26 de 2005. Manizales, Colombia.
- Guardian. (2008). Digesting the problem. (En línea) [Citado el 29 de mayo de 2014] Disponible a través de: http://www.guardian.co.uk/environment/2008/jul/30/biofuels.waste?
- Gutiérrez-García, G. de J., Moncada-Fernández, I., Meza-Montenegro, M.M.,
  Félix-Fuentes, A., Balderas-Cortés, J. de J., Gortáres-Moroyoqui, P. (2012).
  Biogás: una alternativa ecológica para la producción de energía. Ide@s
  CONCYTEG. 7(85):881-894.
- Gutiérrez, H., Reyes, A. (2003). El mercado mundial del azúcar. Revista de la Facultad de Ciencias Económicas de la UNMS, Lima, Perú. 8(23):113-130.
- ICIDCA. (1988). Manual de los Derivados de la Industria Azucarera. Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar. Editorial Científico Técnica. Serie Diversificación. La Habana, Cuba.
- Ingenio Providencia S.A. (2014). (En línea) [Citada el 2 abril de 2014] Disponible a través de: http://www.ingprovidencia.com/procesos/85.
- IUPAC. (1997). Compendium of Chemical Terminology. 2<sup>a</sup> edición. ISBN 0-86542-684-8, corregida por A.D. McNaught y A. Wilkinson. International Union of Pure and Applied Chemistry. Disponible a través de: http://goldbook.iupac.org/

- Leal, I., Chirinos, E., Leal, M., Barrera, W. (2003). Caracterización fisicoquímica de la vinaza del agave cocui y su posible uso agroindustrial. Revista Multiciencias (Universidad del Zulia-Venezuela). 3(2):1-11.
- Lezcano, P., Mora, L. (2001). Las vinazas de destilería de alcohol contaminación ambiental o tratamiento para evitarlo. En Memorias del VII Encuentro de Nutrición y Producción de Animales Monogástricos. Instituto de Ciencia Animal. Pp. 48-52. La Habana, Cuba.
- Llanes, J., Toledo, J., Lazo de la Vega, M. (2009). Evaluación de la levadura de vinazas (torula) en la alimentación de alevines de *Clarias gariepinus* (Burchell, 1822). Rev. Zootecnia Trop. La Habana, Cuba. 27(1):91-96.
- Madigan, T. M., Martinko, M. J., Parker, J. (2003). En: Biología de los microorganismos, Brock. Pearson Prentice Hall. Décima edición. Madrid. España.
- Mae-Wan, H. (2008). Biogas bonanza for third world development. Institute of Science in Society. (En línea) [Citado el 14 de abril de 2014], Disponible a través de: http:// www.i-sis.org.uk/BiogasBonanza.php
- Maghanaki, M. M., Ghobadian, B., Najafi, G., Galogah, R. J. (2013). Potential of biogas production in Iran. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 28:702-714.
- Martina, P., Aeberhard, R., Corace, J., García-Solá, E., Bucki-Wasserman, B. (2011). Diseño y construcción de un calorímetro de Junkers para determinación del poder calorífico del biogás. Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente. Buenos Aires, Argentina. Vol. 15. ISSN 0329-5184. Disponible a través de:

http://www.asades.org.ar/modulos/averma/trabajos/2011/2011-t006-a002.pdf

Meza, A., Briones, R., Ilangovan, K. (1996). Floculación-coagulación como postratamiento del efluente de un reactor anaerobio que trata vinazas tequileras.
En las Memorias del Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. AIDIS. Consolidación para el Desarrollo. Tomo 2, pp. 1-7. México, D.F. México.

- Milagrosa, V., Vicente, N., Diánez, F., De Cara, M., Tello, C. (2007). Vinazas y hongos del suelo. Rev. Agroecología. 2:39-45.
- Moreira, R.A. (2011). Crescimento de pitaia-vermelha com adubação orgânica e granulado bioclástico. Revista Ciência Rural *online*. 41(5).
- Narváez-Castillo, M., Sánchez-de-Prager, M., Menjivar-Flores, J. C. (2010). Efecto de la aplicación de vinaza en las propiedades físicas y la actividad de deshidrogenasas en suelos cultivados con maíz dulce (*Zea mays L.*). Acta Agronómica [en línea] 59(2):211-217. Disponible a través de:

http://132.248.9.34/hevila/Actaagronomica/2010/vol59/no2/10.pdf

- Negrete, B., Vinicio, P. (2009). Evaluación de un subproducto de destilería de alcohol (vinaza) como aditivo en la alimentación de pollos de engorde. Tesis Ingeniero Zootecnista (En línea) [Citado el 13 de abril de 2014].Disponible a través de: http://dspace.espoch.edu.ec/handle/123456789/63
- Olvera-Rubio, A.P., Brindis-Olvera, F.N., Gil, B.E., Durán-de-Bazúa, C. (1992).
  Generación de biomasa microbiana en un reactor de biodiscos de un tren anaerobio-aerobio de tratamiento de vinazas de caña de azúcar. Informe técnico de trabajo VIN- 01-92. UNAM-AZÚCAR-IMPA-UASL (Huastecas)-IPN. 93 págs. Pub. Facultad de Química, UNAM. México D.F. México.
- Pandiyan, T., De-Bazúa, C. D., Ilangovan, K., Noyola, A. (1999). <sup>13</sup>C NMR Studies on vinasses effluent treated with iron. Wat. Res., 33(1):189-195.
- Panesso, A. F., Cadena, J. A., Mora-Flórez, J. J., Carmen-Ordoñez, M. (2011). Análisis del biogás captado en un relleno sanitario como combustible primario para la generación de energía eléctrica. Scientia et Technica. XVII(47). Abril de 2011. Universidad Tecnológica de Pereira. Pereira, Colombia.
- Paniagua-Solar, L. A. (2013). Estudios de la producción y combustión del biogás. Generación de biogás a partir del desecho del café. Tesis de doctorado en ingeniería. Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería. UNAM. Agosto 2013. México D.F. México

PGPB. (2000). Pemex Gas y Petroquímica Básica. (En línea). Hoja de datos de seguridad para sustancias químicas GAS NATURAL México. [Citado el 3 de septiembre de 2014] Disponible a través de:

http://www.gas.pemex.com/PGPB/Productos+y+servicios/Gas+natural/

- Perdigón, S., De-la-Cruz, R., Obregón, J., Curbelo, I. (2005). Las vinazas de los jugos de caña energética más miel final y su impacto sobre el medio ambiente en la destilería Paraíso de la Provincia de Santi Spíritus. (En línea) Revista Académica de Economía, [Citado el 07 de marzo del 2014]. Disponible a través de: http://www.eumed.net/cursecon/ecolat/cu/smpm2.htm
- Pérez, A., Torres, P. (2008). Índices de alcalinidad para el control del tratamiento anaerobio de aguas residuales de fácilmente acidificables. Revista Ingeniería y Competitividad. Universidad del Valle. 10(2):41-52.
- Piloto, J.L., Mederos, C. M., Almague, R., Camino, Y., Tolón, N. (2009). Uso de levadura torula de vinazas como fuente de vitaminas del complejo B en dietas de miel B de caña de azúcar para cerdos en crecimiento y ceba. Revista Computadorizada de Producción Porcina. 16(4):259-262.
- Quintero, R. (2004). Perspectivas acerca del uso y manejo de vinazas aplicadas al suelo. En: Memorias del Encuentro sobre vinaza, potasio y elementos menores para una agricultura sostenible. Sociedad Colombiana de la Ciencia del Suelo (SCCS). Mayo 13-14. Palmira, Colombia.
- Quintero, D. R., Silva, F., Cadena, S., Carlos, O., Briceño, B. (2006). Proyecto de investigación sobre uso y manejo de vinazas. Centro de Investigación de la Caña de Azúcar de Colombia. CENICAÑA. Pp. 1-11. Cali, Colombia.
- Rincón-Acelas, I. R. (2006). Cinética de la degradación anaerobia termofílica de vinazas de caña. Tesis de Maestría en Ingeniería (Campo del conocimiento: Ingeniería Ambiental, Campo disciplinario: Agua). Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería. UNAM. Junio 30. México D.F., México.
- Robles-González, V.S., Villalobos-Castillejos, F. (2009). Vinazas mezcaleras: Un problema de contaminación ambiental. (En línea) Seminario de investigación. Instituto de Hidrología. [Citado el 18 de junio de 2014]. Disponible a través de: http://www.utm.mx/~mtello/Extensos/Enero.html

