



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA AMBIENTAL – RESIDUOS SÓLIDOS**

**CO-DIGESTIÓN DE VINAZA Y LA FRACCIÓN ORGÁNICA DE LOS RESIDUOS
SÓLIDOS URBANOS PARA LA PRODUCCIÓN DE METANO**

TESIS

Que para optar por el grado de maestro en ingeniería

PRESENTA:

Noé Contreras González

TUTOR

Dr. Alfonso Durán Moreno, Facultad de Química, UNAM

COMITÉ TUTOR:

Dr. Alfonso Durán Moreno, Facultad de Química, UNAM
Dra. Idania Valdez Vázquez, Instituto de Ingeniería, UNAM
Dra. Marisela Bernal González, Facultad de Química, UNAM

Ciudad de México, noviembre de 2017



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: DR. ÓSCAR A. MONROY HERMOSILLO

SECRETARIO: DRA. IDANIA VALDEZ VÁZQUEZ

1ER VOCAL: DRA. MARISELA BERNAL GONZÁLEZ

2DO VOCAL: DR. ADALBERTO NOYOLA ROBLES

3ER VOCAL: DR. ALFONSO DURÁN MORENO

LUGAR O LUGARES DONDE SE REALIZÓ LA TESIS: Facultad de Química, Conjunto E,
Laboratorio 301, 303 y 226, UNAM

TUTOR DE TESIS:

DR. ALFONSO DURÁN MORENO

FIRMA

DEDICATORIA

Dedico este logro a mis padres. Esto no sería posible sin su amor, sacrificio y apoyo.

A mis hermanos, que son cada uno una persona tan distinta y tan hermosa, y todos ellos me hicieron crecer. Los llevo siempre en mi corazón y en mis pensamientos.

A toda mi familia: los quiero. Siempre.

AGRADECIMIENTOS

A la Coordinación de Estudios de Posgrado (CEP) y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT). Gracias por la beca otorgada sin la cual no hubiera podido realizar la maestría.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, a la Facultad de Química y al Instituto de Ingeniería. Me siento orgulloso de haber sido parte de estas emblemáticas y nobles instituciones. Gracias por permitirme hacer uso de sus instalaciones y servicios.

Agradezco al doctor Alfonso Durán Moreno por darme la oportunidad de entrar en su equipo de investigación, pero sobre todo por brindarme su orientación, fundada en conocimientos sólidos y amplia experiencia, por facilitarme su genuino apoyo en varios aspectos, no sólo el profesional, y finalmente por contagiarme su manera asertiva de afrontar las complicaciones e incluso su buen humor.

A los integrantes del comité tutor, La doctora Idania Valdez Vázquez, agradezco su apoyo, amabilidad y orientación; y a la doctora Marisela Bernal González, agradezco la importante ayuda que me brindó.

A los integrantes del jurado, el Dr. Adalberto Noyola Robles y el Dr. Óscar A. Monroy Hermosillo por sus correcciones y aportes, que hicieron de mi investigación un mejor trabajo.

Al Dr. Simón González Martínez y el Dr. Óscar González Barceló agradezco los consejos recibidos y la disciplina que promovieron en mí.

Al Dr. Rogelio Cuevas García, por su solícita ayuda para realizar parte de mi fase experimental.

A mis amigos del Instituto de Ingeniería por los buenos momentos de trabajo y de diversión: Gabriel, Ernesto, Alondra y Ulises.

A Roxana, por ser mi amiga y darme fe en la humanidad.

A mis amigos y personal del laboratorio 301 por su apoyo y amistad.

A Irma, por estar conmigo durante ese tiempo, ser tan bella persona, y por haber sido parte de mí, y yo de ella. Gracias.

De verdad: Gracias a todos.

CONTENIDO

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | INTRODUCCIÓN | 11 |
| 1.1 | Justificación | 13 |
| 1.2 | Objetivo general | 15 |
| 1.3 | Objetivos particulares | 15 |
| 1.4 | Alcances..... | 15 |
| 2 | ANTECEDENTES..... | 16 |
| 2.1 | Vinaza..... | 16 |
| 2.1.1 | <i>Procedencia y características físico-químicas</i> | 17 |
| 2.1.2 | <i>Problemática</i> | 18 |
| 2.1.3 | <i>Métodos de disposición o tratamiento</i> | 19 |
| 2.2 | Fracción Orgánica de los Residuos Orgánicos Urbanos (FORSU) | 20 |
| 2.2.1 | <i>Formas de separación</i> | 21 |
| 2.2.2 | <i>Características físico-químicas</i> | 21 |
| 2.2.3 | <i>Métodos de disposición o tratamiento</i> | 23 |
| 2.3 | Digestión Anaerobia | 24 |
| 2.3.1 | <i>Bioquímica de la digestión anaerobia</i> | 24 |
| 2.3.2 | <i>Parámetros de operación</i> | 27 |
| 2.3.3 | <i>Proceso industrial de Digestión Anaerobia</i> | 34 |
| 2.3.4 | <i>Co-digestión Anaerobia</i> | 38 |
| 3 | HIPÓTESIS | 44 |
| 4 | METODOLOGÍA | 45 |
| 4.1 | Toma de muestra y caracterización de la vinaza, FORSU y digestato | 45 |
| 4.2 | Fase experimental 1: Co-digestión de vinaza y FORSU por lote..... | 45 |
| 4.3 | Fase experimental 2: Co-digestión de vinaza y FORSU en reactores semicontinuos | 47 |
| 4.4 | Caracterización del digestato y biogás de las co-digestiones | 48 |
| 4.5 | Métodos analíticos..... | 48 |
| 4.6 | Diseño experimental y análisis estadístico..... | 49 |
| 5 | RESULTADOS..... | 50 |
| 5.1 | Toma de muestra y caracterización de FORSU, vinaza y digestato | 50 |
| 5.2 | Producción de biogás de la Fase experimental 1; reactores por lote | 51 |
| 5.3 | Caracterización del digestato de las co-digestiones de la Fase experimental 1..... | 54 |
| 5.3.1 | <i>Sólidos volátiles y totales</i> | 54 |
| 5.3.2 | <i>Ácidos grasos volátiles e índices de alcalinidad</i> | 55 |

| | | |
|-------|---|----|
| 5.3.3 | <i>Nitrógeno amoniacal</i> | 56 |
| 5.3.4 | <i>Nitrógeno Kjeldahl</i> | 56 |
| 5.3.5 | <i>Análisis elemental</i> | 56 |
| 5.4 | Producción de metano de la Fase experimental 2; reactores semicontinuos..... | 57 |
| 5.5 | Caracterización del digestato de las co-digestiones de la Fase experimental 2..... | 59 |
| 5.5.1 | <i>Sólidos volátiles y totales</i> | 59 |
| 5.5.2 | <i>Ácidos grasos volátiles e índices de alcalinidad</i> | 62 |
| 5.5.3 | <i>Potencial hidrógeno, pH</i> | 64 |
| 5.5.4 | <i>Nitrógeno amoniacal</i> | 64 |
| 5.6 | Análisis estadístico de la producción de biogás y metano de las fases experimentales..... | 64 |
| 5.6.1 | <i>Fase experimental 1</i> | 64 |
| 5.6.2 | <i>Fase experimental 2</i> | 67 |
| 6 | CONCLUSIONES | 70 |
| 7 | RECOMENDACIONES | 72 |
| 8 | REFERENCIAS..... | 73 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 2.1. Proceso de obtención de etanol (Christofolletti et al., 2013) | 16 |
| Figura 2.2. Producción de FORSU y RSU en los países de la OCED (Hoornweg y Bhada-Tata, 2012) | 20 |
| Figura 2.3. Etapas de la biodegradación de la materia orgánica compleja en DA, adaptada de Gujer y Zehnder (1983). | 25 |
| Figura 4.1. Equipo para la realización de las co-digestiones anaerobias de vinaza y FORSU por lote, y para la medición de biogás generado. a) Reactor con venoclisis conectada para desalojar el biogás y medirlo en probetas invertidas. b) Probetas invertidas para la medición de biogás. c) Reactores en proceso de co-digestión dentro de la incubadora..... | 47 |
| Figura 4.2. Equipo para la realización de las CDA en reactores semicontinuos. De derecha a izquierda se observan: reactores semicontinuos conectados al contador digital de biogás y éste; a su vez, está conectado a una PC para el despliegue y procesamiento de los datos | 48 |
| Figura 5.1. Producción diaria específica de biogás acumulada de los reactores R1 al R6 y blancos | 51 |
| Figura 5.2. Producción diaria específica de biogás acumulada de los reactores R7 al R12 y blancos .. | 52 |
| Figura 5.3. Producción específica total de biogás al término de 23 días de DA..... | 53 |
| Figura 5.4. Comparación de la producción de los reactores y blancos | 54 |
| Figura 5.5. Remoción de sólidos volátiles | 55 |
| Figura 5.6. AGV, IB, AI/AP e índice α de los reactores por lote | 56 |
| Figura 5.7. Producción de metano acumulada de reactores semicontinuos | 57 |
| Figura 5.8. Producción de metano diaria de reactores semicontinuos | 58 |
| Figura 5.9. Producción de biogás acumulada de reactores semicontinuos..... | 59 |
| Figura 5.10. Porcentaje de sólidos totales y volátiles del reactor R1.33 | 60 |
| Figura 5.11. Porcentaje de sólidos totales y volátiles del reactor R1.75 | 60 |
| Figura 5.12. Relación SV/ST de los reactores R1.33 y R1.75..... | 61 |
| Figura 5.13. Pérdida de SV según la ecuación de Van Kleeck (Switzenbaum <i>et al.</i> , 2003) | 61 |
| Figura 5.14. AGV en reactores semicontinuos | 62 |
| Figura 5.15. Índice alfa de reactores semicontinuos | 63 |
| Figura 5.16. Índice búfer de reactores semicontinuos..... | 63 |
| Figura 5.17. Alcalinidad intermedia/alcalinidad parcial de reactores semicontinuos | 64 |
| Figura 5.18. Gráfica de efectos principales de la Fase experimental 1 | 66 |
| Figura 5.19. Gráfica cuantil-cuantil de probabilidad normal de la Fase experimental 1 | 66 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 2.1. Caracterizaciones físico-químicas de vinazas provenientes de melazas..... | 18 |
| Tabla 2.2. Características de la FORSU de la ciudad de México (Campuzano y González-Martínez, 2016)..... | 22 |
| Tabla 2.3. Condiciones en digestores anaerobios, adaptada de Deublein y Steinhauser (2008). | 28 |
| Tabla 2.4. Resumen de parámetros de operación de DA y CDA | 37 |
| Tabla 2.5. Resumen de datos bibliográficos de CDA de vinazas con otros sustratos..... | 41 |
| Tabla 2.6. Resumen de datos bibliográficos de DA de vinazas sin co-digestión | 42 |
| Tabla 4.1. Matriz de los experimentos; asignación de RFV y RDS para los 12 reactores | 46 |
| Tabla 5.1. Caracterización de FORSU, vinaza y digestato | 50 |
| Tabla 5.2. Producción de biogás de la Fase experimental 1..... | 65 |
| Tabla 5.3. Análisis ANOVA de la Fase Experimental 1..... | 65 |
| Tabla 5.4. Producción de metano de la Fase experimental 2..... | 68 |
| Tabla 5.5. Análisis ANOVA de la Fase Experimental 2..... | 69 |

SIGLAS Y ACRÓNIMOS

- AGV Ácidos grasos volátiles
- ANOVA Del inglés, “analysis of variance”
- CIEMAT Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas
- CDA Co-digestión anaerobia
- DA Digestión anaerobia
- FORSU Fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos
- GDF Gobierno del Distrito Federal
- LGPGIR Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos
- OCED Organización para la Co-operación Económica y Desarrollo
- RSU Residuos sólidos urbanos
- SEMARNAT Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales
- TMB Tratamiento mecánico biológico
- UPIIA Unidad de Proyectos y de Investigación en Ingeniería Ambiental
- WRAP Del inglés, “Waste & Resources Action Programme”

VARIABLES

- AI/AP Alcalinidad intermedia dividida entre alcalinidad parcial (Adimensional, g CaCO₃/L/ g CaCO₃/L)
- C/N Relación carbono sobre nitrógeno (Adimensional, g/g)
- CO Carga orgánica (g SV/L*d)
- DBO Demanda biológica de oxígeno (mg O₂/L)
- DQO Demanda química de oxígeno (mg O₂/L)
- IB Índice búfer (Adimensional, g/g)
- RDS Relación digestato entre sustrato(s) (g SV_{digestato}/g SV_{sustrato(s)})
- RFV Relación FORSU entre vinaza (g SV_{FORSU}/g SV_{vinaza})
- RIS Relación inóculo entre sustrato (g SV_{inóculo}/g SV_{sustrato(s)})
- ST Sólidos totales (Porcentaje de masa en base húmeda o cantidad de masa en g)
- SV Sólidos volátiles (Porcentaje de masa en base húmeda o cantidad de masa en g)
- SV/ST Sólidos volátiles entre sólidos totales (Adimensional, g/g)
- SV/SV Sólidos volátiles entre sólidos volátiles (Adimensional, g/g)
- TRH Tiempo de retención hidráulica (d)
- V/V Volumen entre volumen (Adimensional, L/L)

RESUMEN

La digestión anaerobia (DA) es una alternativa viable de valorización de las vinazas provenientes de la industria del alcohol y los vinos, así como de la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos (FORSU). La co-digestión anaerobia (CDA) es un tratamiento eficaz debido al balance de nutrientes que se puede lograr al combinar de manera adecuada los sustratos, y en caso de que uno o varios de ellos posean componentes tóxicos (como es el caso de la vinaza), estos componentes se diluyen. La CDA de vinaza ha sido ensayada con éxito variable en pocos estudios, usando diferentes co-sustratos. La CDA de la FORSU ha sido profundamente estudiada, combinándose con numerosos co-sustratos pero no con vinaza. Los nutrientes de la vinaza facilitan la DA y los tóxicos que contiene se diluyen en CDA. Por lo tanto, la vinaza y la FORSU son sustratos complementarios, así que el objetivo de este trabajo es evaluar el tratamiento de vinaza vía co-digestión anaerobia mesofílica con FORSU, buscando generar la mayor cantidad de metano posible.

La proporción o relación en que se mezclan los sustratos en una co-digestión anaerobia es importante porque de ésta depende el desempeño de la DA. Otra variable de gran importancia es la carga orgánica (CO) del reactor de CDA; a CO baja se da tratamiento a menos residuo y se produce menos metano del que es potencialmente posible producir. A CO demasiado grandes la CDA sufre un desbalance traducido en acidificación del reactor, inhibiendo el proceso de CDA. La frecuencia o régimen de alimentación también incide radicalmente en el desempeño de la CDA; manejando bien esta variable se puede tener una tasa alta de producción de biogás y metano, pero si la frecuencia de alimentación es muy baja y, por lo tanto, la masa alimentada en cada exhibición es grande, se puede incidir en golpes instantáneos de carga orgánica alta, reduciendo o frenando por completo la producción de biogás y metano.

En la primera fase experimental de este estudio se llevaron a cabo ensayos de CDA en reactores por lote a nivel laboratorio, dispuestos con distintas proporciones de vinaza y FORSU (sustratos). También se probaron distintas proporciones (o relaciones) de sustratos con digestato obtenido de un reactor de FORSU en funcionamiento previo y usado como inóculo. Se encontró que la mejor relación FORSU/vinaza (RFV) es de $10 \text{ g SV}_{\text{FORSU}}/\text{g SV}_{\text{vinaza}}$, y la mejor relación digestato/sustratos (RDS) es de $0.8 \text{ g SV}_{\text{digestato}}/\text{g SV}_{\text{sustratos}}$. Con las mejores condiciones mencionadas de RFV y RDS se generó la mayor producción de biogás: $571 \text{ LN/kg SV}_{\text{sustratos}}$, lo cual está en el rango medio de producción de biogás a comparación de las únicas investigaciones encontradas acerca de CDA de vinaza con otros sustratos (Dai *et al.*, 2015; Moraes *et al.*, 2015b; Syaichurrozi *et al.* y Zieminsky y Kowalska-Wentel, 2015) y también en comparación con investigaciones de DA de vinaza pura (Moletta, 2008; Sales *et al.*, 1988).

Posteriormente se llevó a cabo una segunda fase experimental (Fase experimental 2) en la que se pusieron en marcha dos reactores de CDA semicontinuos operados con los valores de RFV y RDS definidos en la primera fase. Estos reactores semicontinuos se operaron con cargas orgánicas de 1.33 y 1.75 $\text{g SV}_{\text{sustratos}}/\text{L}\cdot\text{d}$, identificándose con las claves R1.33 y R1.75, respectivamente. La CDA semicontinua duró 24 días, alimentándose cada cuatro días con vinaza y FORSU a los reactores, sin embargo, con este régimen los reactores R1.33 y R1.75 produjeron 87 $\text{LN/kg SV}_{\text{sustratos}}$ y 60 $\text{LN/kg SV}_{\text{sustratos}}$, respectivamente; cantidad muy baja, comparada con los valores de producción de biogás reportados en la literatura para la CDA de vinaza o DA de vinaza pura, que son siempre superiores a 300 $\text{LN/kg SV}_{\text{sustrato(s)}}$ (Belhadj *et al.*, 2013; Dai *et al.*, 2015; Moletta, 2008; Moraes *et al.*, 2015b; Sales *et al.*, 1988; Zieminsky y Kowalska-Wentel, 2015). Esto se debió a que la frecuencia de alimentación no fue adecuada porque se incidió en acidificación de los reactores semicontinuos, por efecto del llamado golpe instantáneo de carga orgánica alta, que también fue observable en los otros parámetros medidos: ácidos grasos volátiles (AGV), índice alfa (IA), índice búfer (IB), alcalinidad intermedia/alcalinidad parcial (AI/AP), porcentaje de sólidos y remoción de sólidos. También es probable que este régimen de alimentación, de cada 4 días, haya dañado la comunidad microbiana responsable de la DA en los reactores R1.33 y sobre todo en el R1.75, debido a las concentraciones inducidas de los tóxicos propios de las vinazas, como fenoles y melanoidinas, que pudieron resultar muy altas, especialmente en el momento en el que eran alimentados los reactores.

Ante esta situación se probó con un régimen distinto de alimentación que duró 12 días adicionales en los mismos reactores semicontinuos. En este nuevo régimen se alimentó la vinaza cada 2 días en lugar de cada 4, mientras que la FORSU continuó alimentándose cada 4 días. La CDA continuó operándose con las cargas orgánicas de 1.33 y 1.75 $\text{g SV}_{\text{sustratos}}/\text{L}\cdot\text{d}$ de cada reactor. El cambio de régimen de alimentación ocasionó mejoría en la producción de metano del R1.33. Asimismo, los otros parámetros; AGV, IA, IB, AI/AP, también confirmaron la estabilidad de la

CDA ocasionada por el nuevo régimen alimenticio. La producción total de metano a lo largo de los 36 días de co-digestión fue de 545 LN/kg $SV_{\text{sustratos}}$ para el R1.33 y de 78 LN/kg $SV_{\text{sustratos}}$ para el R1.75. La mejoría ocasionada por el cambio de régimen de alimentación sólo fue observada en el R1.33, que durante el segundo régimen de alimentación exhibió una producción de metano acumulada específica de 458 LN/kg SV y el R1.75 sólo produjo 18 LN/kg SV. El R1.75 no mostró mejoría con el segundo régimen de alimentación, debido a que, aparentemente, sus comunidades microbianas quedaron muy dañadas y no pudieron recuperarse de los golpes instantáneos de carga orgánica alta del régimen inicial de alimentación. También es posible que el R1.75 tampoco pudo recuperarse de las altas concentraciones de tóxicos aportados por la vinaza en el régimen inicial, en el momento de cada alimentación.

La producción de metano en la Fase experimental 2 de esta investigación, de 545 LN/kg $SV_{\text{sustratos}}$ en el R1.33, resultó mayor que la de codigestiones de vinaza similares realizadas por varios investigadores: Dai *et al.* (2015), Moraes *et al.* (2015b), Sales *et al.*, 1988 y Zieminsky y Kowalska-Wentel (2015); ya que en ninguna de estas investigaciones se superan los 500 LN/kg $SV_{\text{sustratos}}$.

1 INTRODUCCIÓN

La vinaza es un residuo industrial que se puede someter a digestión anaerobia con buenos resultados y proviene de la industria del alcohol etílico o de la industria de las bebidas alcohólicas fuertes (Moraes *et al.*, 2015a). La producción de vinazas en México en el año 2002 fue de 840, 000 toneladas solamente de la producción de etanol (Ramales y Barragán, 2002), por ello resulta necesario tratar este residuo ya que además posee un alto contenido de materia orgánica, arriba de 60 g de DQO/L (Moraes *et al.*, 2015a), y varios contaminantes como iones metálicos, fenoles, melanoidinas y otros compuestos que afectan el equilibrio biológico de los cuerpos de agua si se les vierte en éstos, como sucede en México (Dowd *et al.*, 1994; Romanholo *et al.*, 2011; Romero, 2012). En 2014 se produjeron 763,000 toneladas de vinaza solamente de la elaboración de Tequila (Gallardo-Valdez *et al.*, 2015). Además, por cada litro de alcohol o de cualquier bebida con un contenido alcohólico alto que se produce, se generan de 10 a 15 litros de vinaza (Romero, 2012).

Las alternativas más usadas para la disposición de vinaza incluyen actualmente su aplicación al suelo, llamada fertirrigación, que se realiza muchas veces de manera indiscriminada, provocando impactos ambientales como salinización de suelo (Madejón *et al.*, 2001), emisión de gases invernadero a la atmósfera, lixiviado de metales (Madrid y Díaz-Barrientos, 1998) y contaminación de mantos acuíferos. Cuando se desecha en cuerpos de agua la vinaza reduce la cantidad de oxígeno disuelto en ella, matando animales y plantas acuáticos (Freire y Cortez, 2000).

Por otro lado, los residuos sólidos urbanos (RSU) son una fuente de contaminación no sólo del suelo, sino también del agua, ya que los lixiviados que generan alcanzan los mantos freáticos y las aguas superficiales. El aire también se ve afectado por las emisiones de gases invernadero que genera la descomposición de la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos (FORSU), cuando sucede al aire libre. Los gases invernadero generan el calentamiento global y contribuyen al cambio climático, además de que la contaminación de agua y suelo incide negativamente en la flora, fauna y en daño directo a la especie humana (Hill, 2004). Para mitigar

estos problemas hay varias formas de disposición de los residuos, previa separación de la FORSU de la parte inorgánica de los RSU, como el reciclaje de la fracción inorgánica, compostaje, o la digestión anaerobia (DA) de la FORSU, que a veces se complementa con otros sustratos para hacer una co-digestión anaerobia (CDA).

De manera natural algunos microorganismos convierten los desechos orgánicos como la vinaza y la FORSU en sustancias menos peligrosas que se reincorporan a los ciclos naturales, e incluso en sustancias con valor económico, como por ejemplo el biogás que resulta de la DA (Mata-Álvarez, 2003; Hill, 2004). La digestión anaerobia es un proceso de descomposición de materiales biodegradables bajo condiciones controladas donde el oxígeno libre está ausente, y en el que bacterias mesofílicas o termofílicas anaerobias, bacterias facultativas y arqueas convierten a la materia orgánica en biogás con alrededor de 60% de metano y en un residuo semisólido llamado digestato (WRAP, 2010).

Para dirigirnos hacia una economía sostenible, el reemplazo de los combustibles fósiles por los renovables es sumamente importante y para esto la DA y la CDA representan una buena alternativa de generación de energía renovable en forma de biogás (ESTC, 2006). En años recientes la DA se ha convertido en una opción para el tratamiento sustentable de desechos orgánicos de alto contenido de humedad que no son tratables por incineración como la vinaza y algunas FORSU con alto contenido de humedad (Zupancic y Grilic, 2012), como es el caso de la FORSU usada en esta investigación y la vinaza. Los sistemas de DA proliferan progresivamente en los países desarrollados y se inclinan últimamente por los reactores de una sola etapa y digestión seca, es decir; con un solo reactor y más de 15% de sólidos totales (ST) (CEPA, 2008) aunque otros sistemas también operan con menor tendencia de proliferación y con éxito considerable (Rapport *et al.*, 2008).

A nivel industrial y semi-industrial el proceso de DA de varios desechos orgánicos se lleva a cabo en reactores con diversas configuraciones que frecuentemente involucran la adición de co-sustratos, es decir; de más de un material orgánico a digerir. A este tipo de digestiones se les llama co-digestiones anaerobias. Sin embargo, actualmente la mayoría de las tecnologías de DA trabajan con un sólo sustrato, aunque los reactores de CDA funcionan con éxito y buena producción de biogás y metano debido a las ventajas que otorga el combinar dos o más sustratos con propiedades complementarias (CEPA, 2008). La digestión anaerobia puede ser limitada por el desbalance de nutrientes, como la relación carbono/nitrógeno (Zupancic y Grilic, 2012) y por la falta de nutrientes como potasio, sodio, calcio y magnesio en forma iónica que contiene la vinaza en alta concentración (Zieminsky y Komalska-Wentel, 2015). La CDA que logra un buen balance de estos nutrientes, mediante el adecuado manejo de la relación en la que los sustratos se combinan, tiene por resultado un buen desempeño y una buena producción de metano. Otros factores que controlan la producción de metano en DA y CDA son la carga orgánica y la frecuencia de alimentación, ya que cuando se alimenta con baja frecuencia y mucha cantidad de sustrato, se incide en golpes instantáneos de carga orgánica alta (Li *et al.*, 2017). Los parámetros mencionados se estudian cuantitativamente en los capítulos siguientes de esta investigación.

La CDA de vinaza se ha ensayado en pocos estudios con éxito variable. La producción más alta encontrada en la bibliografía corresponde al estudio de Zieminsky y Kowalska-Wentel (2015), y fue de 766 LN biogás/kg $SV_{\text{sustratos}}$, de los cuales 452 LN/kg $SV_{\text{sustratos}}$ son de metano. En este estudio se ensayó la CDA de la vinaza con pulpa de remolacha ensilada. En cuanto a la DA de

vinaza por sí sola, la producción más alta encontrada en los estudios revisados fue de 700 LN de biogás/kg SV_{sustrato} (Belhadj *et al.*, 2013; Moletta, 2008). La presente investigación se enfocó en averiguar las proporciones de vinaza/FORSU, y la proporción de estos digestato/sustrato más adecuadas, así como el modo de operar un reactor semicontinuo de CDA para lograr una producción de biogás y de metano lo más grande posible.

1.1 Justificación

La Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996 establece límites máximos permisibles de contaminantes en descargas de aguas residuales a cuerpos receptores de actividades agroindustriales, dichos límites son superados por las vinazas generadas en el país (SEMARNAT, 1996), sin embargo, el 90% de las vinazas de tequila en México, son vertidos a los cuerpos de agua y al suelo sin tratamiento previo (Industria Alimenticia, 2013). En cuanto a la FORSU; la tendencia de las legislaciones internacionales se orienta a que los desechos sólidos sean tratados con compostaje, DA, reciclaje u otros métodos y no sean simplemente colocados en rellenos sanitarios (Mata-Álvarez, 2003). En la ciudad de México la producción de residuos sólidos municipales asciende a 4.6 millones de toneladas anuales, de las cuales la fracción orgánica constituye un 55.58% (GDF, 2010). Sin embargo, a la FORSU no se le puede tratar si no está separada de los inorgánicos. Además, las legislaciones y programas gubernamentales de la ciudad de México cada vez toman más en cuenta la separación de la FORSU de los RSU (GDF, 2010), de manera que la DA y la CDA tienen manera y necesidad de proliferar en los próximos años en esta zona del país.

A nivel mundial la escasez de suelo y la incontrolada contaminación debida a los gases y lixiviado producidos, hicieron de los rellenos sanitarios una opción no viable, aunque históricamente han sido el principal método de manejo de los residuos sólidos, esto; en el mejor de los casos, ya que los tiraderos al aire libre son mucho más frecuentes en los países en desarrollo. Con la intención de lograr la sustentabilidad en el manejo de sólidos la jerarquía que se necesita imponer, en cuanto a métodos de tratamiento de residuos sólidos urbanos, ya está cambiando a minimización, recuperación, incineración y, por último, rellenos sanitarios (Al Seadi *et al.*, 2013).

El aprovechamiento de biogás que involucra la DA tecnificada de desechos orgánicos disminuye la generación de gases invernadero, lo cual ha contribuido a la creciente proliferación de la DA (Batstone *et al.*, 2002). La digestión anaerobia posee ventajas ambientales y energéticas en comparación con otras maneras de disposición de los residuos; el biogás generado por la DA de vinaza tiene un alto calor de combustión y por lo tanto representa una atractiva fuente alternativa de energía y una manera de tratar este residuo (Moraes *et al.*, 2015a). La adición de co-sustratos en la DA de vinaza representa una estrategia prometedora y de reciente proliferación, ya que la DA de vinaza por sí sola es una operación que tiene varias complicaciones; entre ellas la acidez del residuo (pH alrededor de 4) y la toxicidad de algunos compuestos como fenoles, compuestos orgánicos diversos y metales. Ambas, condiciones desfavorables para la DA.

La CDA de la vinaza, además de diluir su acidez y los compuestos tóxicos inherentes a ésta; en ocasiones balancea la proporción C/N, que debe estar entre 20 y 30 para DA (Zupancic y Grilic, 2012), incrementa la materia orgánica biodegradable y promueve la sinergia entre microorganismos involucrados en la DA (Mata-Álvarez *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2012). La

vinaza que se usó en la presente investigación proviene de un ingenio azucarero-alcoholero de Veracruz y tiene una C/N de 18, mientras que la FORSU, proviene del mercado de abastos de Tultitlán, estado de México, y tiene una C/N de 7. Al combinar estos dos sustratos se buscó elevar la relación C/N de la FORSU, diluir la acidez y compuestos tóxicos de la vinaza, aumentar su biodegradabilidad (Buendía, 2009), así como enriquecer a la co-digestión con los nutrientes ya mencionados que contiene la vinaza, como calcio, magnesio y potasio.

La perspectiva a futuro para la DA es que siga creciendo en cuanto a capacidad instalada y número de plantas (Mata-Álvarez, 2003). Uno de los desarrollos más importantes que promete proliferar es la co-digestión anaerobia, ya que tiene potencial económico y es una fuente alternativa de energía renovable para sustituir los combustibles fósiles (Weiland, 2010).

Hasta la fecha no se ha ensayado la CDA de vinaza con FORSU, no obstante que la combinación de estos residuos representa las ventajas ya mencionadas. Por lo anterior, este trabajo determinó mediante ensayos en laboratorio las condiciones en las que la vinaza puede ser tratada con FORSU, es decir; la proporción en que estos sustratos se deben combinar, llamada relación FORSU/vinaza (RFV) para la co-digestión de estos dos importantes residuos. También se determinó la proporción de digestato (proveniente de la DA de FORSU), usado como inóculo, que debe agregarse a la vinaza y a la FORSU (sustratos) al comienzo de una digestión por lote para obtener la mayor producción de metano; esta proporción es llamada en este ensayo: relación digestato/sustrato (RDS), aunque también es conocida en otros textos como relación inóculo/sustrato (RIS). El presente trabajo también tuvo por objeto conocer las condiciones en que se debe operar un reactor semicontinuo de vinaza y FORSU, mediante el ensayo de diferentes cargas orgánicas y diferentes regímenes de alimentación que consisten respectivamente en diferentes flujos y frecuencias de alimentación de los sustratos, ya que estos dos parámetros son de gran importancia en DA y CDA (Li *et al.*, 2017; Babae, A. y Shayegan, J., 2011; Márquez y Martínez, 2011). De este modo se busca abrir camino para eventualmente incentivar a la industria azucarera-alcoholera a implementar sistemas de tratamiento de vinaza en sus instalaciones con FORSU o a recurrir a sistemas externos de tratamiento de vinaza con FORSU, que produzcan energía en forma de biogás con metano.

Tomando en cuenta las necesidades y legislaciones ambientales actuales mencionadas, el hecho de que las industrias del alcohol y vinos no cuentan con infraestructura para el tratamiento de vinaza (Pereira y Pereira, 2008) y que la digestión anaerobia de la FORSU se realiza en una muy reducida escala y sólo por empresas de capital extranjero en México; una tecnología como la que se estudió en la presente investigación, que da tratamiento a estos dos residuos complementarios, resulta prometedora. De esta manera se espera reducir la contaminación en suelo, agua y aire que ocasiona la vinaza y la FORSU, al mismo tiempo que se produce metano con mayor eficiencia que la que se ha logrado con anterioridad en estudios similares.

1.2 Objetivo general

Evaluar el tratamiento de vinaza vía digestión anaerobia con FORSU buscando generar la mayor cantidad de metano posible.

1.3 Objetivos particulares

1. Determinar la relación de FORSU/vinaza y de digestato/sustratos más adecuadas para lograr la mayor producción de metano en co-digestión anaerobia.
2. Determinar el modo de operación de un sistema semicontinuo de DA de FORSU y vinaza.

1.4 Alcances

1. La fase experimental se llevó a cabo utilizando FORSU del mercado de abastos del municipio de Tultitlán y digestato como inóculo de la planta piloto de DA de la UPIIA de la Facultad de Química de la UNAM, que trata con esta FORSU y está ubicada en el municipio de Cuatitlán Izcalli. La vinaza proviene de un ingenio azucarero-alcoholero del estado de Veracruz.
2. La co-digestión se realizó en reactores a nivel laboratorio.

2 ANTECEDENTES

2.1 Vinaza

Vinaza es el nombre que se le da a la corriente del desecho de la destilación de diversos sustratos como melazas o jugos para la obtención de alcohol o bebidas alcohólicas, contiene altos niveles de compuestos orgánicos y nutrientes como calcio, magnesio, potasio, nitrógeno y fósforo. Esta corriente de desecho sale a una temperatura de 85-90°C (Romanholo *et al.*, 2011). El contenido de melanoides o moléculas melanoidinas le otorga su característico color café oscuro. Además, contiene una alta proporción de ácidos orgánicos. En la Figura 2.1 se muestra un esquema de la procedencia de la vinaza en el proceso de obtención de etanol (Christofolletti *et al.*, 2013):

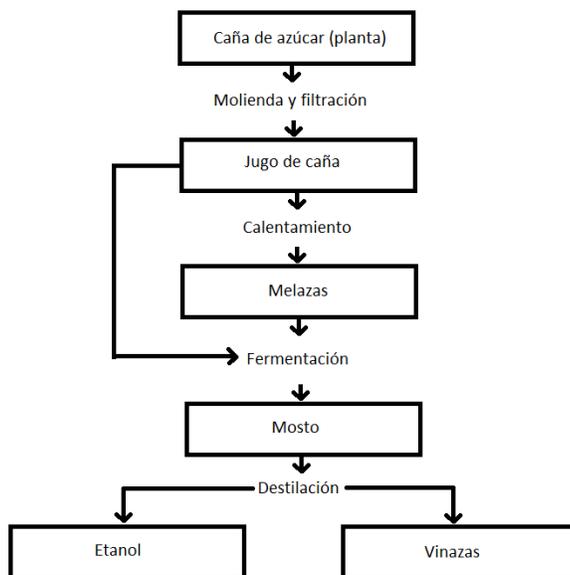


Figura 2.1. Proceso de obtención de etanol (Christofolletti *et al.*, 2013)

Nota: en la Figura 2.1 se observa que, dependiendo el propósito de la industria, se puede destilar tanto el jugo de caña directamente, como las melazas obtenidas a partir de éste.

No hay datos publicados precisos acerca de la producción de vinaza en México aunque se puede estimar a partir de la literatura que se producen alrededor de 840,000 ton anualmente, sólo de la producción de etanol, (Ramales y Barragán, 2002) y en 2014 se produjeron 763,000 ton de vinaza proveniente de la elaboración de Tequila (Gallardo-Valdez *et al.*, 2015). En la actualidad la vinaza es usada como fertilizante en un proceso llamado fertirrigación, sobre todo en Brasil, donde la industria de bioetanol es la más desarrollada del mundo. Sin embargo, los impactos de esta práctica incluyen emisión de gases invernadero y salinización del suelo (Prado *et al.*, 2013).

2.1.1 Procedencia y características físico-químicas

Las características de la vinaza dependen del material con el cual fue originada, como melazas o jugos, provenientes de caña de azúcar u otros cultivos. En el caso de la vinaza de azúcar de caña, su composición varía de acuerdo con la alimentación al proceso de fermentación, ya sea jugo de caña, melaza de caña o ambos. En plantas que producen azúcar y etanol, la vinaza se deriva de las melazas y el jugo. Indistintamente de su origen, los principales compuestos orgánicos presentes en la vinaza de caña de azúcar reportados en la literatura consisten de ácidos orgánicos, principalmente lactato y acetato, así como alcoholes como glicerol y etanol, además de cantidades pequeñas de fenoles (alrededor de 1 mg/L) (Dowd *et al.*, 1994; Benke *et al.*, 1998).

La vinaza que proviene de melazas, como la que fue usada en esta investigación, presenta valores muy altos de DQO (85 g/L o más), en comparación con la vinaza proveniente de jugo de caña. Altas concentraciones de potasio son observadas en vinaza proveniente de melazas, así como calcio, magnesio y fósforo, en promedio y respectivamente: 4.5, 2, 0.6 y 0.08 g/L (Moraes *et al.*, 2015a). Sin importar la procedencia de la vinaza, ésta contiene alta concentración de materia orgánica (DQO alrededor de 60 g/L o más), potasio, y en menor cantidad azufre, nitrógeno, fósforo, calcio y magnesio (Moraes *et al.*, 2015a). Los sulfatos también están presentes en las vinazas, con rango de 2.3 a 4.3 g/L (Acosta *et al.*, 2013). Otros componentes de las vinazas provenientes de la fermentación de melazas son células muertas de levadura, azúcar residual y sustancias orgánicas diversas solubles e insolubles como glicerol, sorbitol, ácido láctico y succínico, y en general una gran gama de alcoholes, aldehídos, cetonas y ésteres (Molina y Quiñones, 2012).

Los fenoles y melanoidinas de la vinaza son compuestos tóxicos a microorganismos presentes en los procesos de las plantas de tratamiento de agua, y por lo tanto no son tratables idealmente en éstas (Siles *et al.*, 2011). Algunos compuestos de color fuerte, característicos de la vinaza, resultan tóxicos para todos los seres vivos, incluyendo los microorganismos (Tiwari *et al.*, 2012), por lo que podrían afectar a los microorganismos responsables del proceso de DA. De los fenoles, hay compuestos que son mucho más tóxicos que otros, en un estudio se identificaron 15 componentes tóxicos de las vinazas; muchos de estos componentes fueron fenoles y ácidos carboxílicos, los más tóxicos resultaron ser el 1, 2, 3-trimetoxi-5-metil benceno y el 3, 4, 5-trimetoxi fenol (Fagier *et al.*, 2015). A continuación, se muestra una compilación de caracterizaciones físico-químicas de vinaza proveniente de melazas, en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Caracterizaciones físico-químicas de vinazas provenientes de melazas

| DQO (g/L) | DBO (g/L) | N (g/L) | P (g/L) | K (g/L) | Ca (g/L) | Mg (g/L) | TS (g/L) | VS (g/L) | Fenoles (mg/L) | Azúcares reducidas (g/L) | pH | Referencia |
|--------------|--------------|-------------|---------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------------|--------------------------------|-------------|-----------------------------------|
| 65 | 25 | 0.5- 1.6 | 0.04- 0.13 | 3.1- 6.5 | 0.3- 3.6 | 0.3- 0.9 | 82 | 60 | - | 9.5 | 4.2- 5.0 | Costa <i>et al.</i> , 1986 |
| 52 | - | 0.77 | 0.04 | 2.5 | 1.75 | 0.62 | - | - | - | - | 4.4 | Cail y Barford, 1985 |
| 84.9 | 39 | 1.23 | 0.19 | 5.1 | - | - | - | - | - | - | 4.5 | Craveiro <i>et al.</i> , 1986 |
| 42 | 11.3 | 0.07 | 0.2 | 2.3 | 0.46 | 0.29 | 158 | n. d. | 1.1 | 1 | 3.9 | Romanholo <i>et al.</i> , 2011 |

Nota: el guion significa que no hay dato.

2.1.2 Problemática

Existe un conocimiento limitado en cuanto a la digestión anaerobia de vinaza y por lo tanto el tratamiento con esta tecnología es prácticamente inexistente en México, aunque no tanto así en otros países. México produce grandes cantidades de vinaza (véase capítulo 1), muy frecuentemente cerca o dentro de los centros urbanos donde se genera también la FORSU. El 90% de la vinaza de tequila en México se tira a los ríos o al suelo sin ningún tratamiento (Industria Alimenticia, 2013) y es sabido que cuando se desecha en el agua, la vinaza reduce la cantidad de oxígeno disuelto en ella, matando animales y plantas acuáticos (Freire y Cortez, 2000). Si esta cantidad de vinaza se aprovechara en una digestión anaerobia se generarían 20 millones de metros cúbicos de biogás, lo que equivale a 16 millones de litros de gasolina (CIEMAT, 1989), o a 9 millones de kWh; suficiente electricidad para 18 mil hogares en un mes, si se genera electricidad a partir del biogás de acuerdo con el estudio de Nogueira *et al.* (2015).

La legislación mexicana, en la Norma Oficial mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996, establece límites máximos permisibles de contaminantes en descargas de aguas residuales a cuerpos receptores de actividades agroindustriales. En los parámetros de ST, DBO y nitrógeno total, los límites máximos son superados ampliamente por cualquier vinaza (SEMARNAT, 1996), incluida la que se usó en la presente investigación, sin embargo, gran parte de estos desechos, como ya se mencionó, se vierten a los cuerpos de agua o al suelo en México (Industria Alimenticia, 2013). Cabe mencionar que los fenoles no están regulados en la legislación mexicana vigente.

Logrando un mayor conocimiento del proceso de DA de la vinaza se podría potenciar la rentabilidad de la industria azucarera-alcoholera y el desarrollo de políticas gubernamentales que estimulen su tratamiento (Moraes *et al.*, 2015a). 763,000 toneladas de vinaza solamente de tequila fueron producidas en 2014 en México, lo cual es equivalente a la contaminación que ocasionarían 4.8 millones de habitantes en el mismo periodo de tiempo (Gallardo-Valdez *et al.*, 2015). En cuanto a la producción de alcohol de 96°, se cuenta con cifras anuales de producción de 70 millones de litros de alcohol en el año 2002, los cuales equivalen aproximadamente a

840,000 toneladas de vinaza producidos (Ramales y Barragán, 2002). La industria del mezcal en Oaxaca también es una importante fuente de vinaza; sólo en ese estado se produjeron 8000 toneladas de mezcal en el año 2000, lo que equivale aproximadamente a 90,000 toneladas de vinaza (Ramales y Barragán, 2002). Saliendo del panorama nacional: se calcula que la producción de vinaza en Brasil es de 191 millones de toneladas al año (Pereira y Pereira, 2008). Salomon y Lora (2009), consideran que si toda la vinaza producida en Brasil fuera sometida a DA y luego a generación de electricidad en microturbinas se produciría el equivalente al 16% de toda la energía producida en la Unión Europea a partir de biogás en el año de 2011. Para optimizar el uso de energía en la industria alcoholera-azucarera, la vinaza no debe ser considerada como un residuo sino más bien como un recurso valorizable para ser usado en la generación de energía por DA (Moraes *et al.*, 2015a).

2.1.3 Métodos de disposición o tratamiento

Las alternativas principales para el uso y disposición de vinaza son mencionadas a continuación. De acuerdo con Laime *et al.* (2011), la ya mencionada fertirrigación se lleva a cabo en la actualidad con frecuencia, mientras que la combustión, producción de levaduras, digestión anaerobia, incineración y otras, aún no son usadas ampliamente o están en etapa de investigación.

Fertirrigación: Es el método más comúnmente usado y el de menor costo de inversión; consiste en la aplicación de vinaza en el suelo mediante irrigación de cultivos de caña de azúcar (Camargo *et al.*, 2009). Sin embargo, la aplicación de vinaza como fertilizante acarrea la problemática ya mencionada: salinización del suelo, contaminación de mantos freáticos y además el desbalance de nutrientes en el suelo, principalmente manganeso (Agrawal y Pandey, 1994).

Concentración de vinaza: Se realiza por evaporación y es una alternativa para la disposición de este residuo. El problema con esta manera de reducir el volumen del residuo es el alto costo energético para el calentamiento. La vinaza concentrada puede usarse para fabricar alimento para ganado por sus altos niveles de nutrientes (Laime *et al.*, 2011).

Digestión anaerobia: La vinaza es una fuente potencial de producción de biogás, y el proceso de DA constituye una solución factible para el tratamiento de este residuo (Albanez *et al.*, 2016; Mata-Alvarez *et al.*, 2014; Moraes *et al.*, 2015a; Ziemiński y Kowalska-Wentel, 2015).

2.2 Fracción Orgánica de los Residuos Orgánicos Urbanos (FORSU)

Trece billones de toneladas de residuos sólidos son producidos al año en el mundo, de los cuales el 46% es materia orgánica (Al Seadi *et al.*, 2013). La fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos es la parte de éstos que proviene de origen orgánico (LGPGIR, 2015). La Ley de Residuos Sólidos define a los residuos orgánicos como todo residuo sólido biodegradable o todo residuo que pueda ser sujeto a compostaje (GDF, 2003). Por lo tanto, la FORSU puede incluir todo desecho de origen biológico como los restos de plantas; hojas, ramas, cáscaras, frutos en descomposición, restos de frutas o verduras, así como estiércol, huesos, residuos cárnicos, telas de fibras naturales como el lino y el algodón, el papel, entre otros; aunque algunos de estos componentes a veces no se consideran como orgánicos. Cabe mencionar que se ha publicado un programa de gestión integral de los residuos sólidos que busca promover acciones encaminadas a aprovechar la FORSU mediante procesos biológicos como la DA (GDF, 2010).

Los residuos sólidos urbanos se generan en casas habitación, además de los que provienen de cualquier otra actividad dentro de establecimientos o en la vía pública que generen residuos con características domiciliarias y los resultantes de la limpieza de las vías y lugares públicos (LGPGIR, 2015). Hay significativas diferencias entre regiones en cuanto a la cantidad y proporción de RSU y FORSU. El banco mundial (Hoornweg y Bhada-Tata, 2012) indica que el este de Asia y la zona del pacífico tienen la más grande proporción orgánica de RSU (62%). El total de FORSU es más alto en los países de la Organización para la Co-operación Económica y Desarrollo (OCED), que incluye más de treinta países de todo el mundo: como se observa en la Figura 2.2, donde aparecen países de la OCED; México desecha una cantidad de 250 kg/cápita/año de FORSU equivalentes a 30 mil millones de toneladas al año, una cantidad mediana comparada con los demás países. La producción de FORSU y RSU en el mundo es variada, va en ascenso y México no es la excepción (Hoornweg y Bhada-Tata, 2012).

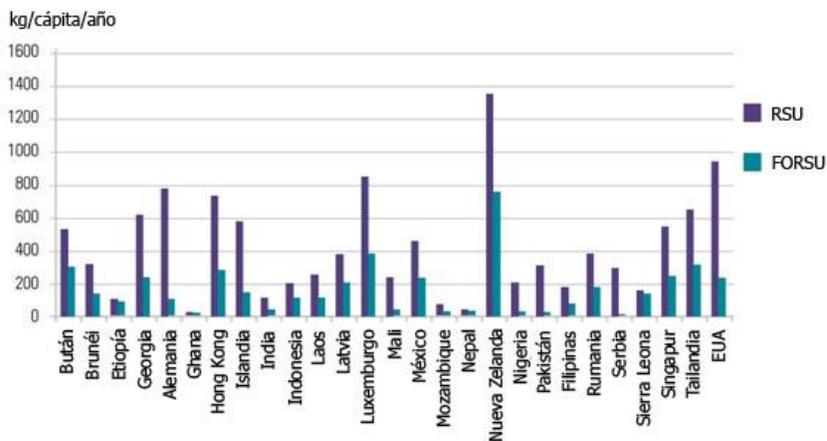


Figura 2.2. Producción de FORSU y RSU en los países de la OCED (Hoornweg y Bhada-Tata, 2012)

2.2.1 Formas de separación

El hecho de que los residuos sólidos urbanos no son separados en su fracción orgánica e inorgánica desde su desecho, limita el uso de la DA como alternativa para el tratamiento de éstos. La cantidad y composición de la FORSU tiene grandes variaciones que dependen de factores como la zona geográfica y la época del año, incluso dependen del poder adquisitivo de la población que la generó (Al Seadi *et al.*, 2013). La manera en que se separa la FORSU de los desechos municipales también modifica su composición y características, así como el comportamiento de los tratamientos a los que es sometida, incluyendo la DA (Mata-Álvarez, 2003).