- SAGARPA. (2010). Bases técnicas para el fomento a la producción de biocombustibles en el país a partir de caña de azúcar. Poder Ejecutivo Federal. Secretaría de Agricultura Ganadería Desarrollo Rural Pesca y Alimentación. Pp. 119. Disponible en: http://www.infocana.gob.mx/materiales/Web\_BIOCOMBUSTIBLES.pdf México, D.F.
- Santos, M., Martín, F., Carretero, F., García, M., De-Cara, M., Tello, C. (2001). Efecto de la aplicación de vinaza de vino como biofertilizante y en el control de enfermedades en el cultivo de pepino. En VIII Encuentro de Nutrición y Producción de Animales Monogástricos. Pp. 58-64. Almería, Venezuela.
- SENER. (2010). Secretaría de Energía. (En línea) México D.F [Citado el 04 de abril de 2014]. Disponible a través de: www.sener.gob.mx
- Statgraphics. (2014). Paquete Centurion XVI. (En línea) España [Citado el 25 de marzo de 2014]. Disponible a través de: http://www.statgraphics.com/downloads.htm
- Torres-Lozada, P., Pérez, A. (2010). Actividad metanogénica específica: Una herramienta de control y optimización de sistemas de tratamiento anaerobio de aguas residuales. Ingeniería de Recursos Naturales y del Ambiente. Facultad de ingeniería. Universidad del Valle. Cali, Colombia. Disponible a través de: http://revistaeidenar.univalle.edu.co/revista/ejemplares/9/b.htm
- Toscano, D. (2012). Estudio de la diversidad filogenética de arqueas metanogénicas en tres reactores tipo RALLFA operando a 45,55 y 65°C para el tratamiento de vinazas. Tesis. Facultad de Química, UNAM. México D.F. México.
- UNC. (2010). Estadísticas de la Caña de Azúcar. (En línea) Unión Nacional de Cañeros. México, D.F. [Citado el 10 de mayo de 2014]. Disponible a través de:

http://www.caneros.org.mx/site caneros/estadísticas/infozafra/20100710.pdf

van Haandel, A. y Lettinga, G. (1994). Tratamento Anaeróbio de Esgotos: Um Manual para Regiões de Clima Quente, Editorial Epgraf. Pp. 80-225. Campina Grande, Brasil.

- Varnero-Moreno, M. (2011). Manual de biogás. Edit. Remoción de barreras para la electricidad rural con energías renovables. Pp. 1-119. Santiago, Chile. Disponible en: http://www.fao.org/3/a-as400s.pdf
- Venkateswara Rao, P. Baral, S. S., Dey, R., Mutnuri, S. (2010). Biogas generation potential by anaerobic digestion for sustainable energy development in India. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 14(7):2086-2094.
- Zérega, M. L. (1993). Manejo y uso agronómico de la cachaza en suelos cañameleros. Revista Caña de Azúcar. 11(2):71-92.
- Zúñiga-Cerón, V., Gandini-Ayerbe, M. A.(2012). Caracterización ambiental de las vinazas de residuos de caña de azúcar resultantes de la producción de etanol. Edición 177, pp. 124-131, Medellín, Colombia. Disponible en: http://www.redalyc.org/pdf/496/49625661016.pdf



## Anexo 1. Prueba de pH

Es necesario utilizar un potenciómetro para determinación del pH en el laboratorio con escala de lectura analógica o digital, con error y resolución menor o igual a 0.02 unidades de pH, compensador de temperatura manual o automático y corrección de pendiente. También debe permitir lecturas de diferencia de potencial con resolución menor o igual a 1 mV. Para determinaciones en el campo, se requiere de un equipo portátil que posea las mismas características que el equipo de laboratorio, y agitador magnético.

## Calibración

Calibración del dispositivo de determinación del pH

Seleccionar dos disoluciones patrón de pH cuyos valores encierren el valor de pH esperado para la muestra problema y que estén a la misma temperatura (±2°C) que esta última. La diferencia de pH entre las disoluciones patrón seleccionadas debe situarse aproximadamente entre 2 y 3 unidades. De cada disolución se transfiere una porción apropiada a un recipiente limpio.

NOTA.- Un valor aproximado del pH de la disolución problema puede obtenerse con papel pH universal.

#### Procedimiento

El dispositivo de determinación del pH debe estar calibrado. De acuerdo con las instrucciones del fabricante, sumergir los electrodos en una porción de la muestra problema durante 1 min para acondicionar el electrodo de vidrio; de ser posible, agitar suavemente con el agitador y la barra magnética. Retirar los electrodos de la disolución, secarlos con papel absorbente, sin enjuagarlos y sin tallar.

## Cálculos

Registrar las dos lecturas de pH con dos cifras decimales así como la temperatura de la muestra.

		рН			
			Efluentes de los RALLFA a la temperatura de operación		
Días	Vinaza cruda	Alimentación	45°C	55°C	65°C
1	4.3	4.57	7.61	7.92	7.0
2	4.5	4.52	7.80	7.56	7.68
3	4.8	4.44	7.33	7.10	7.17
4	4.3	4.50	7.52	7.62	7.63
5	4.5	4.52	7.51	7.46	7.57
6	4.0	4.57	7.63	7.56	7.21
7	4.5	4.46	7.65	7.47	7.58
8	4.3	4.56	7.34	7.12	7.52
9	4.5	4.52	7.61	7.92	7.0
10	4.3	4.57	7.53	7.03	7.23
11	4.1	4.46	7.41	7.10	7.14
12	4.5	4.56	7.80	7.56	7.68
13	4.2	4.41	7.01	7.13	7.0
14	4.3	4.53	7.36	6.89	7.01
15	4.5	4.53	7.43	7.14	7.81
16	4.2	4.46	6.88	6.76	6.75
17	4.1	4.59	7.64	7.24	7.22
18	4.3	4.50	7.86	8.09	8.10
19	4.5	4.50	8.148	8.171	8.166
20	4.4	4.54	7.456	7.762	7.22
21	4.1	4.55	7.335	7.106	7.177
22	4	4.55	7.463	7.431	7.433
23	4.3	4.55	7.456	7.446	7.554
24	4.3	4.51	7.82	7.39	7.292
25	4.1	4.59	7.516	7.636	7.461
Promedio	4.32	4.53	7.52	7.42	7.38
Desv. estándar	0.20	0.05	0.27	0.36	0.35
CV	4.57	1.04	3.55	4.83	4.69

Tabla A1.1. Valores de pH para la vinaza, alimentación y cada uno de los RALLFA operando a 45, 55 y 65°C en 25 días

## Anexo 2. Prueba de sólidos totales (ST) y volátiles (SV)

## Procedimiento

Preparación de cápsulas de porcelana

- Las cápsulas se introducen a la mufla a una temperatura de 550°C ± 50°C, durante 20 minutos como mínimo. Después de este tiempo transferirlas a la estufa a 103°C - 105°C aproximadamente 20 minutos
- Sacar y enfriar a temperatura ambiente dentro de un desecador
- > Pesar las cápsulas y registrar los datos
- Repetir el ciclo hasta alcanzar un valor constante, el cual se obtendrá hasta que no haya una variación en la masa mayor a 0.5 mg.