La implementación de la recolección de RSU separados en FORSU y desechos no orgánicos es producto de un proceso complejo de toma de decisiones basado en muchos factores socioeconómicos. La fracción orgánica, cuando es obtenida de la separación de residuos al momento de ser producidos, es de especial interés para la DA, debido a su más alto contenido de sólidos volátiles en comparación con la fracción orgánica separada mecánicamente (Bolzonella *et al.*, 2005).

Cuando la fracción orgánica de los residuos sólidos municipales es separada en fuente, es decir; al momento de que se produce, el porcentaje de material inerte es mucho menor (Mata-Álvarez, 2003), lo cual resulta en una alimentación más adecuada para la DA. La separación en fuente de la FORSU no sólo facilita la DA sino que también ayuda a que el digestato pueda usarse de manera segura y benéfica como fertilizante (Al Seadi *et al.*, 2013). Al llegar a la digestión anaerobia, la FORSU puede tener materiales no orgánicos, incluso si fue separada en fuente puede contener metal y plástico; por lo tanto en las plantas de DA en ocasiones hay separación visual de tales contaminantes por medios manuales o robóticos además de una separación basada en magnetismo, densidad y tamaño previo a que los residuos entren a la digestión (Rapport, *et al.*, 2008).

2.2.2 Características físico-químicas

Las características físicas y químicas de la FORSU son esenciales para el desempeño de la DA. Por ejemplo, el potencial de producción de biogás y metano depende directamente de las características de la FORSU, su biodegradabilidad y su contenido de carbohidratos, proteínas y lípidos, así como la fracción de celulosa, hemicelulosa y lignina. Debido a los diferentes porcentajes de estas fracciones (celulosa, hemicelulosa, lignina) en la FORSU, la biodegradabilidad difiere significativamente (Hartmann y Ahring, 2006). Factores como el pH bajo y el alto contenido de proteínas pueden inhibir el proceso al grado de detenerlo (Mata-Álvarez, 2003).

La biodegradabilidad en DA y la capacidad que tiene la FORSU de convertirse en metano dependen de sus componentes (Hartmann y Ahring, 2006). Los huesos de animales, semillas y cascarones de huevo, aunque frecuentemente son clasificados como fracción orgánica tienen efectos negativos en los digestores, en los equipos intermediarios o en la calidad del digestato (Campuzano y González-Martínez, 2016). Si la caracterización química de la FORSU reporta una alta proporción de proteínas, azúcares y lípidos, y bajo o no muy alto en ligninas podemos

suponer que el rendimiento para la producción de biogás y metano será bueno (Hartmann y Ahring, 2006).

Las características de la FORSU de la ciudad de México se presentan a continuación, a partir de los resultados obtenidos en el estudio de Campuzano y González-Martínez (2016), que obtuvo los siguientes valores de importancia para la DA de la FORSU, (Tabla 2.2).

Tabla 2.2. Características de la FORSU de la ciudad de México (Campuzano y González-Martínez, 2016)

| Parámetro | Valor | Unidades |
|--------------------|--------------|-----------------|
| Humedad | 70 ± 0.4 | % |
| Sólidos totales | 297 ± 4.0 | g/kg |
| Sólidos volátiles | 223 ± 4.1 | g/kg |
| Sólidos fijos | 75 ± 0.5 | g/kg |
| DQO | 304 ± 11.4 | g/kg |
| Carbohidratos | 118 ± 6.9 | g/kg |
| Fibras crudas | 88 ± 0.4 | g/kg |
| Grasas y aceites | 39 ± 3.9 | g/kg |
| Proteínas | 34 ± 0.8 | g/kg |
| Lignina | 30 ± 1.9 | g/kg |
| Celulosa | 47 ± 1.9 | g/kg |
| Hemicelulosa | 12 ± 0.2 | g/kg |
| Nitrógeno Kjeldahl | 5.4 ± 0.1 | g/kg |
| Fósforo total | 1.8 ± 0.05 | g/kg |

El tamaño de los residuos también tiene influencia directa en el proceso de digestión anaerobia. Es posible encontrar residuos con dimensiones no aptas para el proceso de DA, los cuales deben ser reducidos por maceración, picado u otro tratamiento (Al Seadi *et al.*, 2013).

La revisión de diferentes estudios en los que se realizó caracterización de muestras de FORSU para DA en varios países, hecha por Campuzano y González-Martínez, (2016) arroja resultados con variación en pH de 4.1 a 6.2 en la FORSU, otras características presentan una variación muy grande, como el porcentaje de sólidos totales, que va de 15 a 50.2%, el promedio es 27.3%. Los sólidos volátiles resultaron de 13.3 a 36.1%. Las variaciones se deben a la diferente composición de los residuos, las diferentes definiciones que se tienen de lo que es y no es FORSU y a los tratamientos previos que se le dan a los residuos para separarlos. Esto proporciona un panorama de la composición y características de los residuos a nivel mundial, para así establecer posibles correlaciones entre el comportamiento de la digestión anaerobia de la presente investigación y las características de los residuos que se manejan en la misma.

2.2.3 Métodos de disposición o tratamiento

Los principales métodos de disposición de la FORSU son los rellenos sanitarios, el compostaje, la incineración y la digestión anaerobia. El uso de una u otra alternativa depende del terreno disponible, la normatividad vigente y la situación económica de la población. Los sistemas con mayor uso de tecnología son los más costosos pero generalmente también son los que logran una mejor neutralización de los contaminantes y menor emisión de gases invernadero (Al Seadi *et al.*, 2013).

De los 1.3 billones de toneladas de RSU que se producen anualmente en el mundo, y de los cuales el 46% es basura orgánica, sólo una pequeña porción recibe algún tipo de tratamiento que no sea simplemente ponerla en un relleno sanitario o en un tiradero al aire libre. Si existe la infraestructura y políticas necesarias para disponer de los desechos en una manera más sustentable, la variabilidad y complejidad de los mismos obliga a establecer rutas específicas tecnificadas para su tratamiento y eventual estabilización (Hoorweg y Bhada-Tata, 2012). Por ejemplo, los desechos derivados de árboles, como hojas y ramas que tienen un alto contenido de lignina, son más aptos para compostaje o incineración que para DA (Al Seadi *et al.*, 2013). A continuación, se enuncia una breve revisión de los métodos más usados de tratamiento y disposición de desechos.

Rellenos sanitarios: La FORSU puede ser dispuesta llevándose a un relleno sanitario, que es lo más frecuente y lo que se ha hecho durante siglos. Es el método más usado en la mayoría de los países en desarrollo. Los rellenos sanitarios se han convertido en el principal método de disposición de desechos porque en comparación con la incineración no requieren grandes cantidades de energía debido al frecuente contenido alto de humedad, que complica el calentamiento e incineración (Idris *et al.*, 2004). Los rellenos sanitarios tradicionales, sin tecnificación ni separación de residuos, contribuyen grandemente con el calentamiento global al emitir gases invernadero (Nuruljannah *et al.*, 2015). Aunque los rellenos sanitarios ofrecen un método económico de disposición de los residuos, el tremendo incremento en la cantidad de desechos puede acelerar el daño al ambiente, mediante la contaminación al aire y agua asociados (Nuruljannah *et al.*, 2015).

La disposición de la FORSU hacia los rellenos sanitarios no siempre está carente de tecnificación, ya que existen instalaciones con recuperación de gas y a veces también recirculación de lixiviado. El beneficio de los procesos que recolectan biogás de los rellenos sanitarios es la oportunidad que ofrecen de usar los constituyentes orgánicos de la FORSU para generar electricidad relativamente manejable y limpia (Braber, 1995).

Compostaje: El compostaje ocurre naturalmente como parte del proceso de descomposición de la materia orgánica en el suelo, en la presencia de oxígeno atmosférico. El proceso técnico de compostaje es esencialmente una versión controlada y acelerada del proceso natural. El producto del compostaje es la composta, que se usa como mejorador de suelos o fertilizante, su aplicación aporta humus, macro y micronutrientes de lenta liberación, lo cual contribuye a la retención de la humedad en el suelo y mejora la estructura y textura del mismo. Usar composta producto de la FORSU es considerado un proceso sustentable (WRAP, 2010). La aplicación de composta normalmente resulta en un efecto positivo en los cultivos y en la restauración de suelos. Los

usos en la agricultura de los residuos tratados como composta han sido benéficos para varios cultivos como maíz, sorgo, pastos de forraje, lechuga y otros (Shiralipour *et al.*, 1992).

Digestión anaerobia: La DA es uno de los métodos de tratamiento que promete una solución sustentable para reducir y estabilizar la vinaza y la FORSU, a diferencia, por ejemplo, de la fertirrigación o de los rellenos sanitarios, respectivamente (Idris *et al.*, 2004). Se trata de un proceso que produce biogás, una combinación de CO₂ y CH₄ principalmente, involucrando una comunidad microbiana variada. Además del biogás, también hay producción de digestato, el cual a su vez se puede destinar a compostaje (Mata-Álvarez, 2003).

Tratamiento mecánico-biológico (TMB). Es un conjunto de procesos que consisten en modificaciones mecánicas y biológicas a la FORSU y que no son definitivos, es decir, que su producto no se puede disponer a la naturaleza o para su aprovechamiento directo en actividades humanas. Una planta de TMB separa y seca los reciclables de los RSU y también produce una fracción orgánica para posterior compostaje o DA, a veces en las mismas instalaciones (Al Seadi *et al.*, 2013).

2.3 Digestión Anaerobia

La digestión anaerobia es un proceso natural que convierte la biomasa en energía y que ha sido usado por más de cien años para estabilizar una variedad de desechos (Mata-Álvarez *et al.*, 2011). La DA consiste en la descomposición de materiales biodegradables bajo condiciones controladas donde el oxígeno libre está ausente, y en el que bacterias mesofílicas y termofílicas anaerobias, bacterias facultativas y arqueas convierten al sustrato en biogás y un residuo semisólido llamado digestato (WRAP, 2010). Alta carga orgánica, baja producción de sólidos y producción de energía son algunas de las mayores ventajas de la digestión anaerobia con respecto a otros métodos de disposición de residuos orgánicos. La producción y aprovechamiento de biogás con metano que involucra el proceso de DA disminuye la generación de gases de invernadero, lo cual ha contribuido a la creciente proliferación y popularidad de la DA (Batstone *et al.*, 2002). La reducción de agentes patógenos es otra característica de la DA (Mata-Álvarez *et al.*, 2011). Además, los productos de la DA (digestato y biogás) tienen valor y pueden venderse (Roos, 1991).

El biogás que se genera en la DA contiene aproximadamente 65% de metano y 35% de dióxido de carbono y es producido en ausencia de oxígeno gracias a una pequeña cantidad de biomasa bacteriana (Mata-Álvarez, 2003). Ya sea usado directamente como combustible o como medio de producción de electricidad, el biogás producido mediante la digestión de los residuos orgánicos es fácilmente aprovechado.

2.3.1 Bioquímica de la digestión anaerobia

Para descomponer los sustratos de la digestión anaerobia se requieren rutas metabólicas complejas que son llevadas a cabo por poblaciones microbianas que son altamente dependientes de la naturaleza del sustrato, ya sea vinaza, FORSU u otro, dependen del pH, temperatura, concentración de hidrógeno y otros parámetros (Mata-Álvarez, 2003). En la Figura 2.3 se muestra un esquema de la ruta metabólica de la digestión anaerobia que va desde los compuestos orgánicos de cadena larga (proteínas, carbohidratos y lípidos) hasta los productos finales,

metano y dióxido de carbono (Gujer y Zehnder, 1983), los porcentajes presentados en la imagen pertenecen al balance de la digestión de lodos de aguas residuales en términos de DQO.

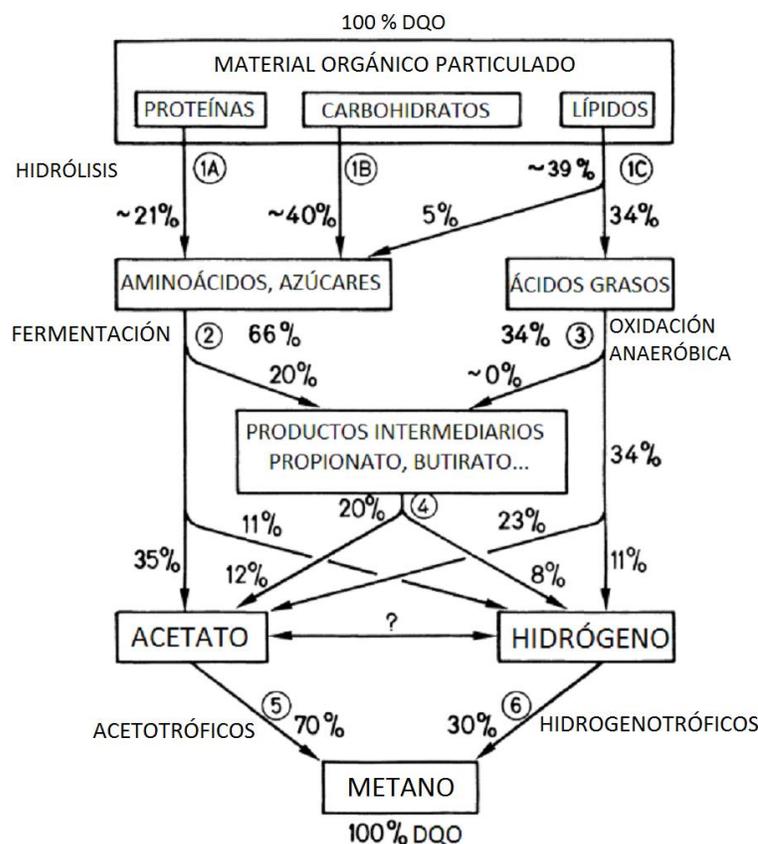


Figura 2.3. Etapas de la biodegradación de la materia orgánica compleja en DA, adaptada de Gujer y Zehnder (1983).

Los porcentajes indican el flujo de productos estequiométricamente en forma de equivalentes de DQO. Solamente el flujo neto de productos (descomposición menos biomasa formada) a través de las células es indicado. Los números en círculos identifican diferentes procesos (Gujer y Zehnder, 1983):

- 1.- Hidrólisis de biopolímeros (A: proteínas, B: carbohidratos y C: lípidos)
- 2.- Fermentación de aminoácidos y azúcares
- 3.- Oxidación anaerobia de ácidos grasos de cadena larga y alcoholes
- 4.- Oxidación anaerobia de productos intermedios como ácidos grasos volátiles (AGV) (con la excepción del ácido acético)
- 5.- Conversión de acetato a metano
- 6.- Conversión de hidrógeno a metano

Las etapas principales de la digestión anaerobia son: hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis. Esta puede ser hidrogenotrófica o acetoclástica, de acuerdo a si los

microorganismos metanogénicos se alimentan de hidrógeno o de ácido acético, respectivamente (Mata-Álvarez, 2003). Existe un delicado equilibrio e interrelaciones diversas entre estas etapas; explicadas a continuación.

2.3.1.1 Hidrólisis

Para que los microorganismos puedan acceder al potencial de energía química de la materia orgánica, las cadenas largas de las moléculas orgánicas deben ser fragmentadas a sus partes constituyentes, los monómeros. Estos monómeros como las azúcares, aminoácidos y ácidos grasos de cadena corta y larga (provenientes de los carbohidratos, proteínas y lípidos, respectivamente) están en estado de biodisponibilidad y los microorganismos pueden usarlos para nutrirse (Zupancic y Grilic, 2012). Los procesos de ruptura de cadenas largas a los monómeros correspondientes recibe el nombre de hidrólisis y lo hacen las bacterias hidrolíticas por medio de exo-enzimas hidrolíticas que descomponen los compuestos de alto peso molecular, ya sean solubles o no solubles. La actividad de estas enzimas puede ser inhibida por la acumulación de azúcares y aminoácidos (Mata-Álvarez, 2003). La producción de las enzimas que descomponen las proteínas se ven inhibidas por la acumulación de aminoácidos en el sistema (Sanders, 2001).

La siguiente etapa que es la acidogénesis, está limitada en velocidad por la hidrólisis. Se ha concluido que la cinética del proceso global de DA está determinada, más que por el crecimiento de los microorganismos, por la velocidad de la hidrólisis (Mata-Álvarez, 2003). Debido a la limitación que representa la etapa de hidrólisis, algunas de las estrategias para mejorar la DA, como los pretratamientos de los sustratos, están enfocados en acelerarla, por ejemplo, los de disminución de tamaño de partícula y los pretratamientos térmicos o ácidos.

2.3.1.2 Acidogénesis

La acidogénesis es la etapa que se encarga de descomponer los ácidos grasos de cadena larga insolubles originados en la hidrólisis de los lípidos, así como los demás productos de la hidrólisis a productos más biodisponibles como ácidos grasos volátiles, alcoholes y aldehídos, mediante el proceso de fermentación y oxidación anaerobia, aunque también persisten después de la acidogénesis algunos ácidos de cadena larga. También son producidos hidrógeno, acetato y dióxido de carbono (Khanal, 2008). La mayoría de los productos de la acidogénesis son ácidos grasos de más de dos átomos de carbono (Khanal, 2008).

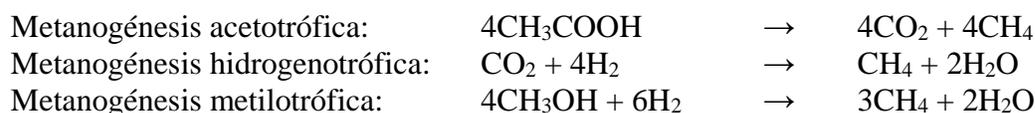
2.3.1.3 Acetogénesis

La acidogénesis ya ha convertido en acetato e hidrógeno a parte de las moléculas, mediante la oxidación anaerobia de aminoácidos, carbohidratos y lípidos, sin embargo, los ácidos grasos de cadena larga y los ácidos grasos de cadena corta o AGV producidos durante la acidogénesis son convertidos a ácido acético, metanol, dióxido de carbono e hidrógeno en la acetogénesis mediante la oxidación anaerobia de productos intermediarios. Estas sustancias son aprovechadas por las arqueas en la siguiente etapa. El proceso de acetogénesis es termodinámicamente favorable a menos que la presión parcial de hidrógeno esté debajo de 0.001 atm (Mata-Álvarez, 2003). Los microorganismos de los cuales depende la acetogénesis metabolizan ácidos

orgánicos de tres carbonos o más (propionato, butirato, etc.), etanol y algunos compuestos aromáticos. Lo anterior sólo sucede eficientemente mediante una relación simbiótica entre bacterias acidogénicas que producen hidrógeno y bacterias metanogénicas que consumen hidrógeno, (esta transferencia de hidrógeno es llamada interespecífica) así se proveen las condiciones termodinámicas favorables para que las bacterias acetogénicas rompan los compuestos orgánicos mencionados para poder producir ácido acético, hidrógeno y dióxido de carbono (Khanal, 2008; Mata-Álvarez, 2003).

2.3.1.4 Metanogénesis

La producción de metano se realiza en esta etapa y puede suceder principalmente por dos procesos; la metanogénesis acetoclástica (a partir de acetato) y la metanogénesis hidrogenotrófica (a partir de la reducción del dióxido de carbono con hidrógeno). El 65-70% de metano es producido por la metanogénesis acetoclástica, el restante es producido por el proceso de metanogénesis hidrogenotrófica (Khanal, 2008). Dos tipos diferentes de microorganismos del dominio arquea son los responsables de la producción de metano en la metanogénesis. Las reacciones globales que llevan a cabo los microorganismos metanogénicos son:



La metanogénesis metilotrófica es un proceso que se realiza en menor proporción, pero también se suscita en la DA; y no sólo el metanol es convertido, sino también otras moléculas metiladas similares (Rappport *et al.*, 2008). Los metanogénicos hidrogenotróficos, que convierten el H_2 y el CO_2 a metano, mantienen una presión parcial de hidrógeno menor a 10 Pa, lo cual es necesario para el funcionamiento de las acetogénicas, que son grupos de microorganismos intermediarios que convierten ácidos y alcohol a compuestos precursores directos del metano (Montero *et al.*, 2008).

2.3.2 Parámetros de operación

En términos generales, las condiciones óptimas para la digestión anaerobia son un pH de 6.8 a 7.5, temperatura constante, ya sea mesofílica (alrededor de 35°C) o termofílica (alrededor de 55°C) y una alimentación relativamente constante de sustrato (Rappport *et al.*, 2008). La sensibilidad de los microorganismos metanogénicos hace que el control del proceso sea rígido (Khanal, 2008). Al principio de la DA son especialmente importantes las condiciones o parámetros de operación, sobre todo porque los metanogénicos son más sensibles en esta etapa (Kusch *et al.*, 2012).

La concentración excesiva de ácido propiónico puede ser resultado de una metanogénesis mal balanceada (Pullammanapallil *et al.*, 2001). Si se toman en cuenta a los AGV en su conjunto, una concentración de 20 g/L es asociada con inhibición de la DA (Vavilin *et al.*, 2004). El agotamiento de los AGV acumulados indica que la metanogénesis ha dejado de ser el cuello de botella en la DA y que la descomposición de los desechos está controlada por la hidrólisis (Kusch *et al.*, 2012). En la Tabla 2.3 se detallan algunas de las condiciones necesarias para la operación de un digestor anaerobio.

Tabla 2.3. Condiciones en digestores anaerobios, adaptada de Deublein y Steinhauser (2008).

| Parámetro | Hidrólisis/acetogénesis | Metanogénesis |
|------------------|-------------------------|---|
| Temperatura | 25-35°C | Mesofílica: 30 - 40°C Termofílica: 50 a 60°C |
| pH | 5.2 - 6.3 | 6.7 - 7.5 |
| Relación C/N | 10 a 45 | 20 a 30 |
| Potencial redox | De -300 a 400 mV | menor a -250 mV |
| Relación C:N:P:S | 500:15:5:3 | 600:15:5:3 |
| Elementos traza | No hay requerimientos | Esencial contar con Ni, Co, Mo y Se |

Cabe mencionar que la presencia de potasio, calcio y magnesio en forma iónica se ha relacionado con el incremento de la eficiencia de la co-digestión anaerobia de vinaza (Zieminsky y Komalska-Wentel, 2015; Moraes *et al.*, 2015a).

2.3.2.1 Temperatura

La digestión anaerobia puede operar en un amplio rango de temperaturas, entre los 5 y los 65°C, aunque hay dos intervalos que son los más usados y los más adecuados; mesofílico (alrededor de 35°C) y termofílico (alrededor de 55°C). Al aumentar la temperatura la tasa de reacción en la DA aumenta. Con sustratos típicos, las condiciones termofílicas desembocan en una velocidad de reacción dos veces más rápida que las condiciones mesofílicas. Sin embargo, lo más importante es mantener la temperatura constante, ya sea mesofílica o termofílica (Zupancic y Grilic, 2012) ya que, por ejemplo, en condiciones termofílicas, una fluctuación tan pequeña como $\pm 2^\circ\text{C}$ puede reducir la producción de biogás hasta en un 30% (Zupancic y Jemec, 2010). Por lo tanto, se recomienda una fluctuación igual o menor que 1°C en condiciones termofílicas. En condiciones mesofílicas los microorganismos son menos sensibles y soportan fluctuaciones de hasta $\pm 3^\circ\text{C}$ (Zupancic y Grilic, 2012). Una ventaja del proceso termofílico es la neutralización de patógenos (Angelidaki *et al.*, 2006).

La eficiencia del proceso de digestión anaerobia se ve afectada por la temperatura debido a varias razones, como la afectación que este parámetro tiene en la cinética enzimática, el crecimiento de los microorganismos, la transferencia de masa, la hidrólisis de sustratos de alto peso molecular, la solubilidad del sustrato y del biogás, y la concentración de amoníaco (importante inhibidor del proceso) (Khanal, 2008; Sanders, 2001). Parámetros cinéticos microbiológicos como la tasa máxima de crecimiento (μ_{max}) y la tasa de decaimiento (k_d) también son afectados por la temperatura (Mata-Álvarez, 2003).

2.3.2.2 Balance de nutrientes y relación C/N

El balance de nutrientes es crucial para el desarrollo de los microorganismos que permiten la DA (Khanal, 2008). Además de la cantidad, la proporción en que estos nutrientes se encuentran

es tal vez más importante. Los macronutrientes son carbono, nitrógeno y fósforo; el balance en el que se encuentran los dos primeros es de especial interés en digestión anaerobia y se mide con la relación C/N. Si este parámetro es muy alto significa que el carbono está en mucha mayor proporción que el nitrógeno, lo cual puede incidir en deficiencia de material necesario para producir proteínas constitutivas y necesarias para el metabolismo de los microorganismos. En el caso de que la relación C/N sea baja, se tiene una mayor proporción de nitrógeno en comparación con el carbono, lo cual puede ocasionar el incremento de la producción de amoníaco, el cual causa inhibición de los microorganismos metanogénicos (Zupancic y Grilic, 2012; Deublein y Steinhauser 2008). Una relación de C/N de 20 a 30 es la más recomendada para la digestión anaerobia de residuos orgánicos (Zupancic y Grilic, 2012). Sin embargo, en la co-digestión anaerobia de vinaza y pulpa de remolacha se encontró que las mezclas ensayadas con relación C/N de 18 incidían en mejor producción de biogás que las mezclas con relaciones C/N más altas (Zieminsky y Komalska-Wentel, 2015). La co-digestión anaerobia de FORSU es recomendada para el tratamiento de residuos con un alto contenido de nitrógeno (Buendía *et al.*, 2009). En este mismo estudio de Buendía (2009) se comprobó que los sustratos con compuestos de difícil degradación, al ser co-digeridos con sustratos de más fácil digestión, incrementan su biodegradabilidad. Además, los elementos traza como calcio y potasio son esenciales para el crecimiento microbiano en DA (Bożym, *et al.*, 2015).

2.3.2.3 Potencial Redox

Es una medida cuantitativa de la tendencia del electrón de separarse de un sistema de óxido-reducción. Esta tendencia refleja que tan oxidado o reducido está un sistema con respecto a un estándar, como el electrodo estándar de hidrógeno; cuando un potencial está referido a éste, se expresa con las letras Eh y se mide en milivolts (mV). Debido a que el estado redox es una medida cuantitativa del estado de oxidación y reducción de las sustancias en el sistema, ésta permite representar el estado de oxidación de los compuestos susceptibles de ser empleados como principal aceptor de electrones para los microorganismos. Así, los microorganismos emplean a los aceptores de electrones más oxidados que les permitan obtener más energía, disminuyendo de manera secuencial de aceptores bajo condiciones aerobias (potencial redox positivo) a anóxica y anaerobia (potencial redox negativos) (Fernández *et al.*, 2006). Un potencial redox de más de -150 mV no debería darse en la operación de un digestor anaerobio, para evitar la fermentación de ácido propiónico (Wang *et al.*, 2006)

2.3.2.4 pH e índices de alcalinidad

Para cada tipo de microorganismo involucrado en la DA hay un rango óptimo de pH, por ejemplo, para los microorganismos metanogénicos, el pH no debe oscilar más allá del rango de 6.8 a 7.5 de pH. A valores de pH cercanos a 6 la metanogénesis comienza a tener problemas (Zupancic y Grilic, 2012). Otros autores afirman que la DA funciona de manera adecuada en el intervalo de 5.2 a 7.5 de potencial hidrógeno (Deublein y Steinhauser, 2008).

El pH es un parámetro que se relaciona estrechamente con otros que también son de gran importancia en DA, como alcalinidad, la concentración de AGV, el potencial de óxido-reducción y, en general; se relaciona con el desempeño global de la DA. El pH puede ser indicador de la estabilidad del sistema de digestión, da información acerca de la estabilidad pero con cierto tiempo de retraso, cuando las variaciones en el pH son medidas, la inestabilidad pudo

presentarse y haberse detectado mucho antes (Mata-Álvarez, 2003). Debido a lo anterior es más recomendable usar otros parámetros de control como el índice buffer (IB) (Khanal, 2008)

En estudios más recientes se ha sugerido el ratio de alcalinidad intermedia/alcalinidad parcial (AI/AP) como medida de monitoreo, y se recomienda que se encuentre debajo de 0.3 para mantener una adecuada concentración de AGV en un digestor anaerobio de FORSU separada en fuente con alcalinidad entre 13 y 15 kg CaCO_3/m^3 (Martín-González *et al.*, 2013). En otro estudio se encontró que, para condiciones estables, el índice de alcalinidad intermedia sobre alcalinidad parcial AI/AP varió entre 0.40 y 0.55 y el índice alfa fue superior a 0.6. Esto, para la digestión anaerobia de lodos de aguas residuales (Pérez y Torres, 2008). La alcalinidad intermedia es resultado de titular el pH original de la muestra hasta $\text{pH} = 5.75$, lo que corresponde con la alcalinidad de bicarbonatos. La alcalinidad parcial corresponde con la alcalinidad proporcionada por los AGV (Ripley *et al.*, 1986). La proporción en que se encuentran estos parámetros es un indicador de la estabilidad de la DA debido a que es deseable tener más bicarbonatos que AGV en el reactor.

El índice alfa corresponde a la relación entre la alcalinidad bicarbonática y la alcalinidad total, recomendándose valores de este índice superiores a 0.5 durante el arranque, y alcanzándose condiciones estables en el sistema con valores de 0.7 (Pérez y Torres, 2008). Un índice alfa cercano a 0.7 también fue asociado con estabilidad de DA de FORSU en otro estudio de digestión anaerobia de FORSU (Campuzano y González-Martínez, 2016). El índice tampón o índice buffer varió entre 0.20 a 0.35 en la investigación de Pérez y Torres (2008), en condiciones estables en DA de lodos de aguas residuales. El índice tampón es la medición de la relación entre la alcalinidad debida a los AGV y la alcalinidad total y es usualmente empleado para el control de la estabilidad del proceso anaerobio (Pérez y Torres, 2008).

2.3.2.5 Ácidos grasos volátiles

La hidrólisis de lípidos depende del pH en el medio, a valores altos de pH la solubilidad aumenta y a valores bajos disminuye. Además, la toxicidad de los AGV en la comunidad microbiana está determinada por el pH, siendo más alta a pH bajo (Dearman *et al.*, 2006; Pullammanappallil *et al.*, 2001). En el estudio de ten Brummeler *et al.*, (1991) se observó que cuando la concentración de ácidos orgánicos es menor que 1 g DQO/L, el 50% del potencial de metano ha sido liberado en la digestión. Los ácidos propiónico y butírico son los más inhibidores del grupo de los AGV, a concentraciones de 3 g/L o más de propiónico, el sistema falla (Mata-Álvarez, 2003). Una concentración de 20 g/L de AGV es frecuentemente asociada con inhibición de la DA (Vavilin *et al.*, 2004). Concentraciones muy variables de AGV pueden observarse en DA en pleno funcionamiento, sin embargo, en digestión húmeda, valores arriba de 6,7 g/L se asocian con inestabilidad en el proceso (Angelidaki *et al.*, 2006).

Medir los AGV es una buena manera de monitorear el desempeño de la DA en un reactor que tiene cambios en carga orgánica y de régimen de alimentación. Para los sustratos solubles y fácilmente degradables, como los azúcares y los almidones, las reacciones acidogénicas pueden ser mucho más rápidas a altas cargas y pueden incrementar las concentraciones de ácidos grasos volátiles e hidrógeno y disminuir el pH. Altas concentraciones de hidrógeno pueden inhibir la conversión de ácido butírico y propiónico. En co-digestión de remolacha azucarera, estiércol y paja, se observaron valores de AGV, en digestión estable, que van desde 1 a 8 g/L (Moraes, *et*

al., 2015b). En otra investigación con vinaza co-digerida con carne de cerdo, se encontró que una concentración de 23 g/L de AGV fue completamente inhibitoria, mientras que a concentraciones de 6 g/L o menos, la digestión anaerobia de vinaza y carne de cerdo fue favorable (Dai *et al.*, 2015). Se ha hecho notorio en estudios que miden por cromatografía la proporción de cada uno de los AGV, que una buena proporción de ácido acético da cuenta de una digestión estable y con buena producción de metano; en el estudio de Xiao *et al.* (2017), donde probaron distintos tiempos de retención hidráulica (TRH) y cargas orgánicas (CO) en la digestión anaerobia de paja de trigo, fue notorio que el reactor con mayor TRH (60 días, en comparación con 40 y 20, de los otros reactores) fue el que mayor proporción ácido acético presentó, que varió de 33.4% a 57.9%, así como mejor producción de metano.

2.3.2.6 Contenido de sólidos

El contenido de sólidos afecta el desempeño de la DA ya que este parámetro está relacionado directamente con el contenido de humedad y ésta, a su vez, con la eficiencia con la que las sustancias presentes en la DA son asimiladas por las comunidades microbianas. Los sistemas de DA se clasifican de acuerdo al porcentaje de sólidos que contienen dentro de los digestores, los sistemas de altos sólidos llamados sistemas secos tienen un porcentaje mayor de 15% de sólidos totales (ST), el resto es agua. Los sistemas de bajos sólidos o sistemas húmedos tienen un porcentaje de ST de 15% o menos (Rapport *et al.*, 2008). El contenido de sólidos de un reactor anaerobio es determinado por muchos factores: el residuo que se trata, la disponibilidad de agua, así como el capital disponible e incluso las condiciones climáticas para el eventual secado del lodo residual o la disponibilidad del mercado del área para comprar la composta que se puede obtener de los lodos o digestato (Rapport *et al.*, 2008).

2.3.2.7 Tiempo de retención hidráulica y celular

El tiempo de residencia o retención hidráulica (TRH) se define como $TRH = V/Q$. Donde Q el flujo volumétrico de sustrato que entra y sale del digestor, y V es el volumen del digestor. Es un parámetro crítico de diseño ya que determina el tiempo de reacción entre microorganismos y sustrato. El TRH y los sólidos volátiles convertidos en biogás con metano son dos variables con relación directa. La biodegradación de los polímeros de los residuos orgánicos se incrementa también proporcionalmente con el TRH (Demirel y Yenigün, 2002). Si un digestor es cargado con demasiado material en cierto tiempo, habrá acumulación de AGV y la fermentación se detendrá (Giuliano *et al.*, 2013).

El tiempo de retención celular es el tiempo medio que pasan los microorganismos en el digestor y es importante para la producción de biogás, la estabilidad del digestor y la tolerancia del sistema a tóxicos o sobrecargas (Khanal, 2008). Los microorganismos metanogénicos se duplican en un periodo de 2 a 4 días, por lo tanto, el tiempo de retención celular no debe ser menor a este periodo (Guendouz *et al.*, 2010). El TRH de un proceso por lote puede ser diseñado para que la digestión termine cuando la tasa de producción de biogás desciende debajo de un cierto porcentaje del máximo (Rapport *et al.*, 2008).

2.3.2.8 Carga orgánica

La carga orgánica (CO) es un parámetro importante porque indica la cantidad de material orgánico digerible que es alimentado al reactor de DA. Se define como la cantidad de sólidos volátiles (SV) o DQO alimentados por unidad de tiempo y de volumen del reactor y se puede expresar en g SV/L*d o en g DQO/L*d. Una carga orgánica demasiado grande puede inhibir la digestión, generalmente por acumulación de AGV. Una carga orgánica muy baja representa un mal uso del sistema de DA, ya que en tal caso, estará trabajando a una capacidad más baja de la que le es posible (Babaee, A. y Shayegan, J., 2011).

La carga orgánica es un parámetro correlacionado con el TRH, e independientemente de la CO y el TRH, en la mayoría de los experimentos de DA se procura un régimen de alimentación frecuente, ya que si la alimentación es poco frecuente se corre el riesgo de ocasionar uno o varios golpes de carga orgánica alta, lo cual ocasiona una rápida acidificación del reactor (Li, *et al.*, 2017). En otro estudio (Aboudi *et al.*, 2015), en la co-digestión de estiércol de cerdo y residuos de remolacha (pulpa y melaza), se encontró que una carga orgánica de 12.8 g SV/L*d resultó excesiva, ya que se observó acumulación de AGV y caída de pH.

El TRH y la CO son variables estrechamente relacionadas con la cantidad de los ácidos grasos volátiles y mediante la medición de éstos se puede valorar si la CO es adecuada o no para determinado proceso. Para TRH muy reducidos (CO altas) se presentará acumulación de AGV (Márquez y Martínez, 2011).

2.3.2.9 Frecuencia de alimentación

La frecuencia o régimen de alimentación influye en el desempeño de la digestión anaerobia de manera sustancial. Alimentar un reactor con cierta carga orgánica o TRH puede realizarse con diferentes regímenes de alimentación, y se ha visto que un régimen de alimentación más frecuente es más adecuado en el caso de la co-digestión de residuos de comida con lodo activado (Li *et al.*, 2017). Dado que el contenido de sólidos totales de algunos desechos orgánicos complica la alimentación continua de éstos a reactores en escala laboratorio (y también a escala industrial), sobre todo a cargas orgánicas bajas; entonces, la mayoría de los estudios ensayan una alimentación semicontinua con baja frecuencia en vez de completamente continua o con alta frecuencia (Dai *et al.*, 2013; 2016; Gou *et al.*, 2014). La baja frecuencia de alimentación puede causar un golpe instantáneo de carga orgánica que lleva a una rápida acidificación de los reactores anaerobios, sin embargo esto todavía no está claro y necesita ser investigado (Li *et al.*, 2017). Una frecuencia de alimentación de cada 15 min permitió a Li *et al.* (2017) tener una carga orgánica mucho mayor que la de otros muchos estudios realizados con sustratos similares y alimentaciones más esporádicas. En el artículo de Li *et al.* (2017) se muestran nueve referencias a estudios de CDA hechos todos como el suyo propio; con desechos de comida y lodos activados de desecho de plantas de tratamiento de aguas residuales, aunque tienen algunas variaciones en el proceso. Todos los experimentos referenciados en el artículo de Li *et al.* (2017) muestran una CO menor (entre 2 y 18 g SV/L*d) a la que logró Li *et al.* (2017) (entre 2 y 30 g SV/L*d), lo cual se atribuye a la alimentación más gradual, de cada 15 minutos, a diferencia de la alimentación semicontinua de los estudios referenciados, que se hizo una vez por día o cuatro veces al día.

2.3.2.10 Tóxicos e inhibición

Los sistemas biológicos como los digestores anaerobios necesitan elementos traza como calcio, magnesio, potasio, níquel, cobalto, etc. No obstante, la producción de biogás se reduce cuando estos elementos se encuentran en concentraciones muy altas. Si se dejan en el reactor más tiempo del necesario comienza a haber efectos de toxicidad y la etapa fermentativa de la DA se inhibe (Bożym *et al.*, 2015; Chiu *et al.*, 2013). La inhibición de los sistemas de DA es un problema recurrente y debe evitarse. Puede suscitarse por acumulación de amonio, lo que se puede deber a varios motivos, como sobrecargas al sistema. La inhibición por amonio está relacionada con el pH alto y temperaturas altas, y limita grandemente la producción de metano (Mata-Álvarez, 2003).

La concentración tóxica de amoniaco depende de la temperatura. Algunas investigaciones reportan inhibición de la DA a partir de 4,9 g/L de nitrógeno amoniacal, en condiciones termofílicas, (Zupancic y Grilic, 2012). A partir de 3 g/L con pH de 7.4 se ha observado inhibición en sistemas mesofílicos (Khanal, 2008). La tolerancia al amonio se puede aumentar mediante la exposición de los microorganismos a altas concentraciones, reportándose tolerancia hasta concentraciones de 9 g/L después de la aclimatación (Khanal, 2008).

Los compuestos que más frecuentemente inhiben los procesos de DA son los AGV no disociados o en exceso, el amoniaco, cationes alcalinos y alcalinotérreos, metales pesados y varios tipos de compuestos orgánicos como herbicidas, desinfectantes, pesticidas, surfactantes, antibióticos y fenoles (estos últimos los contienen las vinazas).

Los fenoles, contenidos en la vinaza, afectan a las bacterias oxidadoras de amonio, inhibiendo el proceso de DA (Levén *et al.*, 2006). Algunos compuestos de color fuerte, característicos de la vinaza, resultan tóxicos para todos los seres vivos, incluyendo los microorganismos (Tiwari *et al.*, 2012), por lo que podrían afectar a los microorganismos responsables del proceso de DA. Concentraciones de fenoles totales de 474 mg/L se asociaron con crecimiento inhibido de microorganismos en DA (España-Gamboa *et al.*, 2012).

Se comprobó que los fenoles frenan la DA y la producción de metano al someter a DA vinaza con pH de 7.4 y con contenido de fenoles de 115 mg eq. de ácido gálico/L. En este experimento se obtuvo una producción de 104 ml de CH₄ g DQO/L, en comparación con otro experimento, en el que se sometió a la vinaza con contenido de fenoles de 158 mg eq. de ácido gálico/L, y se obtuvo una producción mucho menor de metano: de 35.5 ml de CH₄ g DQO/L (Durán *et al.*, 2015).

En cuanto a los iones presentes en la DA, éstos pueden ser tóxicos o inhibidores a determinadas concentraciones, como lo apuntan Chen *et al.*, (2007); el Ca²⁺ es moderadamente inhibitorio en concentraciones de 2.5 - 3 g/L y completamente inhibitorio en concentraciones de más de 8 g/L. El Mg²⁺ es inhibitorio a partir de 0.4 g/L. El K⁺ debe de mantenerse en concentraciones arriba de 0.4 g/L para no comprometer el crecimiento de las bacterias, sin embargo, altas concentraciones de K⁺ reducirán la tasa de crecimiento de las bacterias. El Na⁺ es moderadamente inhibitorio en concentraciones de 3.5 a 5.5 g/L y completamente inhibitorio en concentraciones a partir de 8 g/L, (Chen *et al.*, 2007). Niveles inhibitorios de sulfuros disueltos reportados en la literatura van de 100 a 800 mg/L, y de 50 a 400 mg/L de H₂S no disociado

(España-Gamboa *et al.*, 2012). En el estudio de España-Gamboa se observa que en digestión anaerobia de vinaza, 169 mg/L de sulfuros resultan inhibitorios (España-Gamboa, *et al.*, 2012).

La tolerancia a los compuestos tóxicos puede incrementarse mediante la aclimatación de los microorganismos (Khanal, 2008). Concentraciones muy variables de AGV pueden observarse en DA en pleno funcionamiento, sin embargo, en digestión húmeda, valores rondando los 22 g/L se asocian con inestabilidad o inhibición en el proceso de DA (Angelidaki *et al.*, 2006). Cabe mencionar que no todos los microorganismos reaccionan igual a los inhibidores, las arqueas son más sensibles que los otros microorganismos que toman parte en la DA, particularmente a la inhibición causada por cadmio, cobre y zinc (Demirel y Yenigün, 2002).

2.3.3 Proceso industrial de Digestión Anaerobia

Por su manera de operar, los sistemas industriales existentes para la digestión anaerobia de residuos orgánicos se pueden clasificar en varios tipos; de digestión simple o de co-digestión, de una etapa o de dos (uno o dos reactores), secos o húmedos (por su porcentaje de ST). Otra manera de clasificarlos es por su temperatura de operación, mesofílica o termofílica. Puede haber cualquier combinación de estos subgrupos, con o sin recirculación de lixiviado, continuos o discontinuos y con agitación o sin la misma. Existen todo tipo de configuraciones, excepto la de dos etapas en digestión seca ya que el transporte de desechos con alto porcentaje de sólidos de un reactor a otro resulta muy caro (Rapport *et al.*, 2008; De Baere *et al.*, 2010).

La elección de la tecnología más adecuada para cada caso dependerá de muchos factores como la cantidad y calidad del digestato producido, ligado a su vez con el mercado potencial para su empleo o comercialización. También es determinante el tipo, las características, la variación y la disponibilidad del sustrato o los sustratos alimentados. Además, se deben considerar aspectos como la recolección, transporte, pre-tratamiento y post-tratamiento (CEPA, 2008). Los reactores por lote, discontinuos y semicontinuos, mesofílicos de co-digestión de dos sustratos son de especial interés en esta investigación ya que es el tipo de reactores que se usarán en las fases experimentales a escala de laboratorio de esta investigación.

2.3.3.1 Número de etapas

Los reactores de una etapa dominan el panorama de la DA europea, aunque es importante considerar que los digestores de dos etapas tienen la ventaja de separar la etapa hidrolítica de la metanogénica, esto resulta en sistemas que pueden manejar cargas orgánicas más altas que los de una etapa, pero con la desventaja de ser necesarios dos reactores en vez de uno, lo cual eleva los costos (Rapport *et al.*, 2008). La tendencia actual apunta a un continuo crecimiento de capacidad instalada de los reactores de una sola etapa, actualmente el 93% de la FORSU en Europa se trata con sistemas de una sola etapa (De Baere *et al.*, 2010). La flexibilidad de los procesos de dos etapas es una de sus ventajas. Sin embargo, su costo y complejidad es más alto. De hecho, los sistemas en dos etapas son los sistemas más complicados y caros de todas las configuraciones (Mata-Álvarez, 2003). La comparación en cuanto a eficiencia de producción de biogás entre los sistemas de una etapa y de dos etapas arroja datos contradictorios y no está claro cuál produce más (Campuzano y González-Martínez, 2016). Sin embargo, si las posibilidades de disposición del digestato es limitada, entonces se debe escoger el sistema de una sola etapa (Ganesh *et al.*, 2014).

2.3.3.2 Digestión continua y por lotes

Los reactores por lote son de más bajo costo y complejidad, en comparación a los sistemas continuos, pero también cuentan con varias desventajas, como la menor producción específica de biogás con metano. Debido a sus mínimos requerimientos tecnológicos y bajo costo de inversión tienen potencial de aplicación en países en desarrollo (Mata-Álvarez, 2003). Kusch *et al.* (2012) apunta que para cargas pequeñas los reactores por lote resultan apropiados y de fácil operación y que tienen potencial de aplicación no sólo en países en vías de desarrollo sino donde sea que la producción de energía descentralizada sea favorecida, como es el caso de México.

Los sistemas por lote simplifican el manejo del material, pero sacrifican el control sobre los procesos biológicos porque, cuando un digestor por lote ha sido cargado, las condiciones internas cambian junto con la evolución de las poblaciones microbianas, lo que se debe al consumo de biomasa y generación de metabolitos intermedios. Mientras los polímeros se descomponen, hay una etapa de progreso lento en el digestor, seguida de una caída repentina de pH, debida a la producción de ácidos orgánicos (ten Brummeler *et al.*, 1991), si esta caída de pH es muy severa, la metanogénesis no puede llevarse a cabo.

2.3.3.3 Digestión húmeda y seca

La elección del sistema de DA depende de la composición de los desechos a tratar, el mercado de los productos y otros factores específicos de cada locación (Rapport *et al.*, 2008). En ocasiones los desechos vienen ya con un porcentaje de ST menor a 15% por lo que la DA en estos casos, forzosamente será húmeda (como es el caso de la planta piloto de la UNAM, de la que se muestrearon los residuos para esta investigación). Una concentración de ST de 25% a 40% se relaciona con inhibición de la DA, probablemente por la falta de superficie de contacto entre sustrato y microorganismos (Rapport *et al.*, 2008). Existen varias ventajas y desventajas de ambos sistemas; seco y húmedo. En los sistemas secos los equipos son más pequeños y su costo es menor (De Baere *et al.*, 2010), aunque el costo de las bombas para transportar material con baja humedad es más alto (Vandevivere *et al.*, 2002). La mayor fluidez y posibilidad de mezcla del sustrato en los sistemas húmedos representa una ventaja, pero también tiene la desventaja de que el composteo del residuo de la digestión (llamado digestato) es más costoso porque requiere gran inversión energética para el secado (De Baere *et al.*, 2010). Las plantas de DA con sistema húmedo tienen un balance de energía mejorado comparado con plantas de sistema seco. Sin embargo, las plantas con tecnología seca tienen mayor flexibilidad en el tipo de sustrato aceptado, tiempos de retención más cortos y uso reducido de agua (Angelonidi y Smith, 2015).

Varias investigaciones afirman que los rendimientos de producción de metano para sistemas de una sola etapa de DA seca son los mismos o más altos que los de los sistemas húmedos, aunque los húmedos generalmente presentan mayor eficiencia energética (Farneti *et al.*, 1999). En la actualidad el 62% de la capacidad instalada es operada con digestión seca (Thomé-Kozmiensky y Thiel, 2012; De Baere *et al.*, 2010).

2.3.3.4 Digestión mesofílica o termofílica

Los sistemas de DA termofílicos han operado por muchos años de manera estable y exitosa, sin embargo, los mesofílicos han sido preferidos y predominan con un 67% de la capacidad instalada en comparación con el 33% de los termofílicos; además, el control del proceso mesofílico es más fácil. Esto se debe a que en el proceso mesofílico los microorganismos son menos susceptibles a las variaciones de temperatura, además las necesidades de calentamiento de este tipo de digestión son más bajas (De Baere *et al.* 2010). Las ventajas del proceso termofílico son las mayores cargas orgánicas que permiten disminuir el TRH, mayor potencial de producción de metano, mejora la hidrólisis, aumenta la destrucción de sólidos y mejora el control de patógenos. El proceso termofílico, a medida que se han ido mejorando los sistemas de instrumentación y control, ha ido resultando más susceptible de manejarse y por lo tanto se espera una mayor proliferación este tipo de DA en los siguientes años (Angelidaki *et al.*, 2006), aunque su costo de inversión es más alto.