Preparación de crisoles Gooch

- Introducir el filtro de fibra de vidrio en el crisol con la cara rugosa hacia arriba, mojar el filtro con agua para asegurar que se adhiera al fondo del crisol
- Los crisoles se introducen a la mufla a una temperatura de 550°C ± 50°C, durante 20 min como mínimo. Después de este tiempo transferirlos a la estufa a 103°C - 105°C aproximadamente 20 minutos
- Sacar y enfriar a temperatura ambiente dentro de un desecador
- Pesar los crisoles y repetir el ciclo hasta alcanzar un valor constante, el cual se obtiene hasta que no haya una variación en la masa mayor a 0.5 mg.

Preparación de la muestra

- Sacar las muestras del sistema de refrigeración y permitir que alcancen la temperatura ambiente. Agitar las muestras para asegurar la homogeneización de la muestra
- Medición para sólidos totales (ST) y sólidos totales volátiles(SVT)

Determinación para sólidos totales (ST):

En función de la cantidad de sólidos probables tomar una cantidad de muestra que contenga como mínimo 25 mg L<sup>-1</sup> de sólidos totales, generalmente 100 mL de muestra es un volumen adecuado

Determinación para sólidos totales volátiles (STV):

Introducir la cápsula conteniendo el residuo (ver inciso 9.4.4) a la mufla a 550°C ± 50°C durante 15 a 20 minutos, transferir la cápsula a la estufa a 103°C - 105°C aproximadamente 20 minutos, sacar la cápsula, enfriar a temperatura ambiente en desecador y determinar su masa hasta alcanzar un valor constante.

## Cálculos

Calcular el contenido de sólidos totales de las muestras como sigue:

donde:

ST = Sólidos totales, en mg  $L^{-1}$ ;

- G1 = Masa de la cápsula con el residuo, después de la evaporación, en mg;
- G = Masa de la cápsula vacía, en mg hasta valor constante, y
- V = Volumen de muestra, en mL.

Calcular el contenido de sólidos totales volátiles de las muestras como sigue:

donde:

SVT = Materia orgánica total, en mg/L;

G2 = Masa de la cápsula con el residuo, después de la calcinación, en mg, y

V = Volumen de muestra, en mL.

Sólidos totales (ST) mg L <sup>-1</sup>						
	Efluentes de los RALLFA a la temperatura de operación					
Prueba	Vinaza cruda	Alimentación	<b>45</b> °C	<b>55</b> °C	<b>65</b> °C	
1	101133	43600	27866	29233	28366	
2	166633	79800	46600	48300	47933	
3	179166	76766	46700	49933	46866	
4	159900	79233	46300	49433	47233	
Promedio	151708	69850	41867	44225	42600	
Desv. estándar	34648.89	17549.33	9335.21	10017.82	9499.32	
CV	0.23	0.25	0.22	0.23	0.22	

## Tabla A2.1. Valores de sólidos totales(ST) de 4 pruebas en 25 días para la vinaza, alimentación y cada uno de los efluentes de los RALLFA

Tabla A2.2. Valores de sólidos volátiles (SV) mg L <sup>-1</sup>de 4 pruebas en 25 días para la vinaza, alimentación y cada uno de los efluentes de los RALLFA

Sólidos volátiles (SV) mg L <sup>-1</sup>						
			Eflu la te	uentes de lo emperatura o	s RALLFA a de operación	
Prueba	Vinaza cruda	Alimentación	<b>45</b> °C	<b>55</b> °C	<b>65</b> °C	
1	53433	27033	12466	10866	11000	
2	90833	46833	21833	20333	19400	
3	117966	50433	23400	23966	24700	
4	86833	50400	21733	23200	21800	
Promedio	87266	43675	19858	19591	19225	
Desv. estándar	26457.97	11222.38	4986.77	6023.34	5895.97	
CV	0.30	0.26	0.25	0.31	0.31	

#### Anexo 3. Prueba del Factor de alcalinidad (α)

La alcalinidad permite tener un control adecuado del pH, fue determinada con un método el cual consistió en hacer una titulación. Utilizando un vaso de precipitado de 50 mL y colocando 10 mL de muestra, la titulación se realizó con  $H_2SO_4$  0.1 N hasta llegar a un pH de 5.75, se continúo con la titulación hasta un pH de 4.3.

Cálculos:

$$mg \ de \ CaCO_3L^{-1} = \frac{VA_{4,3} * EQ * NA}{V_m}$$

VA<sub>4.3</sub>= mL de ácido gastados para llegar a pH de 4.3

EQ= 50000 (eq CaCO<sub>3</sub>)

NA= normalidad del ácido sulfúrico

V<sub>m</sub>= mL de muestra

El factor alfa ( $\alpha$ ) se calcula de la siguiente manera:

$$\alpha = \frac{(VA_{4,3} - VB_{5,75})}{VA_{4,3}}$$

donde:

VA<sub>4.3</sub>=mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> usado para llegar a pH de 4.3

 $VB_{5.75}$ = mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> usado para llegar a pH de 5.75

Factor de alcalinidad (α)						
	Efluentes de los RALLFA a la					
	temperatura de operación					
Dias	45°C	55°C	65°C			
1	0.23	0.45	0.42			
2	0.25	0.52	0.43			
3	0.42	0.49	0.54			
4	0.35	0.26	0.4			
5	0.33	0.29	0.38			
6	0.26	0.3	0.46			
7	0.27	0.41	0.45			
8	0.33	0.38	0.45			
9	0.23	0.6	0.42			
10	0.26	0.46	0.44			
11	0.27	0.45	0.41			
12	0.25	0.3	0.48			
13	0.25	0.43	0.46			
14	0.32	0.61	0.4			
15	0.6	0.4	0.6			
16	0.22	0.42	0.47			
17	0.41	0.34	0.34			
18	0.41	0.29	0.42			
19	0.41	0.39	0.38			
20	0.34	0.24	0.4			
21	0.42	0.49	0.54			
22	0.36	0.54	0.3			
23	0.42	0.44	0.42			
24	0.35	0.39	0.45			
25	0.43	0.45	0.42			
Promedio	0.34	0.41	0.44			
Desv. estándar	0.09	0.10	0.06			
CV	26.92	24.05	14.32			

Tabla A3.1. Valores del factor de alcalinidad (α) en 25 días a las temperaturas de operación 45, 55 y 65°C





Notas:

\*1. Se recomienda encender el horno y colocarlo en la temperatura adecuada antes de iniciar todo el procedimiento ya que puede tardar en llegar a la temperatura requerida

\*2. En total fueron leídas 10 muestras (Efluente 45°C X 2, 55°C X 2, 65°C X 2, vinaza X 2 y blancoX 2,)

Material				
10 tubos de digestión con tapa	-1 vaso precipitados 100mL			
-1 gradilla	-1 pizeta			
-1 pipeta graduada 1 mL	-1 celda para espectrofotómetro			
-1 pipeta graduada 2 mL				
-4 matraces aforados 50 mL				





Fig. A4.1. Efluentes y vinaza diluidos 1 mL en 50 mL

Fig. A4.2 Muestras de cada uno de los efluentes y vinaza listas para ser leídas en el espectrofotómetro

Muestra	DQO (mg L <sup>-1</sup> )	Abs
1	0	0
2	50	0.022
3	80	0.03
4	100	0.041
5	200	0.078
6	300	0.12
7	400	0.151
8	500	0.22
9	600	0.243