2.3.3.5 Inóculo

El inóculo es la porción de materia orgánica con alta concentración de microorganismos anaerobios que se adiciona a la DA para proveer los microorganismos cuyo metabolismo lleva a cabo la DA. Generalmente consta del digestato de una digestión anaerobia anterior o paralela, por lo que también se le llama simplemente digestato. El inóculo idealmente debe provenir de la digestión del mismo sustrato (Li *et al.*, 2017). Si se usan proporciones muy altas de inóculo/sustrato en ST (70/30 - 90/10), se requieren mayores tiempos de digestión, porque la conversión de materia orgánica en metano es más lenta. Es necesario tener un equilibrio entre la afectación al tiempo de digestión que ocasiona un inóculo excesivo y la acidificación que puede provocar una cantidad pequeña de inóculo. La proporción de inóculo, o relación inóculo/sustrato (RIS), llamada relación digestato/sustrato (RDS) en este estudio; generalmente varía entre 0.5 y 3 en $SV_{inóculo}/SV_{sustrato}$ en co-digestión anaerobia de vinaza con otros sustratos (Dai *et al.*, 2015; Moraes *et al.*, 2015b; Syaichurrozi *et al.*, 2013; Zieminsky y Kowalska-Wentel, 2015).

En la Tabla 2.4 se revisan algunos de los parámetros más importantes en los procesos industriales de DA.

Tabla 2.4. Resumen de parámetros de operación de DA y CDA

| Parámetro | Rango de operación | Explicación y datos adicionales | Referencia(s) |
|---|--------------------------|---|--|
| Relación inóculo/sustrato (RIS) | 0.5 - 3.0 | Se usa de 0.5 hasta 3 de $SV_{inóculo}/SV_{sustrato}$ en co-digestión anaerobia de vinaza con otros sustratos | Syaichurrozi <i>et al.</i> , 2013; Zieminsky y Kowalska-Wentel, 2015; Moraes <i>et al.</i> , 2015a; Dai <i>et al.</i> , 2015 |
| Carga orgánica | 1 - 6.8 kg SV/L*d | 1.4 g $SV_{sustrato}/L*d$ es la mejor carga orgánica para DA de vegetales ¹ . La máxima carga orgánica recomendada para sistemas de DA simple, mesofílicos, es de 5 kg $SV_{sustrato}/m^3*d$. Para sistemas de vinaza con otros sustratos se reportan cargas orgánicas de 3 y 6.8 kg $SV_{sustrato}/m^3*d$, respectivamente ³ | 1.- Babaee y Shayegan, 2011. 2.- Zupančič and Grilc, 2012; Chen <i>et al.</i> , 2007. 3.- Moraes <i>et al.</i> , 2015b; Dai <i>et al.</i> , 2015 |
| pH | 6.8 - 7.5 | pH entre 6.8 y 7.5 | Kusch <i>et al.</i> , 2012. |
| Relación de alcalinidad intermedia/alcalinidad parcial | <0.3 | Se recomienda que se encuentre debajo de 0.3 para mantener una adecuada concentración de AGV en un digester anaerobio de FORSU | Martín-González <i>et al.</i> , 2013 |
| Índice alfa | >0.6 | Cercano o superior a 0.7 garantiza estabilidad de la DA | Campuzano y González-Martínez, 2016; Pérez y Torres, 2008 |
| Ácidos grasos volátiles | <8 g/L | En co-digestión de vinaza con estiércol y remolacha azucarera, se observa estabilidad en la digestión con valores de 1 a 8 g/L de AGV ¹ . En otros estudios de co-digestión también se registra estabilidad de DA debajo de 6 g/L ² | 1.- Moraes <i>et al.</i> , 2015b. 2.- Dai <i>et al.</i> , 2015 |

2.3.4 Co-digestión Anaerobia

La co-digestión anaerobia es la adición de dos o más sustratos orgánicos con el objeto de ser digeridos con mayor eficiencia al ser combinados. La co-digestión puede resultar en un importante incremento de la producción de metano cuando los co-sustratos se combinan en las proporciones adecuadas. El efecto benéfico de la co-digestión, en comparación con la digestión de los sustratos individualmente, radica muchas veces en el balance de nutrientes obtenido al combinar sustratos ricos en nitrógeno con sustratos ricos en carbono, así como en otras interacciones entre los co-sustratos involucrados, que llevan a mejorar el proceso de DA (Esposito *et al.*, 2012). Mata-Álvarez define la co-digestión anaerobia como la combinación de dos o más sustratos complementarios con la que se logra balancear nutrientes, humedad y evitar inhibiciones del sistema con lo cual el proceso se hace más rentable que la digestión simple (Mata-Álvarez, *et al.*, 2011). En el estudio de Buendía (2009) se comprobó que los sustratos con compuestos de difícil degradación, al ser co-digeridos con sustratos de más fácil digestión, incrementan su biodegradabilidad. En muchos casos, la producción de biogás a partir de la mezcla de sustratos es más alta que la suma de producción de biogás de cada sustrato por separado (Mata-Álvarez *et al.*, 2011).

La co-digestión anaerobia de diversos sustratos es un proceso eficiente en el cual se mezclan distintos sustratos con el fin de obtener un balance de nutrientes y de mera practicidad, ya que muchas veces se mezclan sustratos que salen del mismo proceso industrial o agro-industrial (Agdag y Sponza, 2007). Sin embargo, la co-digestión de FORSU con vinaza no se ha ensayado a nivel industrial ni tampoco en ningún estudio científico.

Li *et al.* (2009) combinaron tallos de maíz pre-tratados con estiércol con diferentes proporciones de estiércol/tallos de maíz en SV/SV. Las proporciones ensayadas fueron 1/1, 1/2, 1/3 y 1/4, siendo 1/3 la que mejor producción de metano obtuvo. La co-digestión de estiércol de cerdo incrementó la productividad de metano hasta un 10% cuando se adicionó un 46% de paja de trigo al digestor, esto fue registrado por Wang (2009). Wu *et al.* (2010) concluyeron que un incremento significativo en la producción de biogás se da cuando se combinan residuos de la agricultura, como tallos de maíz, paja de avena y paja de trigo a la co-digestión de estiércol de cerdo. En este estudio las cantidades de residuos de cultivos fueron calculados para lograr una relación de C/N de 16/1, 20/1 y 25/1, con el nitrógeno calculado como nitrógeno Kjeldahl, obteniendo la mejor producción de metano con un C/N de 25/1.

En algunos casos revisados, que incluyen digestión de residuos de cocina, FORSU y otros residuos; se reportó que la co-digestión de estos residuos con estiércol de ganado y con otros como bagazos de distintos cultivos mejora la biodegradabilidad, elimina la inhibición por amonio e incrementa la capacidad amortiguadora, lo cual, además ayuda a generar digestatos menos contaminantes (El-Mashad y Zhang, 2010; Esposito *et al.*, 2012).

Un parámetro de importancia en reactores semicontinuos de co-digestión, es el TRH y la carga orgánica, así como el régimen de alimentación. En la investigación de Li *et al.*, 2017 se lleva a cabo la co-digestión de desechos de comida y lodo activado, y se concluyó que un régimen de alimentación frecuente es mejor que uno infrecuente, no obstante la carga orgánica o el TRH. Es decir; es beneficioso para los reactores de co-digestión semicontinuos ser alimentados cada poco tiempo con poca biomasa, en lugar de alimentar grandes cantidades cada mucho tiempo,

para evitar los llamados golpes instantáneos de carga orgánica que acidifican al reactor (Aboudi, *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2017).

2.3.4.1 Co-digestión de vinaza con otros sustratos

La co-digestión de la vinaza tiene varios beneficios como la dilución de compuestos tóxicos que contiene y el balance de la relación C/N, que debe estar entre 20 y 30 (Zupancic y Grilic, 2012), así como el aporte de otros nutrientes que posee la vinaza al otro co-sustrato, que puede o no carecer de éstos; como el potasio, calcio y magnesio (Zieminsky y Komalska-Wentel, 2015; Moraes *et al.*, 2015b), estos nutrientes son necesarios para los microorganismos que posibilitan la DA (Bożym *et al.*, 2015) además de que la vinaza incrementa la materia orgánica biodegradable y promueve la sinergia entre microorganismos (Mata-Álvarez *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2012).

Al aplicar DA simple en sustratos con alta DQO y bajo pH como la vinaza, se corre el riesgo de acidificación del reactor. Algunos autores agregaron nitrógeno de fuentes sintéticas como urea para solucionar este problema de acidificación en sustratos con alta DQO, lo cual sí incrementa la producción de metano pero también incrementa mucho el costo de operación de la digestión (Pound *et al.*, 1981). La otra opción es agregar co-sustratos con alto contenido de nitrógeno, lo cual también incrementa la producción de metano pero no incrementa tanto el costo de operación (Syaichurrozi *et al.*, 2013). Se ha ensayado la co-digestión de vinaza con varios sustratos, por ejemplo; con agua residual del proceso de la producción de tofu (Syaichurrozi *et al.*, 2013), esta adición de vinaza no sólo causó un balance de DQO/N (y C/N) sino que además aportó micronutrientes como potasio, sodio, calcio y magnesio en forma iónica, lo cual incrementó la eficiencia de la digestión (Zieminsky y Komalska-Wentel, 2015). En la investigación de Syaichurrozi *et al.* (2013) se comprobó que a mayor proporción de vinaza en co-digestión, la producción de ácidos grasos volátiles se incrementaba, originando un pH bajo, inhibición y muerte de las poblaciones bacterianas metanogénicas.

En el caso de vinaza proveniente de la producción de etanol a partir de remolacha azucarera, un alto contenido de nitrógeno es reportado, y por lo tanto un C/N por debajo del rango óptimo (Vlissidis y Zouboulis, 1993). A esta vinaza se pueden agregar sustratos ricos en carbono para adecuar la relación C/N. El uso de co-sustratos en la producción de biogás de vinaza está poco estudiado, en contraste con los muchos estudios exitosos acerca del uso de estiércol de ganado en co-digestión con varios residuos orgánicos (El-Mashad y Zhang, 2010; Esposito *et al.*, 2012). Otro tipo de vinaza, proveniente de la producción de etanol a partir de azúcar de caña también presenta una relación de C/N baja (Janke *et al.* 2015), por lo cual es un buen co-sustrato para la digestión anaerobia con sustratos de C/N alta. En la investigación de Janke *et al.* (2015) se midió una relación C/N de este tipo de vinaza de 12 a 16.

De los factores que afectan la digestión anaerobia de la vinaza el principal es la composición de ésta. Además, afectan las condiciones operacionales y ambientales, configuración del reactor, su comunidad microbiana y el balance de nutrientes. Algunos autores han reportado toxicidad por compuestos fenólicos y por melanoidinas cuando la vinaza se digiere sin otro co-sustrato (Siles *et al.*, 2011; Martín Santos *et al.*, 2005). Los fenoles afectan la DA al inhibir a las bacterias oxidadoras de amonio (Levén *et al.*, 2006), las melanoidinas, por su parte son compuestos

contaminantes recalcitrantes que ocasionan problemas en las plantas de tratamiento de aguas industriales que las contienen (Arimi *et al.*, 2015). En cuanto a los fenoles o polifenoles, se ha determinado que las concentraciones ideales para tener mejor producción de biogás en co-digestión de estiércol, suero de queso y vinaza, son de 500 a 687 mg de catecol/L, 100 a 575 mg de tirosol/L, 0 a 200 mg de ácido p-cumárico, 400 a 3,000 mg de taninos/L y 0 a 200 mg de lignina/L (Akassou *et al.*, 2010).

La vinaza contiene materia orgánica fácilmente biodegradable lo que la convierte en un buen sustrato para producir biogás (Moraes *et al.*, 2015a). Sin embargo, la relación C/N frecuentemente es baja en la vinaza de remolacha azucarera (Vlissidis y Zouboulis, 1993). Por lo tanto, residuos ricos en carbono deben agregarse para adecuar el balance de nutrientes (Fang *et al.*, 2012). La DA y la oxidación avanzada parecen ser los procesos más adecuados para tratar la vinaza; sin embargo, hay varios factores que deben ser bien afinados antes de que algún sistema pueda ser considerado como una solución técnica y económicamente viable (López-López *et al.*, 2010).

No se ha estudiado la co-digestión de vinaza con basura orgánica, aunque la adición de FORSU a la vinaza puede constituir una manera de mejorar la biodegradabilidad de la vinaza y de adicionar con nutrientes a la FORSU, entre otras ventajas; como la valorización de ambos residuos, e incluso; en el caso de que la co-digestión de FORSU/vinaza pueda llevarse a cabo de manera industrial en un lugar cercano a la salida de la vinaza de la torre de destilación, la temperatura a la que sale este residuo (80-95°C) puede representar un ahorro de energía de calentamiento en el proceso de DA.

Se puede decir que el suministro de co-sustrato para la digestión anaerobia de vinaza es adecuada para optimizar dicho proceso (Moraes *et al.*, 2015b). Se han realizado varios estudios en los que se experimenta la co-digestión de vinaza con otros sustratos o la vinaza por sí sola (tablas 2.5 y 2.6). A partir de éstos se pueden establecer directrices en cuanto a las proporciones más adecuadas en que se combinan los co-sustratos entre sí y con el inóculo (o digestato) para lograr una mejor producción de metano.

Las vinazas de distintas procedencias se han combinado con sustratos variados, por ejemplo; vinaza de la producción de vino de arroz con carne de cerdo como co-sustrato (Dai *et al.*, 2015). En otro estudio se usó agua residual de producción de tofu y vinaza de la producción de bioetanol (Syaichurrozi *et al.*, 2013). Estos últimos mencionados y otros dos estudios de naturaleza similar son los únicos que se han hecho (o por lo menos que están disponibles en la red) con respecto al uso de vinaza en la co-digestión con algún otro sustrato y se resumen en la Tabla 2.5:

Tabla 2.5. Resumen de datos bibliográficos de CDA de vinazas con otros sustratos

| Co-sustrato de la vinaza, tipo de vinaza e inóculo | Relación inóculo/sustratos, $SV_{inóculo}/SV_{sustratos}$ | Relación co-sustrato/vinaza, $SV_{sustrato}/SV_{vinaza}$ | Producción de metano de los co-sustratos, LN/kg SV | Producción de biogás de los co-sustratos, LN/kg SV | Referencia |
|--|---|--|--|--|-----------------------------------|
| Agua residual de producción de Tofu y vinazas de la producción de bioetanol. Inóculo: fluido de rumen. | 0.1 (V/V) | 4 (V/V) | No hay dato | 159 (LN de biogás/kg DQO) | Syaichurrozi <i>et al.</i> , 2013 |
| Pulpa de remolacha azucarera ensilada, vinaza de la producción de alcohol a partir de remolacha. Inóculo: de un reactor de residuos de agricultura | 0.1 | 10.4 | 452 | 766 | Zieminsky y Kowalska-Wentel, 2015 |
| Paja y vinaza de la producción de alcohol a partir de remolacha. Inóculo: de un reactor de estiércol y residuos de comida | 3 (ST/ST) | 1.6 | 266 | 385 | Moraes <i>et al.</i> , 2015b |
| Carne de cerdo sin grasa, vinaza de una fábrica de vino de arroz. Inóculo: de un reactor a escala laboratorio. | No hay dato | 1 | 490 | 720 | Dai <i>et al.</i> , 2015 |

La relación inóculo/sustrato más adecuada según la literatura mencionada sobre co-digestión de vinaza, puede encontrarse entre 0.1 y 3 de $SV_{inóculo}/SV_{sustratos}$. Asimismo, la relación co-sustrato/vinaza más adecuada para la producción de metano, la encontramos cerca de 10 $SV_{co-sustrato}/SV_{vinaza}$.

En la Tabla 2.6 se expone una breve compilación de datos de producciones de biogás y metano en la DA de vinaza, sin co-sustrato.

Tabla 2.6. Resumen de datos bibliográficos de DA de vinazas sin co-digestión

| Descripción del sistema de DA | Relación inóculo/vinaza, V/V | Concentración de vinaza alimentada al reactor, V/V | Producción de biogás, LN/kg SV | Producción de metano | Tasa de producción | Referencia |
|---|------------------------------|--|--------------------------------|----------------------|-----------------------------|------------------------------|
| Reactores por lote secuenciales con biomasa fija. Inóculo: lodos de una PTAR de un matadero de pollo. | 66% | 4% | 276 (LN/kg DQO) | 212 LN/kg DQO | 194.6 LN de metano/kg DQO*d | Albanez <i>et al.</i> , 2016 |
| Sistema húmedo por lote de 0.5 L. Inóculo: Lodos de PTAR de fábrica de etanol. | 70% | 100% | 700 | No hay dato | 43.75 de biogás/kg SV*d | Belhadj <i>et al.</i> , 2013 |
| Sistema húmedo por lote a escala semi industrial | No hay dato | 100% | 700 | No hay dato | No hay dato | Moletta, 2008 |
| Reactores mesofílicos de 2 L, semicontinuos. Vinaza de la elaboración de vino. | No hay dato | 100%, previamente neutralizada | 306 | 114 LN/kg SV | 4.56 LN de metano/kg SV*d | Sales <i>et al.</i> , 1988 |

2.3.4.2 Co-digestión de FORSU con otros sustratos

La co-digestión anaerobia de FORSU es recomendada para el tratamiento de residuos con un alto contenido de nitrógeno (Buendía *et al.*, 2009) gracias al balance entre carbono y nitrógeno existente en la mezcla resultante. Ponsá *et al.* (2011) ensayaron la co-digestión de la FORSU con varios co-sustratos: aceite vegetal, grasa animal, celulosa y proteína, obteniendo la mejor producción de metano (699 L CH₄/kg de SV_{sustrato}) con el aceite vegetal como co-sustrato. En el mismo estudio, el menor rendimiento se obtuvo con la adición de celulosa y fue de 254 L CH₄/kg de SV_{sustrato}. Numerosas investigaciones han combinado lodos de aguas residuales con FORSU

con resultados muy variados; por ejemplo, en el estudio de Zhang *et al.* (2008) en el que se combinó FORSU principalmente constituida por hojas, pasto y residuos de zanahorias y lodos de una planta de tratamiento de agua, la digestión duró 35 días y el rendimiento fue de 37 y 68 L de metano y biogás respectivamente, por cada kg SV_{sustrato} alimentados, una producción baja en comparación con las obtenidas en los estudios mencionados con anterioridad, de Buendía *et al.* (2009) y Ponsá *et al.* (2011).

3 HIPÓTESIS

Si la vinaza es sometida a co-digestión anaerobia con FORSU se origina una mayor producción específica de metano con respecto a la digestión anaerobia de vinaza o de FORSU como sustratos únicos, mediante el balance de nutrientes y la dilución de tóxicos lograda.

4 METODOLOGÍA

La metodología de la experimentación se resume en cuatro pasos:

1. Toma de muestra y caracterización de vinaza, FORSU y digestato
2. Fase experimental 1: Co-digestión de vinaza y FORSU en reactores por lote y caracterización fisico-química del digestato
3. Fase experimental 2: Co-digestión de vinaza y FORSU en reactores semicontinuos y caracterización fisico-química del digestato
4. Análisis estadístico

4.1 Toma de muestra y caracterización de la vinaza, FORSU y digestato

La muestra de vinaza se obtuvo de una industria azucarera ubicada en el estado de Veracruz, México. Esta vinaza proviene de la producción de alcohol a partir de melazas de caña de azúcar y se recolectó en el mes de agosto de 2016, para almacenarse a 4°C desde entonces. Las muestras de FORSU y digestato se obtuvieron también en agosto de 2016 de la planta piloto de DA de la UNAM ubicada en el municipio de Cuatitlán Izcalli. Las muestras de FORSU se almacenaron a -16°C y las muestras de digestato se almacenaron a 4°C desde su recolección. Para la caracterización de la FORSU se procedió a descongelarla a 4°C y se redujo el tamaño de partícula con un extrusor y posteriormente con una licuadora hasta obtener una pasta líquida homogénea. La vinaza y el digestato que se usó como inóculo fueron caracterizados tal cual se obtuvieron en el muestreo, ya que son líquidos que, después de ser agitados, son homogéneos. Los parámetros que se caracterizaron fueron: densidad, sólidos totales (ST), sólidos volátiles (SV), nitrógeno amoniacal (N-NH₄), ácidos grasos volátiles (AGV), pH, carbono elemental, nitrógeno elemental y nitrógeno Kjeldahl (NK), así como la relación carbono/nitrógeno (C/N).

4.2 Fase experimental 1: Co-digestión de vinaza y FORSU por lote

La FORSU se puso a digerir con un tamaño de partícula de 0.4 cm máximo, como se maneja en la planta piloto de la UNAM. El digestato se agregó en la forma en que se encontró en la planta piloto y la vinaza tampoco tuvo un tratamiento previo y se agregó en su forma líquida, de la manera en que se obtuvo del ingenio azucarero-alcoholero, agitándose antes de agregar y de hacer cualquier análisis de la misma. El experimento corresponde con un diseño experimental factorial 4x3 que consistió en la digestión de los co-sustratos en reactores por lote y se realizó en frascos de vidrio de 200 mL, con volumen activo de 50 mL, colocados en una incubadora a 35°C. El volumen activo pequeño puede causar que el tiempo de respuesta en la composición del biogás, con respecto al desempeño general de la DA, sea lenta (Boe *et al.*, 2010). Sin embargo, en esta fase experimental, la composición del biogás no fue medida. La vinaza y la FORSU (sustratos) fueron combinadas con distinta relación de FORSU/vinaza (RFV), en $SV_{\text{FORSU}}/SV_{\text{vinaza}}$, y distinta relación digestato/sustratos (RDS) en $SV_{\text{digestato}}/SV_{\text{sustratos}}$ en cada reactor, por duplicado. Estos valores fueron asignados en base a la bibliografía revisada acerca de CDA de vinaza con algunos otros sustratos, que se encuentra en la Tabla 2.5. Los reactores o recipientes constituyen cada experimento, que se hizo por duplicado, y son llamados R1, R2,... hasta el R12. En la Tabla 4.1 se muestra la matriz de los experimentos:

Tabla 4.1. Matriz de los experimentos; asignación de RFV y RDS para los 12 reactores

| Reactor | RFV | RDS |
|----------------|------------|------------|
| R1 | 2 | 0.1 |
| R2 | 5 | 0.1 |
| R3 | 10 | 0.1 |
| R4 | 20 | 0.1 |
| R5 | 2 | 0.8 |
| R6 | 5 | 0.8 |
| R7 | 10 | 0.8 |
| R8 | 20 | 0.8 |
| R9 | 2 | 1.5 |
| R10 | 5 | 1.5 |
| R11 | 10 | 1.5 |
| R12 | 20 | 1.5 |

Además de los reactores con distintas proporciones de residuos (RFV y RDS), también se colocaron a digerir tres reactores-blancos con las mismas características; uno de ellos contenía solamente digestato, otro se preparó con digestato y vinaza, y otro más con digestato y FORSU; estos dos últimos se colocaron para simular la digestión de los sustratos por separado, sin co-digestión y con una RDS de 0.8. La temperatura se mantuvo a 35°C con la incubadora y el biogás de cada reactor se cuantificó mediante desplazamiento de agua en probetas. Antes de la digestión, se adicionó bicarbonato de sodio para alcalinizar a los reactores hasta un pH de 7.7.

Los reactores fueron adaptados con tapones y venoclisis para canalizar el biogás producido. Para cuantificar este biogás se instaló un sistema de medición por desplazamiento de líquido (agua con colorante azul). Los doce reactores y los 3 reactores-blancos se dispusieron como ya se especificó; con vinaza y FORSU de manera que se logró tener una RFV de 2, 5, 10 y 20 g de SV de FORSU por cada g de SV de vinaza, y para cada una de las RFV mencionadas, se ensayaron tres distintas RDS: 0.1, 0.8 y 1.5 g de SV de digestato por cada g de SV de sustratos. En adelante, las RFV y RDS estarán dadas en SV/SV, como ya fue detallado en este capítulo. Los reactores fueron conectados al equipo de medición de biogás como se muestra en las fotografías de la Figura 4.1.

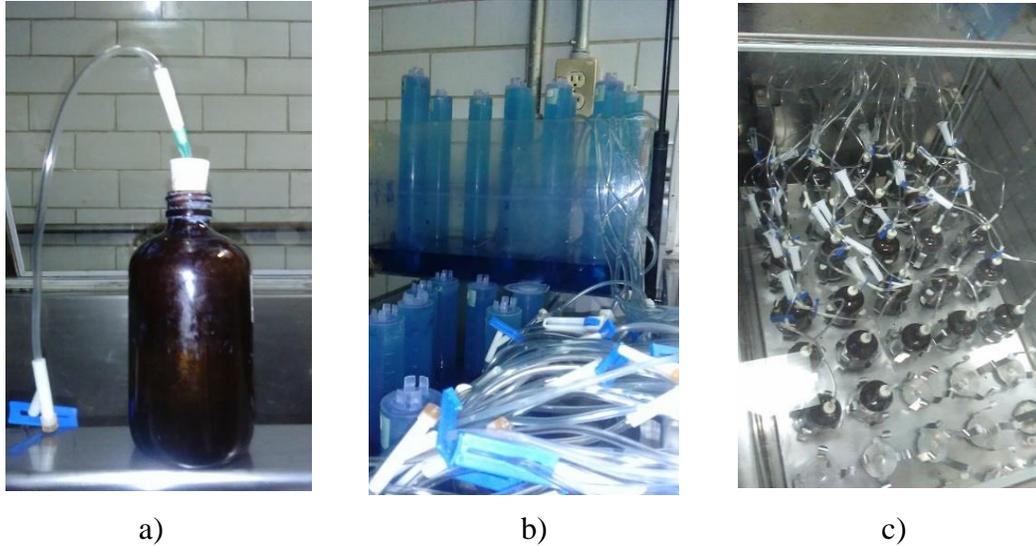


Figura 4.1. Equipo para la realización de las co-digestiones anaerobias de vinaza y FORSU por lote, y para la medición de biogás generado. a) Reactor con venocllisis conectada para desalojar el biogás y medirlo en probetas invertidas. b) Probetas invertidas para la medición de biogás. c) Reactores en proceso de co-digestión dentro de la incubadora

4.3 Fase experimental 2: Co-digestión de vinaza y FORSU en reactores semicontinuos

Para determinar la carga orgánica (CO) que incide en mayor producción de metano se pusieron en funcionamiento dos reactores semicontinuos por duplicado con la misma RFV y RDS del reactor que obtuvo mejor producción de biogás en la Fase experimental 1; el R7. Los nuevos reactores consistieron de recipientes de cristal de 500 mL con un volumen activo de 300 mL, adaptados con entradas y salidas para alimentar los sustratos y desalojar digestato, de manera que se pudieron operar como reactores semicontinuos. Al reactor con CO de 1.33 g $SV_{\text{sustratos}}/L*d$ se le dio el nombre de R1.33 y al de CO de 1.75 g $SV_{\text{sustratos}}/L*d$, de manera similar; se le nombró R1.75. A causa de que el régimen de alimentación inicialmente ensayado derivó en una producción de metano muy reducida; adicionalmente se ensayó un segundo régimen. Así, los primeros 24 días la vinaza y la FORSU se alimentaron cada 4 días (Régimen 1) y los últimos 12 días se alimentó la vinaza cada 2 días y la FORSU cada 4 (Régimen 2), pero siempre con la misma RFV y RDS, así como respetando la CO asignada a cada reactor.

Los reactores semicontinuos R1.33 y R1.75 se conectaron a un medidor digital de biogás AMPTS (por sus siglas en inglés: Automatic Methane Potential Test System), de la empresa Bioprocess Control, el cual se muestra en la Figura 4.2.



Figura 4.2. Equipo para la realización de las CDA en reactores semicontinuos. De derecha a izquierda se observan: reactores semicontinuos conectados al contador digital de biogás y éste; a su vez, está conectado a una PC para el despliegue y procesamiento de los datos

4.4 Caracterización del digestato y biogás de las co-digestiones

Después de realizar las digestiones por lote de la Fase experimental 1 se analizaron los siguientes parámetros a los digestatos resultantes: ST, SV, índice alfa, índice buffer (IB), relación de alcalinidad intermedia y parcial (AI/AP), pH, ácidos grasos volátiles (AGV), nitrógeno amoniacal (N-NH₄), nitrógeno Kjeldahl (NK), nitrógeno y carbono total, con lo cual se calculó el porcentaje de carbono removido, y la relación carbono/nitrógeno (C/N).

Los reactores semicontinuos de la Fase experimental 2 se muestrearon cada dos días al principio y luego cada cuatro días, las muestras consistían de digestato y biogás, para determinar los mismos parámetros que en la Fase experimental 1, excepto por el NK, el carbono y nitrógeno totales. En cambio, se midió el potencial redox de las muestras de los digestatos, así como el porcentaje de metano de las muestras de biogás. Para determinar el porcentaje de metano en cada muestra de biogás se usó un cromatógrafo de gases Agilent 7890, operado a una presión de 60 psia y 90°C en isoterma de temperatura de la columna capilar de cromatografía sólido-líquido, equipado con un detector de ionización. Inyectando por cada muestra un volumen de 30 µL.

4.5 Métodos analíticos

Para la caracterización inicial de la vinaza, FORSU y digestato, así como para la caracterización hecha a los digestatos y biogás resultantes, después y durante las co-digestiones, se usaron las siguientes técnicas:

- Sólidos totales, (ST): Gravimetría. Sólidos secados a 103 a 105°C (APHA, 2540-B)
- Sólidos volátiles (SV): Gravimetría. Sólidos previamente secados a 103-105°C e incinerados a 550°C (APHA, 2540-E)

- Nitrógeno Kjeldahl (NK): Titulación. Digestión ácida con catalizador de selenio por el método de Wieninger (Merck, 2009) y posterior neutralización, destilación y titulación con H_2SO_4 0.02N (APHA, 4500-NH₃ C y 4500-NH₃ E)
- Nitrógeno amoniacal (N-NH₄): Destilación y titulación con H_2SO_4 0.02N (APHA, 4500-NH₃ y 4500-NH₃ E)
- pH: Medido con potenciómetro Thermo Scientific Orion 2 star.
- Potencial Redox: Medido con potenciómetro Thermo Scientific Orion 2 star.
- Alcalinidad parcial (AP) y alcalinidad intermedia (AI): Titulación con ácido sulfúrico 0.1 N de pH de la muestra hasta pH de 5.75 para AP y de 5.75 a 4.3 para AI (Pérez y Torres, 2008)
- Índice alfa (α) e Índice tampón o buffer (IB): Relación de alcalinidades $\alpha = \text{AP}/(\text{AP} + \text{AI})$ e $\text{IB} = \text{AI}/(\text{AP} + \text{AI})$, respectivamente (Pérez y Torres, 2008)
- Ácidos grasos volátiles totales (AGV): Titulación de pH inicial a pH de 5.0, 4.3 y 4.0 con H_2SO_4 0.02 N (Kapp, 1984).
- Análisis elemental de carbono, nitrógeno y relación C/N: Analizador elemental CE Instruments, modelo EA-1110.
- Composición de metano en el biogás: Cromatógrafo de gases Agilent 7890 (como se explicó en el capítulo 4.4).
- Cuantificación de biogás para la Fase experimental 2: sistema AMPTS de Bioprocess.

4.6 Diseño experimental y análisis estadístico

Para la Fase experimental 1 se usó un modelo de experimentos factorial de dos factores, el primer factor fue la RFV, con cuatro niveles, el segundo fue la RDS y se ensayaron 3 niveles de este factor, por lo tanto resultó un diseño factorial 4x3, siendo la variable de respuesta el biogás generado. Se determinó mediante un análisis estadístico a través de un ANOVA con significancia de 0.05, la diferencia entre tratamientos para la producción de biogás de los reactores con distintos RFV y RDS. Para la Fase experimental 2 se usó un modelo de un factor con dos niveles para determinar con validez estadística la diferencia en la producción de metano entre las distintas CO probadas. Para el tratamiento estadístico mencionado de los datos generados en la Fase experimental 1 y 2, se usó el análisis ANOVA, en el software R y Excel, respectivamente.

5 RESULTADOS

5.1 Toma de muestra y caracterización de FORSU, vinaza y digestato

La muestra de vinaza se obtuvo de una industria azucarera ubicada en el estado de Veracruz, México. Las muestras de FORSU y digestato se obtuvieron de la planta piloto de DA de la UNAM ubicada en el municipio de Cuatitlán Izcalli, de acuerdo con la metodología establecida en la norma mexicana NMX-AA-015-1985, como ya se mencionó en el capítulo 4.1. La FORSU proviene del mercado de abastos del municipio de Tultitlán y está conformada principalmente por vegetales en descomposición parcial como chile poblano, calabacín, nopal, naranja, papa, limón, zanahoria y alrededor de un 0.1% de residuos cárnicos. Como la vinaza es líquida como el digestato, ambos fueron analizados para su caracterización tal cual fueron obtenidos en el muestreo, ya que presentan homogeneidad. Se caracterizaron los parámetros ya mencionados en el capítulo 4.4. Los resultados obtenidos de las caracterizaciones se muestran en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Caracterización de FORSU, vinaza y digestato

| Parámetro | FORSU | Vinaza | Digestato |
|--------------------------------|--------------|---------------|------------------|
| Densidad, g/mL | 1.02 ± 0.02 | 0.92 ± 0.02 | 1.05 ± 0.02 |
| DQO, g/kg | 125 ± 7.5 | 111 ± 3.6 | 31 ± 0.6 |
| AGV, g/kg | 6.9 ± 0.3 | 22.9 ± 0.7 | 0.9 ± 0.008 |
| N-NH₄, mg/kg | 325.5 ± 15 | 147 ± 2 | 1155 ± 23 |
| C/N, g/g | 7.3 ± 0.3 | 18.1 ± 0.09 | 6.1 ± 0.12 |
| % Carbono de ST | 56.3 ± 2.1 | 39 ± 1.1 | 38.2 ± 1.4 |
| % Nitrógeno de ST | 7.7 ± 0.2 | 2.2 ± 0.1 | 6.2 ± 0.05 |
| pH | 5.1 ± 0.1 | 3.9 ± 0.1 | 8.5 ± 0.1 |
| % SV | 6.7 ± 0.08 | 8.1 ± 0.04 | 1.7 ± 0.02 |
| % ST | 7.6 ± 0.11 | 11.4 ± 0.05 | 2.7 ± 0.05 |

5.2 Producción de biogás de la Fase experimental 1; reactores por lote

La producción diaria de biogás de cada reactor fue medida para obtener las curvas de producción de biogás específica acumulada que se muestran en las figuras 5.1 y 5.2. La mayoría de los reactores habían dejado de producir biogás para el día 23, excepto por los reactores del R1 al R4, cuya estabilización fue tan lenta que al término de los 23 días apenas comenzaban a despuntar en la producción. Los reactores del R5 al R8 dejaron de producir el día 21, con mayor rendimiento que los otros reactores. Del R9 al R12 se observa una producción total mediana, como ya se mencionó, y que se detuvo alrededor del día 14. Los reactores-blancos: blanco FORSU, blanco vinaza y blanco digestato, fueron llamados BF, BV y BD, respectivamente. El BF produjo de manera muy similar a los reactores del R5 al R8, con $RDS = 0.8$. El RV y RD produjeron comparativamente mucho menos biogás; 107 y 16 LN/kg $SV_{\text{sustratos}}$.

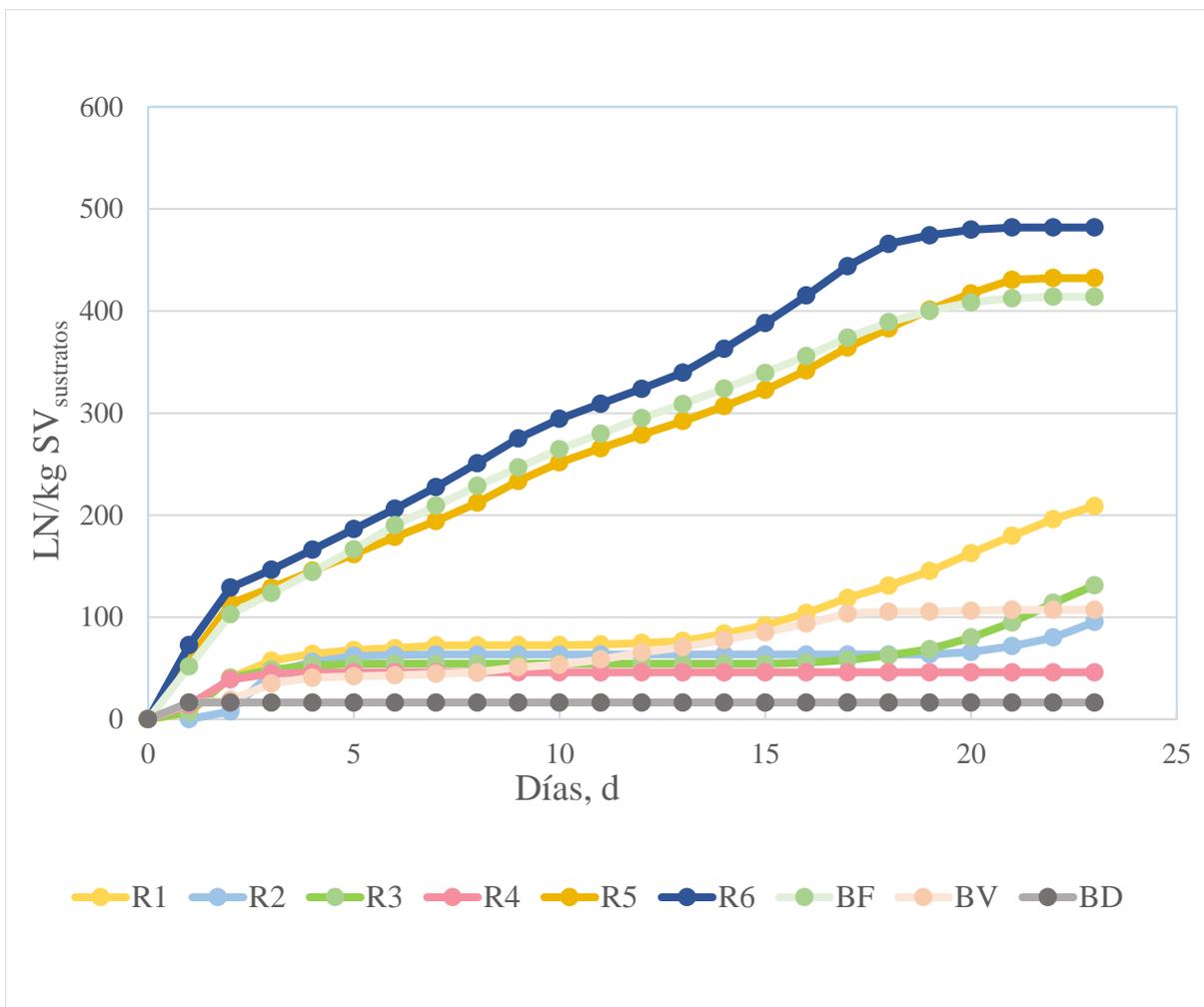


Figura 5.1. Producción diaria específica de biogás acumulada de los reactores R1 al R6 y blancos

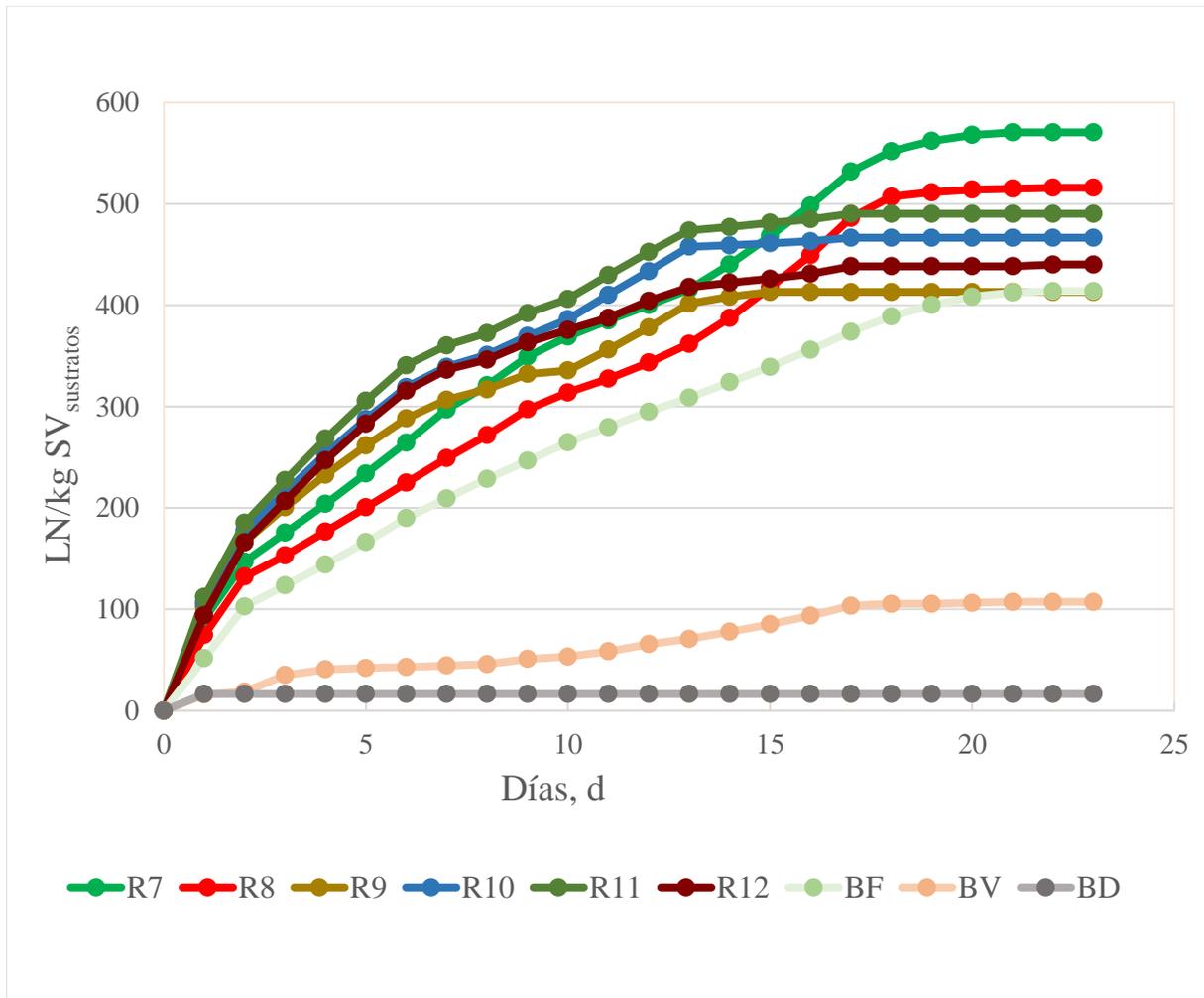


Figura 5.2. Producción diaria específica de biogás acumulada de los reactores R7 al R12 y blancos

La gráfica de efectos principales y el análisis estadístico que respaldan lo establecido en esta sección se encuentran en el capítulo 5.6.1, de análisis estadístico de los datos. La Figura 5.3 muestra los reactores después de que la mayoría de ellos hubieron dejado de producir biogás, el día final de digestión. Se observa que los reactores del R1 al R4 tienen una producción total de biogás entre 59 (en el R4) y 228 LN/kg $SV_{\text{sustratos}}$ (en el R1), que resulta menor que la de los otros. Sin embargo, estos reactores, excepto por el R4, muestran tendencia a producir biogás al final del periodo ensayado de digestión, por lo que este comportamiento podría ser estudiado en investigaciones subsecuentes a la presente. Los reactores del R1 al R4 poseen una relación digestato/sustratos (RDS) de 0.1, que es muy pequeña, como se observa en la Tabla 2.5; por esta razón no alcanzaron a consumir la materia orgánica de manera favorable en el periodo de digestión ensayado debido a que la proporción de digestato como inóculo fue insuficiente y no hubo la cantidad de microorganismos necesaria para llevar a cabo la digestión anaerobia de manera más eficiente. En la Figura 5.3 (así como en las figuras siguientes que representan a los reactores por lote) conviene recordar que los reactores R1 al R4 son parte del grupo que tiene RDS de 0.1, los reactores del R5 al R8 se agrupan con RDS de 0.8 y los reactores del R9 al R12

tienen RDS de 1.5. El primer reactor de cada grupo tiene una RFV de 2, el segundo de 5, el tercero de 10 y el cuarto de 20, como se especifica en la Tabla 4.1.

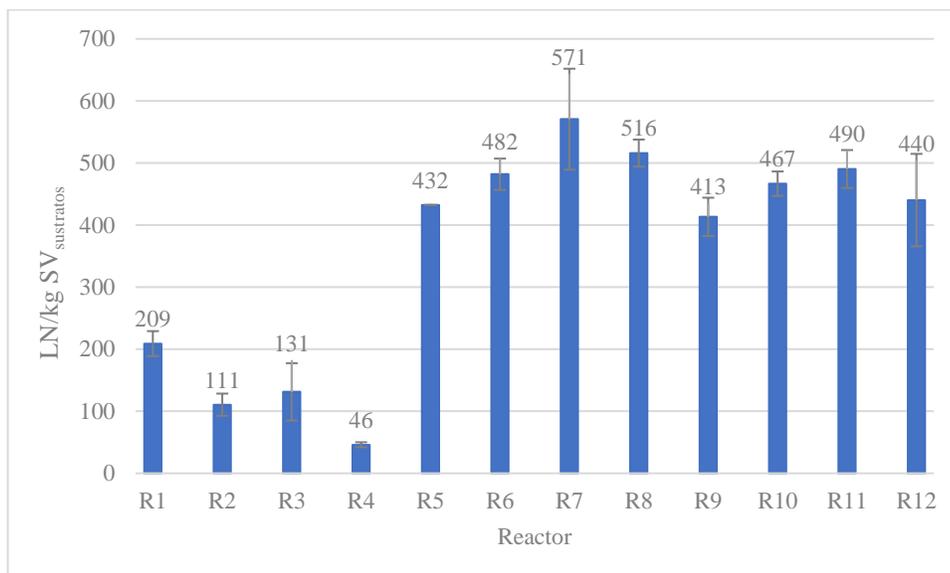


Figura 5.3. Producción específica total de biogás al término de 23 días de DA

Los reactores del R5 al R8 exhiben las mayores producciones totales de biogás, entre 432 y 571 LN/kg SV_{sustratos}; esto se debió a que fueron dispuestos con la RDS que resultó la más adecuada entre las ensayadas, de 0.8. De estos reactores, el R7 exhibe la mayor producción de biogás: 571 LN/kg SV_{sustratos} que, comparada con estudios de DA y CDA similares (tablas 2.5 y 2.6), está en el rango alto de tasa de producción. La RFV de 10 resultó ser la mejor, ya que el R3, R7 y R11 (que tienen esta RFV) presentan mayor producción que los reactores que tienen la misma RDS que ellos; de 0.1, 0.8 y 1.5, respectivamente. Excepto por el R1 que alcanzó una producción 52% mayor a la del R3, aunque ambos poseen una RDS de 0.1. Sin embargo se corroboró que la RDS de 0.1 no es usual ni conveniente (por lo que se observa en la Tabla 2.5).

Los reactores del R9 al R12, con RDS de 1.5, reportan una producción mediana de biogás en comparación con los demás de este experimento, que va de 413 a 490 LN/kg SV_{sustratos}. La producción de los reactores con RFV de 20 (R4, R8 y R12) que cuentan con la menor proporción de vinaza ensayada, es menor que los que tienen RFV de 10, debido presumiblemente a que contienen la menor cantidad de los nutrientes que aporta la vinaza, como potasio, fósforo, calcio y magnesio según el estudio de Moraes *et al.* (2015a) y potasio, sodio, calcio y magnesio en forma iónica según Zieminsky y Komalska-Wentel (2015).

En la Figura 5.4 se observa de nuevo el comportamiento de los blancos y al extremo derecho de la gráfica una columna representa la suma del BF y el BV, digeridos por separado y sumadas sus producciones; este dato es llamado blanco FORSU vinaza (BFV) y no representa ningún reactor que se haya colocado físicamente. Como se observa en la gráfica, el dato de producción BFV resulta menor en un 11% que el biogás producido en la co-digestión de ambos residuos juntos en el reactor R7.