Fig. A4.3. Gráfica de la curva de calibración de DQO

		DQOmg L <sup>-1</sup>	·		
			Efluente	es de los l	RALLFA
			a la t	emperatu	ra de
				operación	
Días	Vinaza	Alimentación	45°C	55°C	65°C
	cruda	00005	40040 5	10007 5	
1	57425	28925	16212.5	18087.5	22337.5
2	68675	34550	19837.5	21712.5	23337.5
3	76925	38675	31587.5	31462.5	31462.5
4	77925	39175	32087.5	26587.5	32087.5
5	64675	32550	14212.5	17087.5	17462.5
6	60675	30550	15462.5	7087.5	8962.5
7	63675	32050	20212.5	18087.5	18337.5
8	46175	23300	12087.5	10087.5	12712.5
9	68675	34550	19837.5	22337.5	23337.5
10	61675	31050	20212.5	18962.5	16712.5
11	76925	38675	31587.5	31462.5	27587.5
12	77925	39175	32087.5	27837.5	31712.5
13	64675	32550	14212.5	17087.5	17462.5
14	60675	30550	15462.5	7087.5	8962.5
15	63675	32050	20212.5	18087.5	18337.5
16	65175	32800	19962.5	20587.5	21212.5
17	57425	28925	16212.5	18087.5	22337.5
18	56925	28675	16462.5	18962.5	23337.5
19	60425	30425	20087.5	17462.5	16587.5
20	61175	30800	17212.5	21462.5	16962.5
21	56175	28300	18962.5	17837.5	22212.5
22	57175	28800	13837.5	15837.5	17462.5
23	56675	28550	13712.5	17462.5	17587.5
24	58425	29425	14212.5	17087.5	17712.5
25	59175	29800	16087.5	18962.5	18712.5
Promedio	63165	31795	19282.5	19072.5	20197.5
Desv.	7823.74	3911.87	6107.45	6010.01	6082.69
estándar					
CV	12.39	12.30	31.67	31.51	30.12

Tabla A4. 2. Valores de la DQO mg L<sup>-1</sup> a partir durante 25 días en vinaza cruda, alimentación y efluentes a las temperaturas de operación 45, 55 y 65°C

	Efluentes de los RALLFA a la				
	temperatura de operación				
Días	45°Ċ	55°C	65°C		
	gramos removidos				
1	12.71	10.84	6.59		
2	14.71	12.84	11.21		
3	7.09	7.21	7.21		
4	7.09	12.59	7.09		
5	18.34	15.46	15.09		
6	15.09	23.46	21.59		
7	11.84	13.96	13.71		
8	11.21	13.21	10.59		
9	14.71	12.21	11.21		
10	10.84	12.09	14.34		
11	7.09	7.21	11.09		
12	7.09	11.34	7.46		
13	18.34	15.46	15.09		
14	15.09	23.46	21.59		
15	11.84	13.96	13.71		
16	12.84	12.21	11.59		
17	12.71	10.84	6.59		
18	12.21	9.71	5.34		
19	10.34	12.96	13.84		
20	13.59	9.34	13.84		
21	9.34	10.46	6.09		
22	14.96	12.96	11.34		
23	14.84	11.09	10.96		
24	15.21	12.34	11.71		
25	13.71	10.84	11.09		
Promedio	12.51	12.72	11.60		
Desv. estándar	3.23	3.83	4.23		
CV	25.81	30.10	36.46		

# Tabla A4.3. Valores en gramos removidos a partir de la DQO durante 25 días a las temperaturas de operación 45, 55 y 65°C

	<u>% Remoc</u>	ión				
	Efluentes	Efluentes de los RALLFA a la				
	temperatura de operación					
Días	45°C	55°C	65°C			
1	43.95	37.47	22.77			
2	42.58	37.16	32.45			
3	18.33	18.65	18.65			
4	18.09	32.13	18.09			
5	56.34	47.50	46.35			
6	49.39	76.80	70.66			
7	36.93	43.56	42.78			
8	48.12	56.71	45.44			
9	42.58	35.35	32.45			
10	34.90	38.93	46.18			
11	18.33	18.65	28.67			
12	18.09	28.94	19.05			
13	56.34	47.50	46.35			
14	49.39	76.80	70.66			
15	36.93	43.56	42.78			
16	39.14	37.23	35.33			
17	43.95	37.47	22.77			
18	42.59	33.87	18.61			
19	33.98	42.60	45.48			
20	44.12	30.32	44.93			
21	32.99	36.97	21.51			
22	51.95	45.01	39.37			
23	51.97	38.84	38.40			
24	51.70	41.93	39.80			
25	46.02	36.37	37.21			
Promedio	40.35	40.81	37.07			
Desv. estándar	11.78	13.61	14.33			
CV	29.20	33.35	38.65			

Tabla A4.4. Valores del porciento de remoción a partir de la DQO durante 25días a las temperaturas de operación 45, 55 y 65°C

## Tabla A4. 5. Valores de volumen teórico de metano a partir de la demanda química de oxígeno (DQO) en 25 días a las temperaturas de operación 45, 55 y 65°C

	Efluentes de los RALLFA a la temperatura de operación con un						
	TRH de 7 días						
Días	45°C	55°C	65°C				
1	6.82	6.00	3.76				
2	7.89	7.10	6.39				
3	3.80	3.99	4.11				
4	3.80	6.97	4.04				
5	9.84	8.56	8.60				
6	8.09	12.98	12.31				
7	6.35	7.73	7.82				
8	6.02	7.31	6.04				
9	7.89	6.76	6.39				
10	5.81	6.69	8.18				
11	3.80	3.99	6.32				
12	3.80	6.27	4.26				
13	9.84	8.56	8.60				
14	8.09	12.98	12.31				
15	6.35	7.73	7.82				
16	6.89	6.76	6.61				
17	6.82	6.00	3.76				
18	6.55	5.37	3.04				
19	5.55	7.17	7.89				
20	7.29	5.17	7.89				
21	5.01	5.79	3.47				
22	8.03	7.17	6.47				
23	7.96	6.14	6.25				
24	8.16	6.83	6.68				
25	7.36	6.00	6.32				
Promedio	6.71	7.04	6.61				
Desv. estándar	1.73	2.12	2.41				
CV	25.81	30.10	36.46				

## Anexo 5. Prueba de demanda bioquímica de oxígeno (DBO)

## Introducción

Demanda bioquímica de oxígeno (DBO5): Es una estimación de la cantidad de oxígeno que requiere una población microbiana heterogénea para oxidar la materia orgánica de una muestra de agua en un periodo de 5 días. El método se basa en medir el oxígeno consumido por una población microbiana en condiciones en las que se ha inhibido los procesos fotosintéticos de producción de oxígeno en condiciones que favorecen el desarrollo de los microorganismos.

## PROCEDIMIENTO

- 1. Preparar 6 frascos de color ámbar
- Colocar 1 mL de la muestra a analizar en 5 de los 6 frascos de la prueba y el frasco restante dejarlo como blanco
- 3. En un vaso de precipitados de 5 litros colocar 3 litros a oxigenar y con agitación constante
- 4. Colocar una cápsula de agente nutritivo (previamente preparado para ser utilizado en 300 mL) en cada uno de los 6 frascos
- Colocar 1 gramo de hidróxido de litio en las copas de caucho a colocar en cada uno de los frascos
- Completar a 300 mL agua destilada cada uno de los 6 frascos: 5 de ellos con 299 mL y 1 mL con 300 mL (blanco)
- 7. Ajustar la escala de medida de mercurio a cero
- 8. Tomar las mediciones mostradas en la escala durante 5 días consecutivos

Nota: La disolución usada para las vinazas se hizo con agente nutritivo y con agua destilada a oxigenar y fue 1 mL de vinaza cruda sobre 299 mL de la disolución.

Demanda bioquímica de oxigeno							
Día	Lectura		Vinaza	Alimentación			
	Vinaza	Alimentación	_ mg	mg			
	mg/L	mg/L					
1	100	20	29.9	5.98			
2	120	60	35.88	17.94			
3	420	140	125.58	41.86			
4	600	160	179.4	47.84			
5	700	160	14000	800			
1	20	0	5.98	0			
2	120	20	35.88	5.98			
3	340	100	101.66	29.9			
4	380	140	113.62	41.86			
5	400	180	65600	900			
1	20	20	5.98	5.98			
2	100	20	29.9	5.98			
3	240	60	71.76	17.94			
4	320	120	95.68	35.88			
5	400	120	65600	600			
1	20	20	5.98	5.98			
2	120	20	35.88	5.98			
3	220	100	65.78	29.9			
4	340	100	101.66	29.9			
5	340	100	55760	500			
Promedio	460	140	50240	700			
Desv. estándar	162.48	36.51	24601.27	182.57			
CV	35.32	26.08	48.97	26.08			

Tabla A 5.1. Valores de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) en 25 días para la vinaza y alimentación y efluentes en los RALLFA

## Anexo 6. Prueba de ácidos grasos volátiles (AGV)

El procedimiento se realiza de la siguiente manera: la muestra se centrifuga por cinco minutos a 5000 rpm o se filtra a través del papel filtro, se deja decantar y el sobrenadante se lleva a un recipiente graduado. Posteriormente, se agrega agua destilada hasta un volumen de 100 mL, cuando el pH es mayor a 6.5 se añade acido hasta logra pH de 6.5, enseguida se titula con ácido clorhídrico 0.1N hasta pH 3.0 (el consumo se registra como A).

Posteriormente la muestra se coloca en un balón de digestión con conexiones de vidrio esmerilado, se añaden algunas perlas de vidrio de ebullición y se conecta el balón al condensador. De esta forma se elimina por calentamiento el bicarbonato como CO<sub>2</sub>, mientras que se preservan los AGV que han sido volatilizados por condensación. Se calienta el balón hasta que el líquido empieza a hervir y se deja tres minutos. Se interrumpe el calentamiento y se espera dos minutos, entonces se titula inmediatamente hasta lograr un pH 6.5 con NaOH 0.1 N como se muestra en la Fig. A6.1 (este se registra como B). No es necesario enfriar el líquido.

Los meq/L de AVG se Calculan de la siguiente manera:

Volumen de base gastada (B) x 0.1 meq = meq AVG

 $\frac{meq \ AVG}{Volumen \ de \ muestra \ V(mL)} x \ 1000 = \frac{meq}{L \ AGV}$ 

Volumen de ácido gastado(A)x 0.1 meq = meq de acidez total

 $\frac{meq \ acidez \ total}{Volumen \ de \ muestra \ V(mL)} x \ 1000 = \frac{meq}{L \ acidez \ total}$  $\frac{meq}{L \ Acidez \ total} - \frac{meq}{L \ AGV} = \frac{meq}{L \ bicarbonato}$ 



Fig. A6.1 La concentración de AGV es necesario titular hasta lograr un pH 6.5 con NaOH

Para comparar con el valor reportado por Varnero-Moreno (2011) de 50 a 250 mg HAc/L se realizó el procedimiento indicado en la parte de arriba.

45°C	Gastados		meq	meq L <sup>-1</sup>	meq Acidez	meq L <sup>-1</sup>	meq bicarbonato
Día	mLHCI	mLNaOH	AVG	AVG	total	total	
1	15.8	9	0.9	18	1.58	31.6	13.6
2	27	10.3	1.03	20.6	2.7	54	33.4
3	20.2	6.7	0.67	13.4	2.02	40.4	27
4	15.7	7.1	0.71	14.2	1.57	31.4	17.2
5	14.1	5.6	0.56	11.2	1.41	28.2	17
6	14.7	7.7	0.77	15.4	1.47	29.4	14
7	21.1	6.1	0.61	12.2	2.11	42.2	30
8	20	8.1	0.81	16.2	2	40	23.8
9	22.8	5.4	0.54	10.8	2.28	45.6	34.8
10	11.2	6	0.6	12	1.12	22.4	10.4
11	13.7	7.9	0.79	15.8	1.37	27.4	11.6
12	13	5.1	0.51	10.2	1.3	26	15.8
13	14.8	8.1	0.81	16.2	1.48	29.6	13.4
14	10.5	7	0.7	14	1.05	21	7
15	15.1	5.6	0.56	11.2	1.51	30.2	19
16	22.1	6.3	0.63	12.6	2.21	44.2	31.6
17	21	8.5	0.85	17	2.1	42	25
18	23.1	6	0.6	12	2.31	46.2	34.2
19	12.2	5.3	0.53	10.6	1.22	24.4	13.8
20	14.7	8.4	0.84	16.8	1.47	29.4	12.6
21	11.3	6.1	0.61	12.2	1.13	22.6	10.4
22	13.4	5.3	0.53	10.6	1.34	26.8	16.2
23	10.7	6.8	0.68	13.6	1.07	21.4	7.8
24	14.6	7.9	0.79	15.8	1.46	29.2	13.4
25	18.9	8.2	0.82	16.4	1.89	37.8	21.4

Tabla A6.1. Valores de ácidos grasos volátiles (AGV) en 25 días a la temperatura de operación 45°C

55°C	Gastados		meq AVG	meq L <sup>-1</sup> AVG	meq Acidez total	meq L <sup>-1</sup> Acidez	meq bicarbonato I <sup>-1</sup>
Día	mLHCI	mLNaOH			totai	totai	L
1	25.4	12.7	1.27	25.4	2.54	50.8	25.4
2	30.1	10.7	1.07	21.4	3.01	60.2	38.8
3	16.8	9	0.9	18	1.68	33.6	15.6
4	28.5	9	0.9	18	2.85	57	39
5	23.3	7.5	0.75	15	2.33	46.6	31.6
6	21.5	9.5	0.95	19	2.15	43	24
7	29.6	9	0.9	18	2.96	59.2	41.2
8	25.4	10.7	1.07	21.4	2.54	50.8	29.4
9	21.1	7.5	0.75	15	2.11	42.2	27.2
10	20	7.6	0.76	15.2	2	40	24.8
11	21	8.5	0.85	17	2.1	42	25
12	13	6.1	0.61	12.2	1.3	26	13.8
13	15.1	7.3	0.73	14.6	1.51	30.2	15.6
14	17	9.9	0.99	19.8	1.7	34	14.2
15	25.3	7.3	0.73	14.6	2.53	50.6	36
16	29.8	10.1	1.01	20.2	2.98	59.6	39.4
17	24.3	9.3	0.93	18.6	2.43	48.6	30
18	20.2	7.5	0.75	15	2.02	40.4	25.4
19	21.7	7.4	0.74	14.8	2.17	43.4	28.6
20	32.3	11.4	1.14	22.8	3.23	64.6	41.8
21	29.8	10.8	1.08	21.6	2.98	59.6	38
22	19.4	8	0.8	16	1.94	38.8	22.8
23	24.5	6.6	0.66	13.2	2.45	49	35.8
24	16.3	6.9	0.69	13.8	1.63	32.6	18.8
25	14.3	6.3	0.63	12.6	1.43	28.6	16