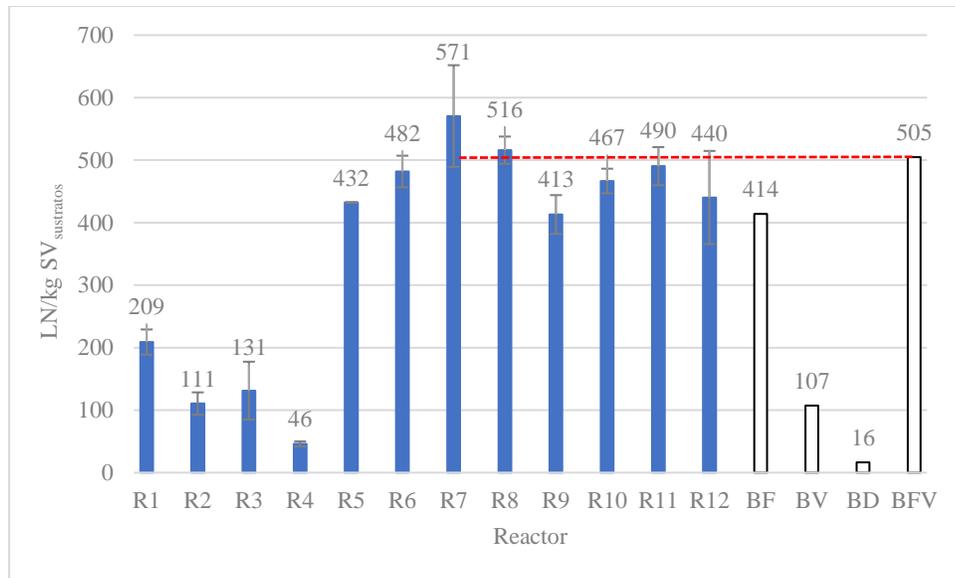


Figura 5.4. Comparación de la producción de los reactores y blancos

5.3 Caracterización del digestato de las co-digestiones de la Fase experimental 1

Los sólidos volátiles y totales, así como otros parámetros como AGV, N-NH₄, NK y C/N se midieron al terminar la digestión de los reactores por lote del R1 al R12, así como de los reactores-blancos y se presentan a continuación.

5.3.1 Sólidos volátiles y totales

Como se observó en la Figura 5.3 y 5.4, y como se observa a continuación en la Figura 5.5, el porcentaje de SV removidos y la producción de biogás muestran una clara correlación. Los primeros cuatro reactores exhiben menor remoción de SV y ST así como menores producciones de biogás. En los reactores con RFV de 2 y 5 (R1, R2, R5, R6, R9 y R10) la proporción de vinaza es demasiado alta y sus compuestos tóxicos presumiblemente inhiben la digestión, ocasionando la menor reducción de SV y ST así como la menor producción de biogás observada en comparación con el R3, R11 y sobre todo con el R7. Los reactores R3, R7 y R11 cuentan con una RFV de 10, adecuada para la CDA y para mayor degradación de materia orgánica, reflejada en mayor remoción de SV y ST, a diferencia de los reactores de su mismo grupo, que tienen una RDS idéntica. Por lo tanto, se puede decir que en un intervalo de RDS de 0.8 a 1.5, que es usual en la industria de DA de FORSU y otros residuos; la mejor RFV es de 10. Los datos obtenidos de sólidos totales removidos también estuvieron en correspondencia con la producción de biogás, aunque no se muestran en las figuras.

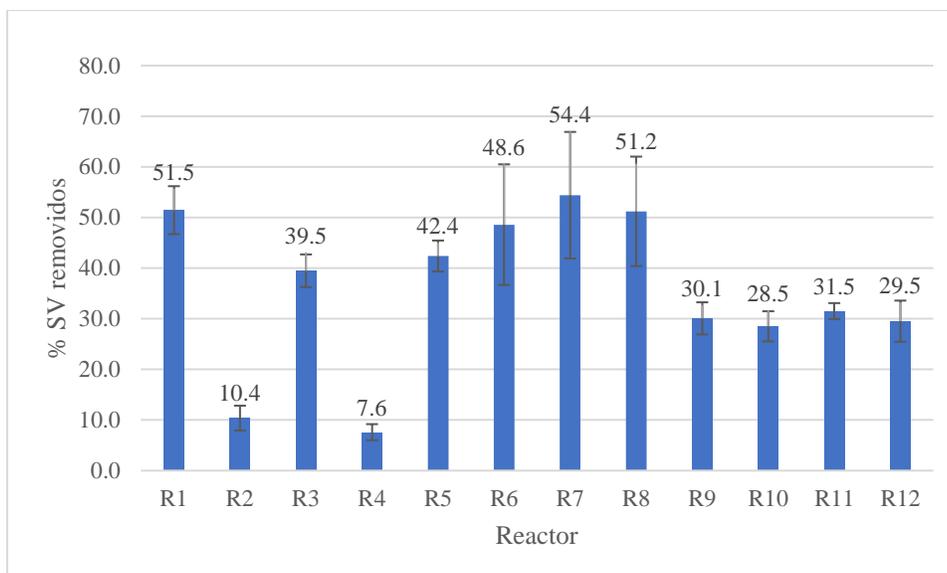


Figura 5.5. Remoción de sólidos volátiles

Presumiblemente el adecuado balance entre vinaza y FORSU está dictado por las cantidades de nutrientes y tóxicos presentes en la vinaza. Por un lado; una buena cantidad de vinaza puede aportar una buena cantidad de nutrientes como potasio, fósforo, calcio y magnesio, favorables para la DA (Moraes *et al.*, 2015a; Zieminsky y Komalska-Wentel, 2015), pero si la cantidad de vinaza es excesiva, entonces el efecto negativo de sus compuestos tóxicos, mencionados en los capítulos 2.1.2 y 2.3.2.10, contrarresta el efecto positivo logrado por los nutrientes. El punto de quiebre entre estos dos efectos, el de los nutrientes y el de los tóxicos en la co-digestión húmeda de vinaza y FORSU, como se observa; se encuentra en una RFV de 10. Se puede decir que la FORSU ayuda a la digestión de la vinaza aumentando su biodegradabilidad, de acuerdo a lo mencionado por Buendía (2009).

5.3.2 Ácidos grasos volátiles e índices de alcalinidad

En la Figura 5.6 se observa que en los reactores del R1 al R4, los AGV son mayores a los de todos los demás reactores, y además cercanos al máximo recomendado para DA húmeda (alrededor de 8 g/L máximo, según Moraes *et al.* (2015b) y Dai *et al.* (2015)), debido a que la RDS en estos primeros reactores (RDS = 0.1) fue insuficiente para proporcionar los microorganismos acidogénicos y metanogénicos necesarios para consumir los AGV generados por la etapa de la hidrólisis. El índice buffer (IB) recomendado en filtros anaerobios para tratamiento de agua residual es de 0.20 a 0.35 (Pérez y Torres, 2008). Se puede asociar la estabilidad en la digestión de los reactores del R5 al R12 con sus IB bajos; de 0.1 a 0.18. Así como también se puede asociar la incapacidad de estabilización de los reactores del R1 al R4 (RDS = 0.1) con sus IB relativamente altos; de 0.36 a 0.53. El índice de alcalinidad intermedia/alcalinidad parcial (AI/AP) se encuentra por debajo de 0.3 en todos los reactores, dando cuenta de su estabilidad, excepto en los reactores del R1 al R4, que se acidificaron por las razones ya mencionadas.

En cuanto al índice alfa se advierte de manera similar que los reactores del R1 al R4 presentan índices menores a 0.6, lo cual corresponde con su baja capacidad tampón en el sistema e inestabilidad del mismo. Arriba de 0.7, el índice alfa da cuenta de un sistema estable; entre más alto sea el índice alfa, mejor es la capacidad tampón (Pérez y Torres, 2008), lo cual indica que al final de la digestión los reactores del R5 al R12 presentaban condiciones favorables para la DA. Los blancos de FORSU, vinaza y digestato, por su parte; exhiben un comportamiento estable de acuerdo a sus valores de AGV, IB, AI/AP e índice alfa, aunque no se presentan en la siguiente figura.

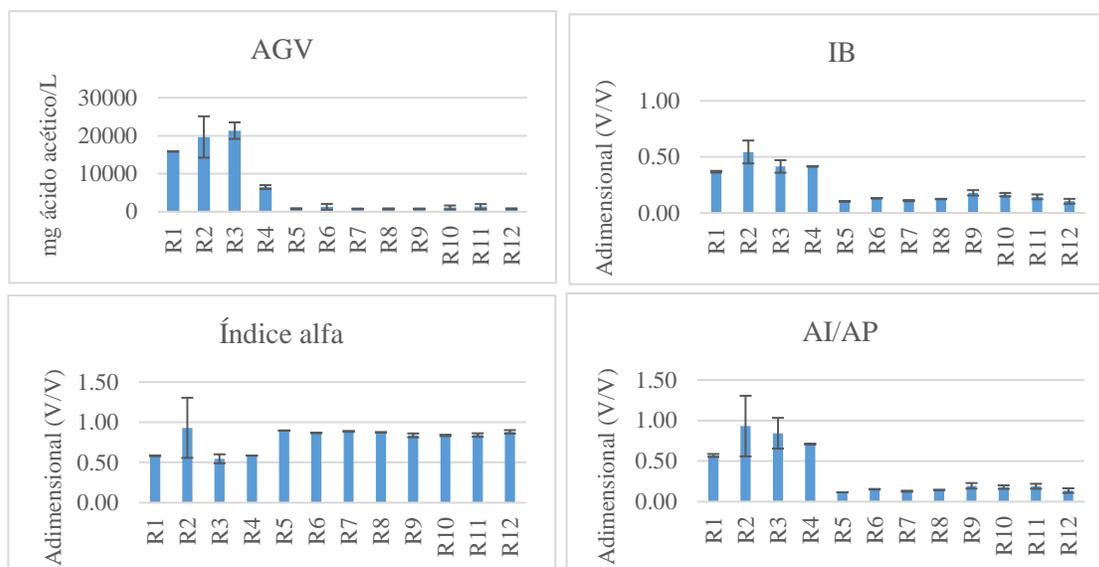


Figura 5.6. AGV, IB, AI/AP e índice α de los reactores por lote

5.3.3 Nitrógeno amoniacal

La cantidad de amonio medida da cuenta de la ausencia de toxicidad por el mismo en cada uno de los reactores. Los valores obtenidos, de 0.9 a 1.8 g N-NH₄/kg, no superan ni se acercan al máximo establecido de 3 g N-NH₄/kg para digestión anaerobia líquida con pH mayor a 7.4 (Khanal, 2008).

5.3.4 Nitrógeno Kjeldahl

Los valores obtenidos de nitrógeno Kjeldahl de 0.9 a 3.2 g/kg de los digestatos de los reactores concuerdan con los valores de nitrógeno amoniacal en tanto que esta cantidad de NK da cuenta de un bajo riesgo de intoxicación por amoniacal.

5.3.5 Análisis elemental

A partir del análisis elemental fue posible calcular la relación C/N que hubo en los reactores por lote antes de la digestión. Del R1 al R12 se obtuvieron valores de C/N de 11.4, 10.9, 10.8 y 10.7, 8.9, 8.8, 8.8, 8.8, 8.0, 8.0, 8.0 y 8.0, respectivamente: ninguno de los reactores alcanza la relación C/N recomendada de 20 a 30 (Zupancic y Grilic, 2012); los reactores que más se le acercan a

ésta (del R1 al R4) son los que presentaron menor producción de biogás, por lo que se deduce que la relación C/N no fue determinante en la eficiencia de la DA de este experimento.

5.4 Producción de metano de la Fase experimental 2; reactores semicontinuos

Los reactores semicontinuos se arrancaron igual que el R7 de la Fase experimental 1, con la misma RFV y RDS, y luego se alimentaron periódicamente como ya se mencionó en el capítulo 4.3, con FORSU y vinaza con RFV de 10, como el R7. Aunque el R7 de la Fase experimental 1 sólo fue alimentado una vez, ya que era un reactor por lote. Para la Fase experimental 2 los reactores R1.33 y R1.75, con CO de 1.33 y 1.75 g/L*d, respectivamente; se sometieron a dos diferentes regímenes de alimentación, dado que el régimen inicialmente concebido resultó en baja producción de metano. Se realizó cromatografía del biogás que produjeron estos reactores a lo largo de toda la CDA para determinar el porcentaje de metano en cada muestra, en un cromatógrafo de gases. En las figuras 5.7, 5.8 y 5.9 se nota un comportamiento similar por parte de los reactores durante el Régimen 1 de alimentación (los primeros 24 días de la digestión), que consistió de la alimentación cada cuatro días de la biomasa suficiente para lograr sus respectivas CO. La producción de ambos reactores es muy baja con el Régimen 1 de alimentación (87 y 60 LN_{CH₄}/g SV_{sustratos}), debido a que éste causó acidificación por golpe instantáneo de carga orgánica, como lo menciona Li *et al.* (2017) y como se muestra más claramente en el capítulo 5.5.2, acerca de los parámetros de estabilidad de esta CDA. Al cambiar al régimen de alimentación adicional, llamado Régimen 2, que consistió en alimentar la vinaza cada dos días, en lugar de cada cuatro días; es notorio que el R1.33 despunta, aumentando intensamente su producción de metano (desde 87 hasta 545 LN_{CH₄}/g SV_{sustratos}). El R1.75, a pesar de también haber sido modificado su régimen de alimentación a los 24 días, sigue produciendo muy poco metano durante toda la digestión (78 LN_{CH₄}/g SV_{sustratos} al término de ésta), ya que, en el periodo ensayado de 36 días, no alcanzó a recuperarse de la acidificación sufrida durante el Régimen 1 de alimentación y de los golpes instantáneos de carga orgánica asociados a éste.

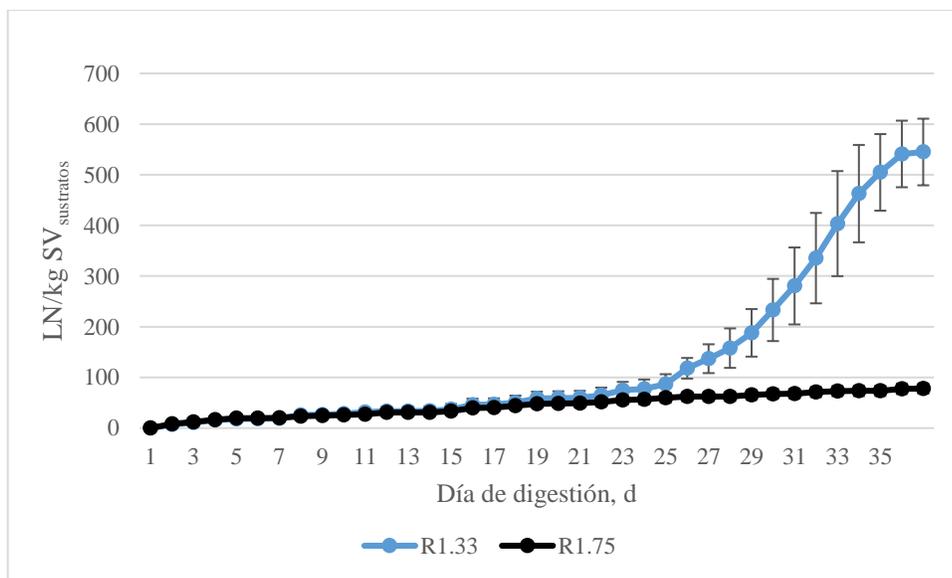


Figura 5.7. Producción de metano acumulada de reactores semicontinuos

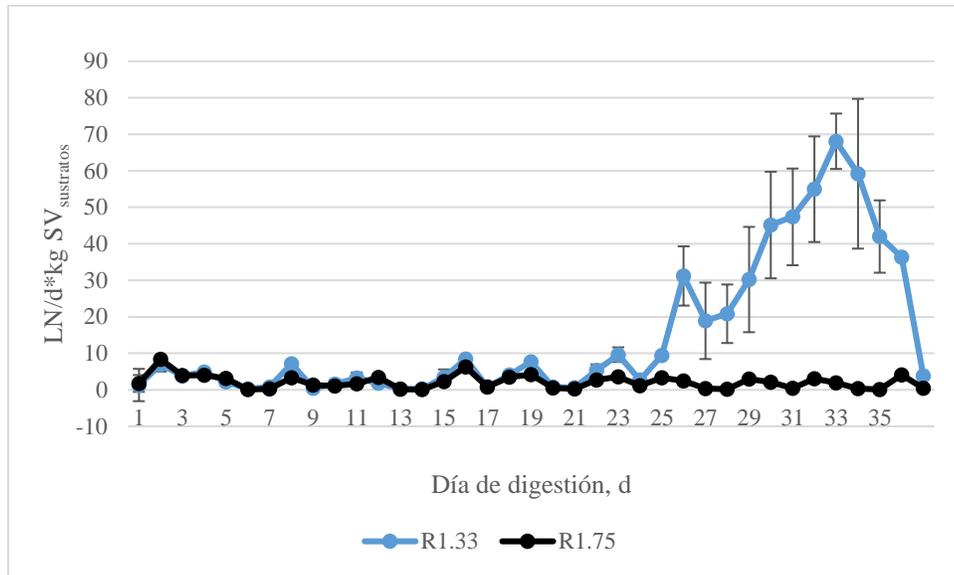


Figura 5.8. Producción de metano diaria de reactores semicontinuos

La baja producción lograda por los reactores semicontinuos durante el Régimen 1 de alimentación se debe a una sobrecarga instantánea de alimentación de vinaza, y al golpe que ésta causa, lo cual incide en una acidificación intensa por el mero efecto de la repentina producción de AGV que origina la hidrólisis y acidogénesis de dicho sustrato, aunque también es posible que la baja producción de metano ocasionada por este régimen sea debida, por lo menos en parte, a la excesiva concentración instantánea de tóxicos otorgados por la vinaza, como son los fenoles, melanoidinas y otros. En el capítulo 2.3.2 se mencionó que una concentración de 474 mg/L de fenoles totales resulta tóxica para los microorganismos responsables de la DA, por lo tanto; es posible que al agregar la vinaza con el primer régimen de alimentación se incida en concentraciones similares de fenoles a la mencionada, así como de otros tóxicos propios de las vinazas.

La producción de metano total a lo largo de los 36 días de co-digestión fue de 545 LN/kg SV_{sustratos} para el R1.33 y de 78 LN/kg SV_{sustratos} para el R1.75. El reactor R1.33 produce 7 veces la cantidad de metano que produce el R1.75, aun tomando en cuenta el periodo inicial de 24 días (Régimen 1) en el que ambos reactores estuvieron inhibidos.

La producción acumulada específica de metano en el primer régimen de alimentación es de 87 y 60 LN/kg SV_{sustratos} para el R1.33 y R1.75 respectivamente y se nota que el R1.75, por su más baja producción, exhibe señales de que su comunidad microbiana está más dañada que la del R1.33, debido a la mayor CO y a la mayor intensidad de los golpes instantáneos de CO alta. Tomando en cuenta solamente el Régimen 2 de alimentación, es muy marcada la diferencia, ya que el R1.33 exhibe una producción de metano acumulada específica de 458 LN/kg SV_{sustratos}, en comparación con la del R1.75; de 18 LN/kg SV_{sustratos}. Es decir, el R1.75 produjo 25 veces menos metano de lo que el R1.33 produjo, gracias únicamente a la alimentación más gradual de vinaza.

La producción de metano en la Fase experimental 2 de esta investigación, de 545 LN/kg SV_{sustratos} en el R1.33, resultó mayor que la de codigestiones de vinaza similares, realizadas por varios investigadores: Dai (2015), Zieminsky y Kowalska-Wentel (2015), Moraes *et al.* (2015b) ya que en ninguna de éstas se superan los 500 LN/kg SV_{sustratos}.

En la figura 5.9 se muestra la producción de biogás de los reactores semicontinuos que, debido a la variación de composición de metano, resulta algo distinta que la de la producción de metano.

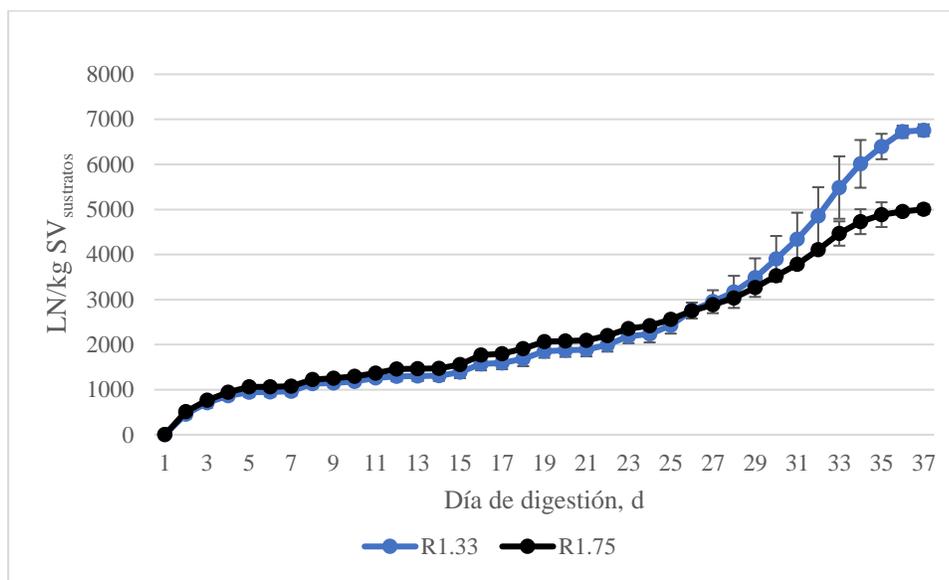


Figura 5.9. Producción de biogás acumulada de reactores semicontinuos

5.5 Caracterización del digestato de las co-digestiones de la Fase experimental 2

Se muestrearon los R1.33 y R1.75 de la siguiente manera: la primera muestra fue tomada justo antes de comenzar la digestión, la segunda al día 2 de digestión, la tercera al día 4 y luego cada 4 días hasta el día 36, al final del experimento. Todas las muestras fueron tomadas con previa agitación de los reactores para procurar su homogeneidad.

5.5.1 Sólidos volátiles y totales

Los sólidos volátiles y totales fueron medidos en cada una de las muestras y se observa en las figuras 5.10 y 5.11 que la tendencia de pérdida de ST y SV corresponde con la producción de biogás y metano.

Durante los primeros 8 días hubo una tasa de producción de biogás relativamente alta con respecto a la de los días 8 al 24, como se observa en la Figura 5.9, lo cual corresponde con la disminución en los sólidos en la primera etapa, observada en las figuras 5.10 y 5.11. A partir de la muestra del día 12, cuando los reactores empezaron a acidificarse marcadamente, los sólidos se incrementan, correspondientemente con las tasas de producción de biogás y metano, que se estabilizan en un nivel más bajo, como se muestra en las figuras 5.7, 5.8 y 5.9. Esta tendencia se mantiene del mismo modo hasta el final del experimento en el R1.75 debido a que este reactor

no se recuperó de la acidificación ocasionada por el primer régimen de alimentación. En el R1.33 la producción de metano y biogás sí se modifica a partir del día 24, debido al cambio de régimen de alimentación de la vinaza. Los sólidos disminuyen en correspondencia, a partir del día 24 hasta el final del experimento como se observa en las figuras 5.10 y 5.11.