Tabla A6.2. Valores de ácidos grasos volátiles (AGV) en 25 días a la temperatura de operación 55°C
65°C Gastados		meq AVG	meq L <sup>-1</sup>	meq Acidez	meq L <sup>-1</sup> Acidez	meq bicarbonato	
Día	mLHCI	mLNaOH	-	AVG	total	total	L <sup>-1</sup>
1	19.7	9.5	0.95	19	1.97	39.4	20.4
2	31.8	12.4	1.24	24.8	3.18	63.6	38.8
3	25.7	9.8	0.98	19.6	2.57	51.4	31.8
4	21	10.1	1.01	20.2	2.1	42	21.8
5	32	9	0.9	18	3.2	64	46
6	18.7	9	0.9	18	1.87	37.4	19.4
7	26.4	8.3	0.83	16.6	2.64	52.8	36.2
8	29	10.8	1.08	21.6	2.9	58	36.4
9	19	7.5	0.75	15	1.9	38	23
10	20.8	7.4	0.74	14.8	2.08	41.6	26.8
11	18.2	9	0.9	18	1.82	36.4	18.4
12	17.1	9.3	0.93	18.6	1.71	34.2	15.6
13	20	10	1	20	2	40	20
14	15.9	8.1	0.81	16.2	1.59	31.8	15.6
15	30	8.5	0.85	17	3	60	43
16	25.2	7.3	0.73	14.6	2.52	50.4	35.8
17	30.2	11.3	1.13	22.6	3.02	60.4	37.8
18	25	8	0.8	16	2.5	50	34
19	23.6	9.2	0.92	18.4	2.36	47.2	28.8
20	34.3	15	1.5	30	3.43	68.6	38.6
21	25.3	13.2	1.32	26.4	2.53	50.6	24.2
22	18.3	8.7	0.87	17.4	1.83	36.6	19.2
23	35.5	16.3	1.63	32.6	3.55	71	38.4
24	25.9	14.4	1.44	28.8	2.59	51.8	23
25	34.8	16.7	1.67	33.4	3.48	69.6	36.2

Tabla A6.3. Valores de ácidos grasos volátiles (AGV) en 25 días a la temperatura de operación 65°C

#### Anexo 7. Prueba de cloruros

#### Principio

La determinación argentométrica de los cloruros se basa en la formación de cromato de plata de color rojizo. Esto ocurre cuando se adicionan al agua iones cromato como indicador e iones de plata como reactivo precipitante. Titulando con una solución valorada de nitrato de plata se determina la cantidad necesaria para precipitar todos los cloruros como cloruro de plata e inmediatamente se observa la formación de cromatos de plata de color rojizo y, en ese momento, se anota el volumen de solución de nitrato de plata utilizado y se calcula la concentración de cloruros existentes en el agua.

#### Reactivos

Los reactivos que a continuación se mencionan deben ser grado analítico y cuando se hable de agua debe entenderse agua destilada y libre de cloruros.

- 1. Solución indicadora de cromato de potasio (K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>)
- 2. Solución valorada de nitrato de plata (AgNO<sub>3</sub>) 0.0141 N
- 3. Solución estándar de cloruro de sodio (NaCl) 0.0141 N
- 4. Suspensión de hidróxido de aluminio
- 5. Solución indicadora de fenolftaleína (C<sub>2</sub>OH<sub>14</sub>O<sub>4</sub>)
- 6. Solución de hidróxido de sodio (NaOH) 1 N
- 7. Solución de hidróxido de sodio (NaOH) 0.02 N
- 8. Solución de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

### Cálculos

 $mgCl = \frac{(A-B) * C * 35450}{ml (muestra)}$ 

- A = mL valoración por la muestra
- B = mL de valoración para el blanco
- C = Normalidad de AgNO<sub>3</sub>

Cloruros Cl							
Día	mL valoración	g L⁻¹					
	por la muestra						
1	3.4	1.99					
2	3.6	2.99					
3	3.3	1.49					
4	3.4	1.99					
5	3.2	0.99					
6	4	4.99					
7	3.1	0.49					
8	3.2	0.99					
9	3.1	0.49					
10	4.4	6.99					
11	3.5	2.49					
12	4.1	5.49					
13	3.4	1.99					
14	3.2	0.99					
15	3.1	0.49					
16	4	4.99					
17	3.2	0.99					
18	3.5	2.49					
19	3.4	1.99					
20	3.3	1.49					
21	3.7	3.49					
22	3.3	1.49					
23	3.4	1.99					
24	3.2	0.99					
25	3.4	1.99					

Tabla A7.1. Valores de cloruros (CI) en vinaza cruda durante 25 días

### Anexo 8. Prueba de sulfatos

### Fundamento

El ion sulfato precipita con cloruro de bario, en un medio ácido (HCl), formando cristales de sulfato de bario de tamaño uniforme. La absorción espectral de la suspensión del sulfato de bario se mide con un nefelómetro o fotómetro de trasmisión. La concentración de ion sulfato se determina por comparación de la lectura con una curva patrón.

### Interferencia

En este método, interfieren la materia en suspensión en grandes cantidades y el color. La materia suspendida puede eliminarse parcialmente por filtración. Si ambos interferentes producen lecturas pequeñas en comparación con la de la concentración del ion sulfato, la interferencia se corrige. La sílice en concentración de 500 mg L<sup>-1</sup> y la materia orgánica en concentraciones altas, también interfieren, imposibilitando la precipitación satisfactoria del sulfato de bario.

En aguas normales, no existen otros iones además del sulfato, que formen compuestos insolubles con bario, bajo condiciones fuertemente ácidas. Efectuar las determinaciones a temperatura ambiente, con una variación del orden de diez grados, no causa error apreciable

Material y equipo	Reactivos			
<ul> <li>Balanza analítica</li> <li>Cápsulas para pesar</li> <li>Vaso de precipitado 150 mL</li> <li>Matraz aforado de 100 mL</li> <li>Pipetas 5, 10, 25, 50 mL</li> <li>Cronómetro</li> <li>Barra de agitación</li> <li>Espectrofotómetro</li> </ul>	<ul> <li>Solución acondicionadora</li> <li>Cristales Cl<sub>2</sub> y Ba</li> <li>Solución estándar de sulfatos</li> </ul>			

**Curva estándar** Para obtener la curva de calibración, se preparan una serie de estándares de: 5, 10, 15, 20 y 25 mg L<sup>-1</sup> como sulfatos SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>. Se toman 50 mL de muestra y se colocan en un vaso de precipitados. Se le agregan 5 mL de solución estabilizadora y 5 mL de solución de cloruro de bario al 5 %. Se agita la muestra para mezclar completamente y esta solución resultante es la que se emplea para lectura en el turbidímetro. La lectura se efectúa 5 minutos después de haber agregado los reactivos y formado el precipitado.

Num. Vial	mg SO L <sup>-1</sup>	mL Sol.	mL de Agua	Absorbancia	Sulfatos
		Patrón			(mg L <sup>-1</sup> )
0	0	0	0	0	3.28571429
1	5	1	19	0.034	10.2244898
2	10	2	18	0.011	5.53061224
3	15	3	17	0.038	11.0408163
4	20	4	16	0.07	17.5714286
5	25	5	15	0.079	19.4081633
6	30	6	14	0.133	30.4285714
7	35	7	13	0.182	40.4285714
8	40	8	12	0.182	40.4285714

Tabla. A8. 1 Curva de calibración de sulfatos (SO₄<sup>=</sup>)



Fig. A8.1 Gráfica de la curva de calibración para sulfatos

Día	Absorbancia de	
Dia	la vinaza cruda	Ing SO₄L
1	0.055	14.51
2	0.085	20.63
3	0.056	14.71
4	0.049	13.29
5	0.052	13.90
6	0.05	13.49
7	0.075	18.59
8	0.08	19.61
9	0.08	19.61
10	0.08	19.61
11	0.084	20.43
12	0.084	20.43
13	0.083	20.22
14	0.089	21.45
15	0.105	24.71
16	0.144	32.67
17	0.162	36.35
18	0.166	37.16
19	0.169	37.78
20	0.122	28.18
21	0.13	29.82
22	0.15	33.90
23	0.151	34.10
24	0.09	21.65
25	0.094	22.47

Tabla A8.2. Valores de sulfatos (SO₄<sup>=</sup>) en vinaza cruda durante 25 días

### Anexo 9. Temperatura

	Temperatura								
Día	Alimentación	45°C	55°C	65°C					
1	17	45	55	65					
2	17	45	47	61					
3	18	45	53	61					
4	19	45	54	65					
5	18	46	53	66					
6	17	46	53	65					
7	17	49	56	66					
8	18	44	45	63					
9	18	45	50	58					
10	17	45	54	60					
11	19	45	47	61					
12	19	42	57	58					
13	17	44	54	60					
14	17	45	53	62					
15	17	45	53	60					
16	18	47	54	61					
17	17	44	55	66					
18	17	42	54	65					
19	17	41	55	65					
20	18	44	52	65					
21	17	45	53	61					
22	19	42	53	65					
23	18	43	54	65					
24	17	45	50	61					
25	17	45	51	61					
Promedio	17.6	44.56	52.6	62.64					
Desv.	0.76	1.69	2.87	2.60					
estándar		0 = 0							
CV	4.34	3.78	5.46	4.14					

## Tabla A9.1. Valores de la temperatura en 25 días para la alimentación y efluentes en los RALLFA

Anexo 10	. Porcentaje d	e metano medi	do por CG-DIF	y poder calorífic
----------	----------------	---------------	---------------	-------------------

	calornico								
Muestra	Α	ltura del pie	co		%CH₄		Poder en	ergético del C	CH₄ kJ m⁻³
	45°C	55°C	65°C	45°C	55°C	65°C	45°C	55°C	65°C
1	741389	648439	841943	19.82	16.76	23.12	710469.13	600780.15	828761.16
2	1818446	745278	2064685	55.22	19.95	63.31	1979420.04	715129.12	2269414.76
3	2212125	1491042	2001902	68.15	44.46	61.24	2442909.74	1593716.32	2195213.39
4	1463559	2953613	1624841	43.55	92.52	48.85	1561096.39	3316478.49	1751080.57
5	2820656	920473	323133	88.15	25.7	6.07	3159831.16	921244.02	217585.65
6	3067598	2479177	3094832	96.27	76.93	97.16	3450901.26	2757638.24	3482804.26
7	2243285	1897777	1943053	69.18	57.82	59.31	2479831.19	2072619.83	2126030.47
8	1372460	2175815	1271779	40.56	66.96	37.25	1453916.64	2400252.91	1335266.14
9	233664	2885740	2002434	3.13	90.29	61.26	112198.20	3236541.75	2195930.31
10	998076	555159	2863777	28.25	13.7	89.57	1012651.51	491091.17	3210732.58
11	2976458	1415094	1792456	93.27	41.96	54.36	3343363.04	1504101.14	1948592.42
12		290010	405405		4.98	8.78		178513.43	314728.50
13		1185431	1666779		34.41	50.23		1233463.3	1800548.15
14		2465610	1012311		76.48	28.72		2741507.51	1029499.16
15		2418440	420388		74.93	9.27		2685946.1	332293.08

### Tabla A10.1. Valores del porcentaje de metano medido por CG-DIF y poder calorífico

### Tabla A10.2. Datos para obtener la curva de calibración para el CH<sub>4</sub> (Figura 30 del

	texto)	
% CH₄	Altura del pico	µmolCH₄ mL <sup>-1</sup>
10	360840	4.09
20	636170	8.18
30	1179870	12.12
40	1442510	16.36
50	1715070	20.46
60	1994290	24.55
70	2214150	28.64
80	2555100	32.7
90	2877100	36.8
100	3144000	40.92

Para transformar los porcentajes de metano a µmol de metano por mililitro de biogás se usó la curva de la calibración que se muestra en la tabla A 10.2. Se hizo una relación cuya educación es la siguiente:

$$\mu$$
moles  $CH_4 mL^{-1} = 0.4095(\% CH_4) - 0.0393$ 

para con ella dar directamente los valores en moles por unidad de volumen.

45 °C umol CH₄ mL <sup>-1</sup>	55 °C umol CH₄ mL⁻¹	65 °C umol CH₄ mL⁻¹
8.0	6.8	9.4
22.5	8.1	25.8
27.8	18.1	25.0
17.7	37.8	19.9
36.0	10.4	2.4
39.3	31.4	39.7
28.2	23.6	24.2
16.5	27.3	15.2
1.2	36.9	25.0
11.5	5.5	36.6
38.1	17.1	22.2
	2.0	3.5
	14.0	20.5
	31.2	11.7
	30.6	3.7

### Tabla A10.3. Datos de $\mu$ mol CH<sub>4</sub> mL<sup>-1</sup> con respecto al porcentaje de CH<sub>4</sub> en los RALLFA operando a 45, 55y 65 °C

# Anexo 11 Cromatogramas del metano en el biogás generado en el RALLFA operando a 45°C

Respo	nse_	0.910		
8500	00 -			
8000	on 3			Vew Mode: Integration
	-			517
7000				
/500	003			
		1		
7000	00 -			
6500	00 -			
6000	00 -]			
5500	00 -			
	-			
5000	00 -			
	1			
4500	00 -			
4000	00 3	1		
3500	E no			
	17 - E			
3000	Enn	1		
3000	~			
2600				
2500	3			
-		1		
2000	00 -			
1500	00	A		
lime	0.00	1.00	200	3.00
			10101	

Header=	Peak	R.T.	Start	End	PK TY	Height	Area	Pct Max	Pct
						_			Total
1=	1	0.91	0.892	0.984	BB	741389	7216912	100	100

Fig. A11.1. Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°1 del biogás generado en el RALLFA a 45°C



Header=	Peak	R.T.	Start	End	PK TY	Height	Area	Pct	Pct
						_		Max	Total
1=	1	0.91	0.89	0.942	BB	1818446	9604419	100	100

Fig. A11.2. Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°2 del biogás generado en el RALLFA a 45°C









	Response	-		0	\$07				
	2800000				1	Ma	w Made: Internation		
	2600000					Vie	w mode, integration		
	2400000								
	2200000								
	2000000				1				
	1800000								
	1600000								
	1400000								
	1200000								
	1000000				1				
	800000								
	600000								
	400000				ļ,				
	200000	-						_	
	Time f	nn.	0.50		1 00	1.50			
Header=	Peak	R.T.	Start	End	PK	Height	Area	Pct	Pct
					ΤY			Max	Total
1=	1	0.907	0.889	0.939	BB	2820656	15154242	100	100

Fig. A11.5. Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°5 del biogás generado en el RALLFA a 45°C



Fig. A11.6. Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°6 del biogás generado en el RALLFA a 45°C



Fig. A11.7. Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°7 del biogás generado en el RALLFA a 45°C



biogás generado en el RALLFA a 45°C

	40000 240000 220000	15e 10 10 10				0.900 View M	ode: Integration		
	200000	10							
	160000								
	120000								
	60000								
	40000 20000 Time	0.00		0.50			1.00		
Header=	Peak	R.T.	Start	End	PK TY	Height	Area	Pct Max	Pc Tota
1=	1	0.9	0.88	0.934	BB	2336664	13097697	100	100







200000 Eak	R.T. 0.899	Start 0.88	End 0.946	PK TY BB	Height 2976458	Area 17976434	Pct Max 100	Pct Total 100
200000 -	R.T.	Start	End	PK TY	Height	Area	– Pct Max	Pct Total
200000	R.T.	Start	End	PK	Height	Area	– Pct	Pct
200000 -		_,,	,	0.50	, <u>~</u> ,		<u></u>	
200000								
400000 -								
400000								
600000								
800000								
1000000								
1200000						l l		
1400000								
1600000								
1800000 -						1		
2000000								
2200000 -								
2400000								
2600000								
2800000					Vie	w Mode: Inlegration		
3000000						0.899		
2 2 2 2 2 2 1 1 1 1 1 1		000000           800000           400000           200000           800000           200000           800000           200000           800000           200000           800000           800000           800000           800000           800000			esponse 200000 200000 200000 200000 200000 200000 200000 200000	U00000 800000 400000 200000 800000 400000 400000 800000 800000	Uspunse 200000 800000 400000 200000 800000 400000 200000 800000 400000 800000 400000 800000 400000 800000 400000 800000 400000 8000000 800000 800000 800000 8000	Useduring         0.853           800000         View Mode: Inligration           800000         400000           200000         800000           800000         800000           800000         800000           800000         800000           800000         800000           800000         800000           800000         800000

Fig. A11.11. Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°11 del biogás generado en el RALLFA a 45°C

## Anexo 12. Cromatogramas del metano en el biogás generado en el RALLFA operando a 55°C







Fig. A12.2. Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°2 del biogás generado en el RALLFA a 55°C







Fig. A12.4. Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°4 del biogás generado en el RALLFA a 55°C

	Response_		0.8	94					
	7500000						View Mode: Internation		
	7000000								
	6500000								
	6000000								
	5500000								
	5000000								
	4500000								
	4000000								
	3500000								
	3000000								
	2500000								
	2000000								
	1500000								
	1000000								
	500000								
	Time 0.0	, ,		1.00		2.00			
Header=	Peak	R.T.	Start	End	PK	Height	Area	Pct	Pct
				-	TY	- 5 4		Max	Total
1=	1	0.894	0.859	0.939	BB	920473	42179116	100	100

Fig. A12.5. Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°5 del biogás generado en el RALLFA a 55°C



Fig. A12.6. Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°6 del biogás generado en el RALLFA a 55°C

	respons	8 <b>4</b> -	0	.900				1
	1900000					Mary Ma	der Lebense Kenn	
	1800000					VIEW MO	de: Integration	
	1700000	1						
	1600000							
	1500000							
	1400000							
	1 300000							
	1200000							
	1100000	-						
	1000000	-						
	900000							
	800000	4						
	700000							
	600000							
	500000	4						
	400000	4		ļ				
	300000	4						
	200000							
	Time	0.00	1	1.00	a 1 a	2.00		
Header=	Peak	R.T.	Start	End	PK	Height	Area	Pct

1=	1	0.9	0.869	0.935	BB	1897777	9914348	100	100			
Fig. A12.7. Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°7 del												
biogás generado en el RALLFA a 55°C												

TΥ



Fig. A12.8. Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°8 del biogás generado en el RALLFA a 55°C

Pct

Total

Max



Fig. A12.9. Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°9 del biogás generado en el RALLFA a 55°C





	Respons	e_l					0.909		
	1500000	-							
	1400000	1				View M	ode: Integration		
	1300000	-							
	1200000	1							
	1100000	-							
	1000000								
	900000	1							
	800000	1							
	700000								
	600000								
	500000								
	400000								
	300000	1							
	200000								
	Time	0.00		· - · ·	0.50				_
Header=	Peak	R.T.	Start	End	PK	Height	Area	Pct	Pct
					TY			Max	Total
1=	1	0.908	0.89	0.949	BB	1415094	8664706	100	100





1=	1	0.921	0.899	0.965	BB	290010	4145035	100	100		
Fig. A12.12. Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°12 del											

Header=

biogás generado en el RALLFA a 55°C







Fig. A12.14. Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°14 del biogás generado en el RALLFA a 55°C



Fig. A12.15. Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°15 del biogás generado en el RALLFA a 55°C

## Anexo 13. Cromatogramas del metano en el biogás generado en el RALLFA operando a 65°C

	950000		0.898						
	900000					v	iew Mode: Integration		
	850000								
	800000								
	750000								
	700000								
	650000								
	600000								
	550000								
	500000								
	450000								
	400000								
	350000								
	300000								
	250000								
	200000								
	150000 =		I						
	Fime		1.00		2.00	3.0	0		_
Header=	Peak	R.T.	Start	End	PK	Height	Area	Pct	Pct
					TY			Max	Total
1=	1	0.898	0.878	0.928	BB	841943	4108259	100	100





Header=	Реак	R.I.	Start	Ena	PK	Height	Area	PCI	PCI
					ΤY	-		Max	Total
1=	1	0.906	0.889	0.937	BV	2064685	27746655	100	100

Fig. A13.2. Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°2 del biogás generado en el RALLFA a 65°C







Fig. A13.4. Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°4 del biogás generado en el RALLFA a 65°C

	vesponse, 440000 - 420000 - 380000 - 380000 - 340000 - 340000 - 320000 -				0.321	View	Mode: Integration		
	300000 - 280000 - 240000 - 240000 - 200000 - 180000 - 160000 -								
	Time 0		,,	<del>, , , , , , , , , , , , , , , , , , , </del>		.00	· , · · · · · · · · ·	-	
Header=	Peak	R.T.	Start	End	PK TY	Height	Area	Pct Max	Pct Tota
1=	1	0.921	0.894	0.957	BB	323133	4596340	100	100





Fig. A13.6. Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°6 del biogás generado en el RALLFA a 65°C















Fig. A13.10. Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°10 del biogás generado en el RALLFA a 65°C

	Resp	oonse					0.904		
	1800	000				View Mr	vier Internation		
	1700	000				VIEW IN			
	1600	000 =							
	1500	000 =							
	1400	000							
	1300	000							
	1200	000							
	1100	000							
	1000	000							
	900	000							
	800	000							
	700	000							
	600	000							
	500	000							
	400	000							
	300	000					- 11		
	200	1			-				
Header=	Peak	RT	Start	End	PK	Height	Area	Pct	Pr
		1	Otart			ricigiit	/	Max	Tot
1-	1	0.004	0 001	0.045		1702456	101/2072	100	10
1-	I	0.904	0.004	0.945	DD	1/92400	10143972	100	10

Fig. A13.11. Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°11 del biogás generado en el RALLFA a 65°C



Fig. A13.12. Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°12 del biogás generado en el RALLFA a 65°C

	respons	*-		0.9	05				
	5000000					View Mode	Integration		
	\$50000								
	1000000								
	3500000								
	3000000								
	2500000			Í					
	2000000								
	150000	-							
	000000	-							
	500000								
	lime	1	0.50		1.00	1.50			
Header=	Peak	R.T.	Start	End	PK	Height	Area	Pct	Pct
					TY			Max	Tota
1=	1	0.906	0.887	0.949	BB	1666779	294997	100	100

Fig. A13.13. Cromatograma de metano medido por CG-DIF para la muestra N°13 del biogás generado en el RALLFA a 65°C



Fig. A13.1	4. Cro	matogra	ma de m	netano m	nedido p	or CG-DIF	para la m	uestra N	°14 del
0		bio	odás dei	nerado e	n el RA	LLFA a 65°	,		

1=

Pct

Total

100





### Anexo 14. Disposición de los residuos generados en esta investigación



Disposición de los residuos generados en esta investigación

R1 = Corresponde a los desechos de las mediciones en muestras de influentes y efluentes de los reactores (pH, temperatura, alcalinidad, sólidos totales y totales volátiles) que, como son solamente la vinaza, se neutralizaban y las cenizas de las vinazas también se vertían a la "tarja" para que llegaran diluídos a la planta de tratamiento de aguas residuales de la C.U.

R2= Corresponde a los productos de la digestión con dicromato de potasio y sulfatos de mercurio y plata en ácido sulfúrico, por lo que se consideran peligrosos y se envían a la Unidad de Gestión Ambiental, UGA, de la Facultad de Química para su disposición controlada

R3= Corresponde a los productos de la medición en las botellas a presión. Tiene la misma composición que las vinazas de R1, por lo que se vertían también a la "tarja" neutralizados. El hidróxido de litio ya convertido en carbonato era introducido a la estufa para regenerarlo como hidróxido liberando la pequeña cantidad de CO<sub>2</sub> a la atmósfera capturada en las mediciones de DBO de cada botella.