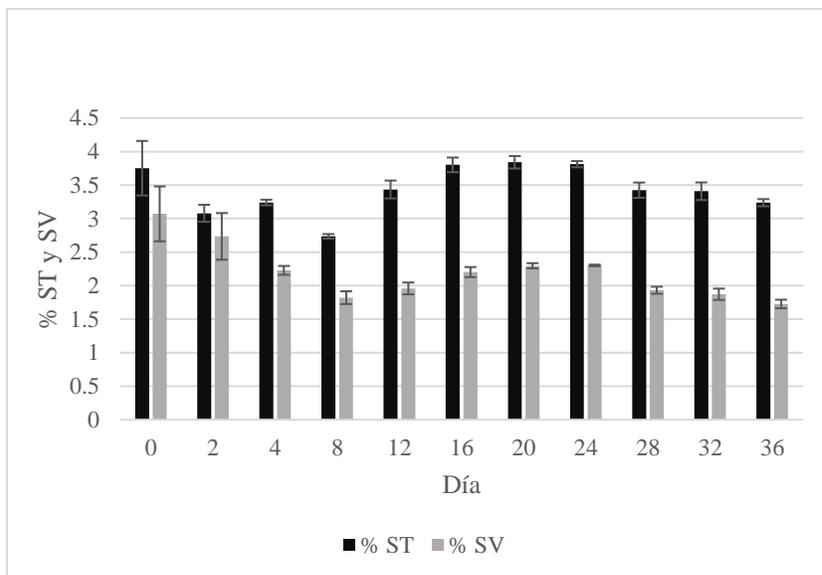


Figura 5.10. Porcentaje de sólidos totales y volátiles del reactor R1.33

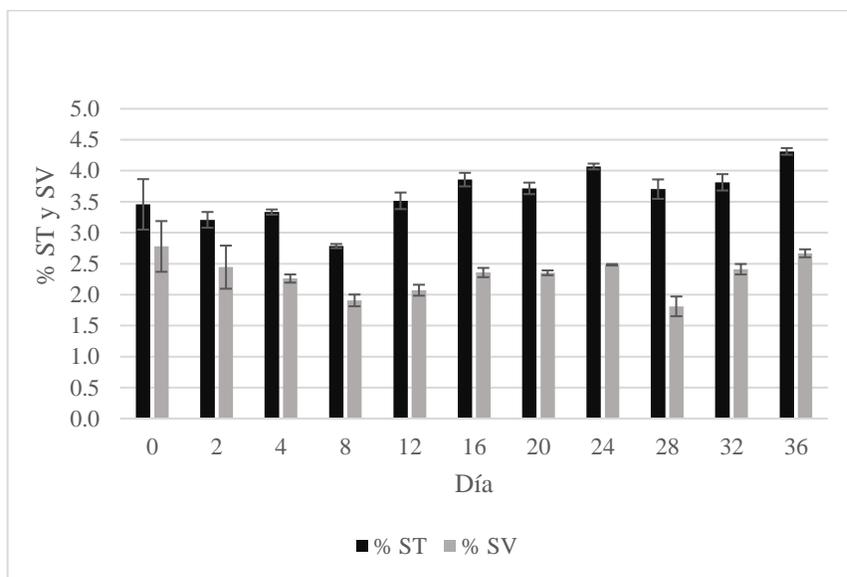


Figura 5.11. Porcentaje de sólidos totales y volátiles del reactor R1.75

Si se analiza la relación SV/ST de los reactores a lo largo de la co-digestión se notan tendencias similares; los primeros días de CDA existe un aumento en el consumo de SV, lo que hace reducir la relación SV/ST de ambos reactores, que luego; del día 8 al 24, se mantiene estable. A partir del día 24, en el Régimen 2 de alimentación, el R1.33 exhibe una disminución en la proporción SV/ST y el R1.75 permanece igual,

de manera correspondiente a su baja y constante producción de metano y biogás, como se observa en la Figura 5.12.

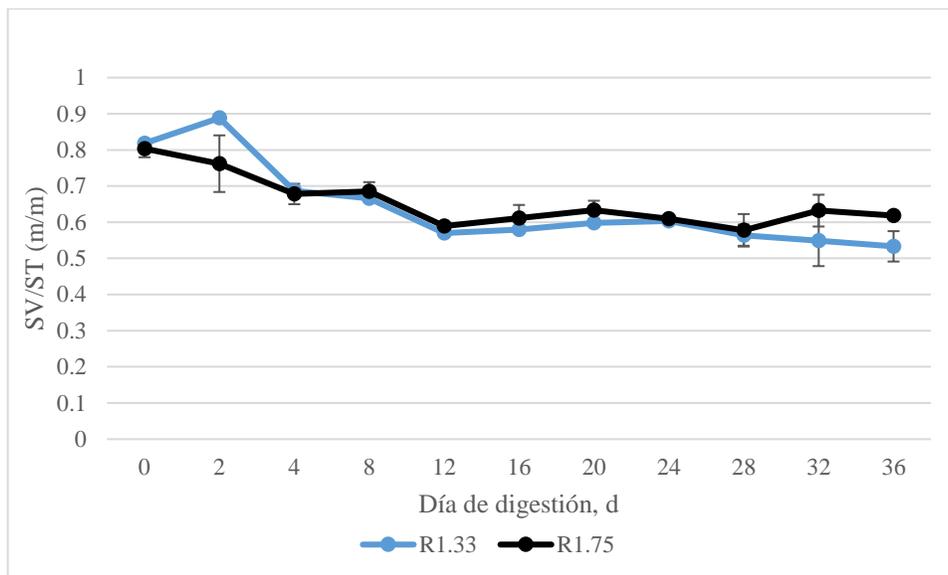


Figura 5.12. Relación SV/ST de los reactores R1.33 y R1.75

Al aplicar la ecuación de Van Kleeck (Switzenbaum *et al.*, 2003) para calcular la remoción de SV (VK), se nota la misma tendencia; el R1.75 exhibe una remoción de SV menor que el R1.33, sobre todo después del día 24 de la digestión, como se observa en la Figura 5.13.

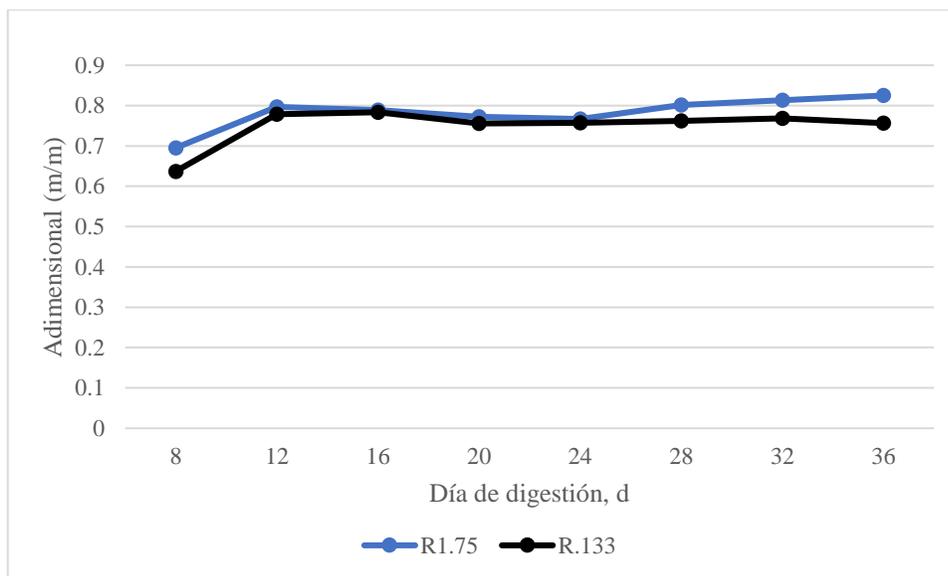


Figura 5.13. Pérdida de SV según la ecuación de Van Kleeck (Switzenbaum *et al.*, 2003)

5.5.2 Ácidos grasos volátiles e índices de alcalinidad

Los AGV son una buena manera de monitorear el desempeño de la DA en un reactor a partir de los cambios en la carga orgánica y el TRH, así como del régimen de alimentación (Márquez y Martínez, 2011). En la Figura 5.14 es notoria la acidificación del R1.33 y R1.75 debido al primer régimen de alimentación, que provoca un golpe instantáneo de carga orgánica y una acumulación de AGV excesiva, reduciendo la producción de metano. Esto sucede hasta el día 24, en el que se cambia el régimen de alimentación y se observa una disminución en los AGV en el R1.33 y un intenso aumento en la producción de metano y biogás en el R1.33, como se mostró en el capítulo 5.4. El R1.75 también exhibe disminución en los AGV pero mucho menos marcado, a pesar del cambio de régimen de alimentación, ya que la comunidad microbiana presumiblemente está suficientemente mermada como para no poder recuperarse notoriamente en los 12 días del Régimen 2 de alimentación.

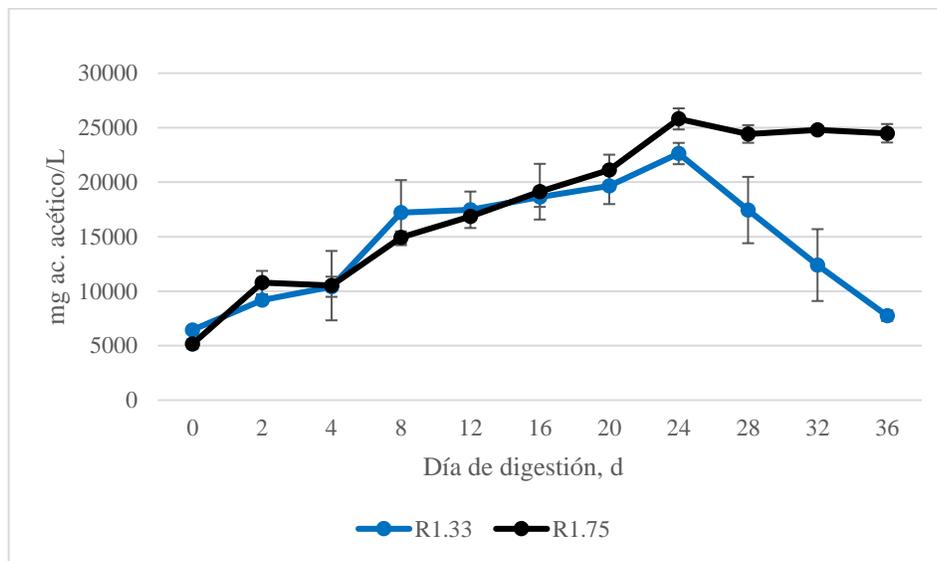


Figura 5.14. AGV en reactores semicontinuos

Al principio de la digestión se observa un rápido descenso del índice alfa (Figura 5.15), dando cuenta de la inestabilización de ambos reactores. Después del día 8 se agregó bicarbonato de sodio para tratar de recuperar la estabilidad de las digestiones dejando el pH de éstos en 7.7, lo cual es notorio en el ascenso del índice a partir del día 8, pero inmediatamente vuelve a descender el índice alfa que debe encontrarse arriba de 0.6 (Pérez y Torres, 2008). Como ya se ha mencionado, al observar que los reactores no se recuperaban en cuanto a producción de metano o acidificación, se cambió el régimen de alimentación en el día 24 y la estabilización sí fue lograda para el R1.33, consiguiendo subir el índice alfa hasta 0.7, que da cuenta de una buena digestión anaerobia (Pérez y Torres, 2008), sin embargo, el R1.75 permanece con índices muy por debajo de la estabilidad a pesar del cambio de régimen de alimentación.

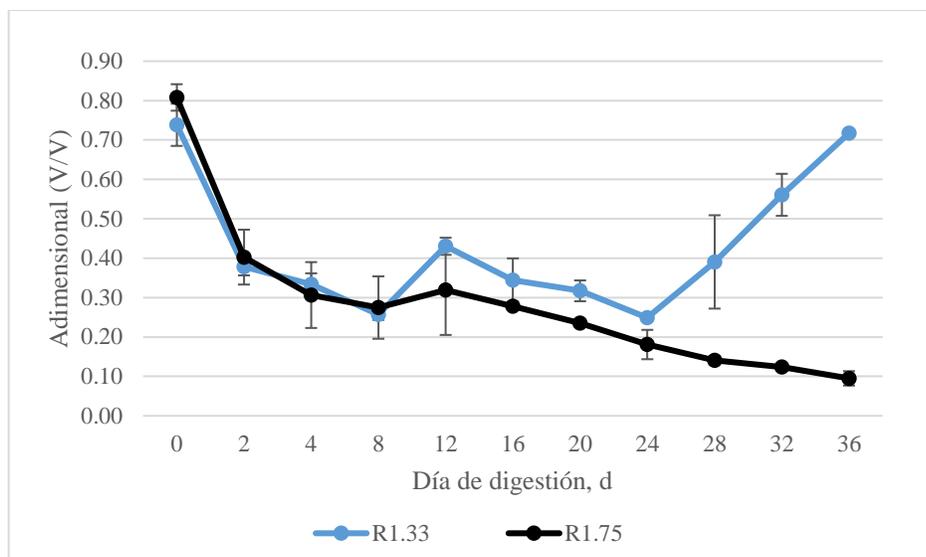


Figura 5.15. Índice alfa de reactores semicontinuos

Los otros índices de alcalinidad medidos; el índice buffer (IB) y el de AI/AP (mostrados en las figuras 5.16 y 5.17, respectivamente) también exhiben comportamientos similares que marcan las tres etapas que se han observado en los parámetros contemplados hasta el momento; es decir, la etapa de inestabilización del día 0 al día 8 para ambos reactores, luego una etapa de inestabilidad constante, mejorada al principio de ésta por la adición de más bicarbonato de sodio. En la etapa última, de cambio de régimen de alimentación; del día 24 al 36, el R1.33, a diferencia del R1.75, muestra de nuevo una marcada mejoría en la CDA, reflejado en los índices IB y AI/AP. La recomendación es que los valores de AI/AP se encuentren debajo de 0.3 (Martín-González *et al.*, 2013) y el índice buffer debajo de 0.35 (Pérez y Torres, 2008).

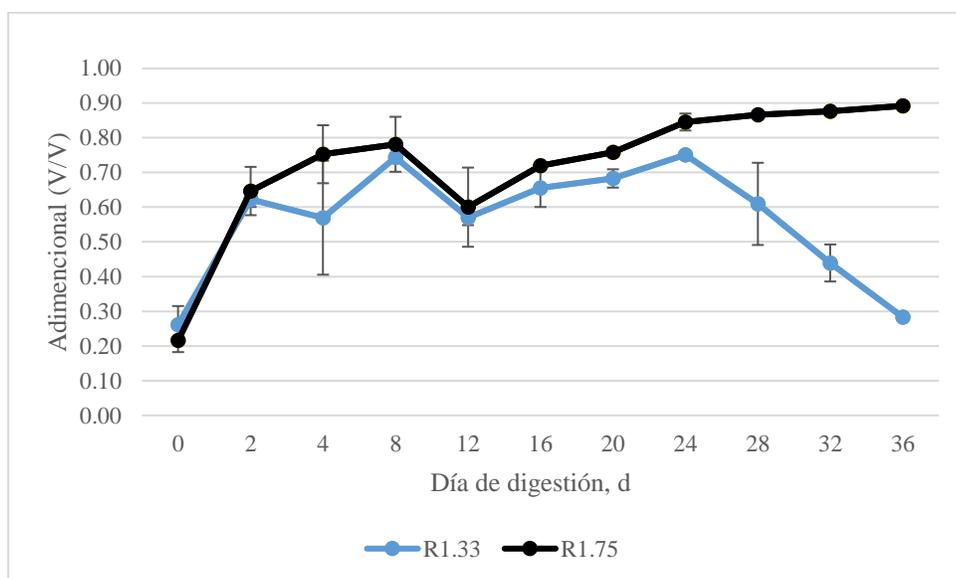


Figura 5.16. Índice búfer de reactores semicontinuos

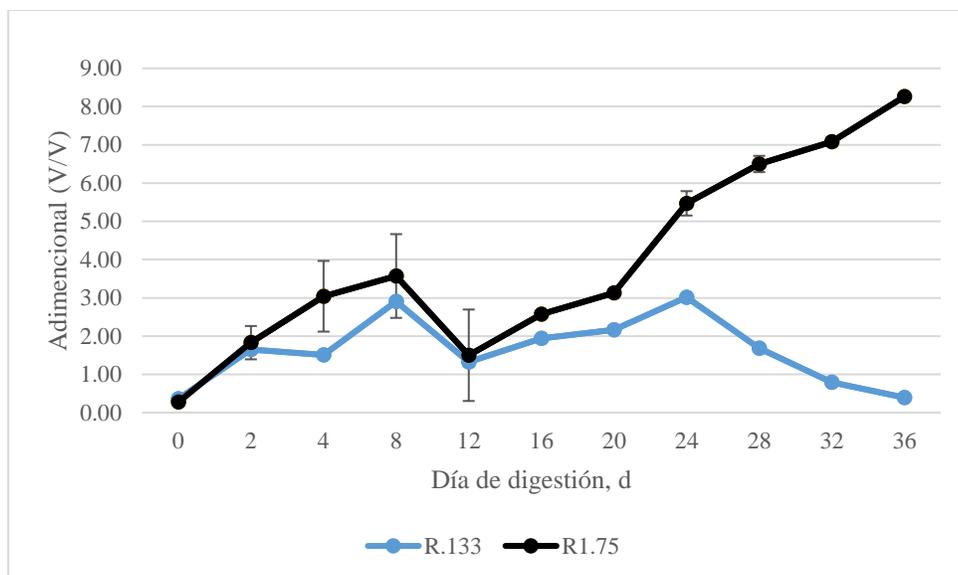


Figura 5.17. Alcalinidad intermedia/alcalinidad parcial de reactores semicontinuos

5.5.3 Potencial hidrógeno, pH

Las mediciones de pH no alcanzaron a reflejar el estado de acidificación por AGV que los demás parámetros sí muestran. El pH más bajo registrado fue de 7.0, durante todo el régimen 1 de alimentación, a pesar de que los AGV estaban en niveles fuera de rango.

5.5.4 Nitrógeno amoniacal

Los valores de nitrógeno amoniacal ($N-NH_4$) permiten descartar una posible inhibición por este compuesto, ya que se mantuvieron alrededor de 1 g/L, siendo el mayor de todos los obtenidos de ambos reactores de 1.3 g/L a lo largo de todo el periodo de experimentación de CDA de 36 días. Esto se debe a que la FORSU utilizada tenía una cantidad muy baja de residuos cárnicos o proteínicos (alrededor del 0.1%). El máximo permitido es de 3 g/L de $N-NH_4$, de acuerdo a la investigación de Khanal (2008) en la que se realiza una DA húmeda de FORSU a pH de 7.4.

5.6 Análisis estadístico de la producción de biogás y metano de las fases experimentales

5.6.1 Fase experimental 1

Para los reactores por lote R1, R2,... R12, al someter los datos de la producción de biogás a un análisis ANOVA con un modelo de experimento factorial 4X3 (4 niveles de la variable RFV y 3 niveles de la variable RDS), realizado en el software R; se obtuvo una diferencia estadísticamente significativa entre los reactores con diferentes RDS, siendo mejor la RDS de 0.8. Cabe resaltar que el p-value de RFV es de 0.082, muy cercano a 0.05. A continuación se presentan los datos obtenidos de producción de biogás y los resultados del ANOVA realizado en el software R, en las tablas 5.2 y 5.3.

Tabla 5.2. Producción de biogás de la Fase experimental 1

| Reactor | Factores | | Biogás producido total (LN/kg SV _{sustratos}) Réplicas | |
|---------|----------|-----|--|--------|
| | RFV | RDS | 1 | 2 |
| | R1 | 2 | 0.1 | 223.17 |
| R2 | 5 | 0.1 | 123.20 | 97.91 |
| R3 | 10 | 0.1 | 98.52 | 163.93 |
| R4 | 20 | 0.1 | 43.13 | 48.88 |
| R5 | 2 | 0.8 | 432.31 | 432.19 |
| R6 | 5 | 0.8 | 463.99 | 499.73 |
| R7 | 10 | 0.8 | 513.07 | 628.09 |
| R8 | 20 | 0.8 | 531.38 | 500.54 |
| R9 | 2 | 1.5 | 391.25 | 435.00 |
| R10 | 5 | 1.5 | 480.59 | 452.73 |
| R11 | 10 | 1.5 | 468.74 | 511.91 |
| R12 | 20 | 1.5 | 387.54 | 492.90 |

Tabla 5.3. Análisis ANOVA de la Fase Experimental 1

| Response: biogás | | | | | |
|---------------------|--------------------------|----------------------|---------------------------------|----------|------------------|
| | Grados de libertad | Suma de cuadrados | Promedio de los cuadrados | F | Probabilidad |
| RFV | 3 | 13126 | 4375 | 2.8474 | 0.08214 |
| RDS | 2 | 670628 | 335314 | 218.2146 | 3.672E-10 |
| RFV:RDS | 6 | 40900 | 6817 | 4.4361 | 0.01361 |
| Residuals | 12 | 18439 | 1537 | | |

En la Figura 5.18 se observan los efectos principales. LA RFV = 10 presenta las medias más altas para los tres niveles de la variable RDS en comparación con los otros niveles de RFV, excepto por el nivel de RFV = 2 en el RDS = 0.1.

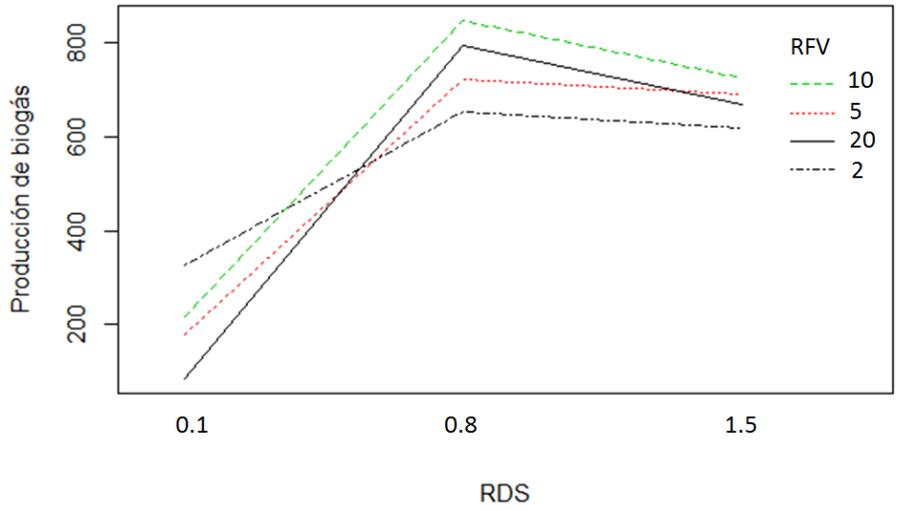


Figura 5.18. Gráfica de efectos principales de la Fase experimental 1

La confiabilidad de las conclusiones del ANOVA puede respaldarse en la normalidad de los datos, que se exhibe en la Figura 5.19, ya que la mayoría de los puntos caen muy cerca de la recta de probabilidad normal de la variable de respuesta:

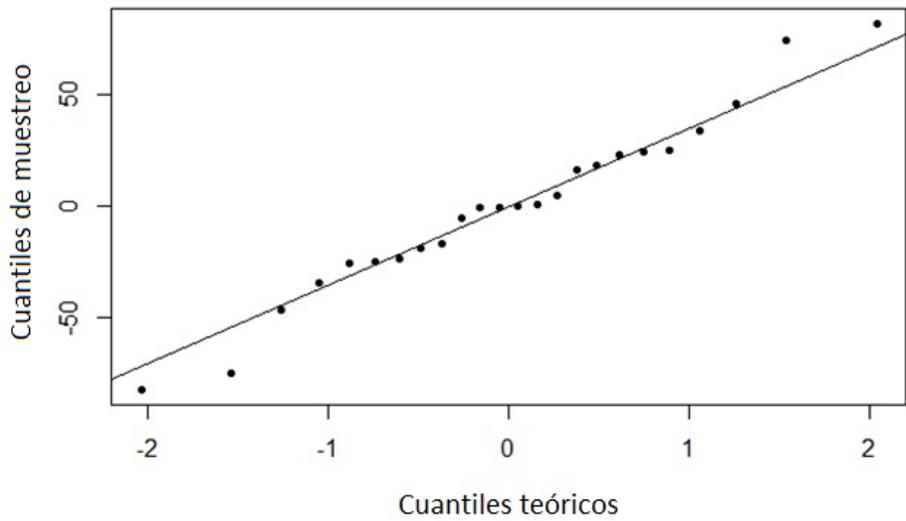


Figura 5.19. Gráfica cuantil-cuantil de probabilidad normal de la Fase experimental 1

5.6.2 Fase experimental 2

Tras realizar el ANOVA mediante el software Excel a los datos de la Fase experimental 2, se encontró que hay diferencia estadísticamente significativa para las distintas cargas orgánicas, por lo que resulta que la mejor manera de operar un reactor semicontinuo como los ensayados en el estudio es con una CO de $1.33 \text{ g SV}_{\text{sustratos}}/\text{L}^*\text{d}$, alimentando gradualmente la vinaza, cada dos días, en vez de cada cuatro. Sin embargo, debido a los golpes de carga orgánica suscitados, esta comparación debe corroborarse en ausencia de éstos, por medio de experimentos subsecuentes a esta investigación.

Los resultados de producción de metano están en la Tabla 5.4 y el análisis ANOVA realizado se muestra en la Tabla 5.5.

Tabla 5.4. Producción de metano de la Fase experimental 2

| Día de digestión, d | Tasa de producción de metano (LN/kg SV _{sustratos} *d) | | | |
|------------------------|--|-------|----------|------|
| | Factor CO | | | |
| | 1.33 | | 1.75 | |
| | Réplicas | | Réplicas | |
| | 1 | 2 | 1 | 2 |
| 1 | 3.90 | 10.15 | 6.74 | 9.99 |
| 2 | 2.44 | 5.27 | 3.16 | 4.70 |
| 3 | 5.64 | 4.07 | 3.59 | 4.50 |
| 4 | 2.44 | 1.90 | 2.74 | 3.64 |
| 5 | 0.29 | 0.33 | 0.23 | 0.05 |
| 6 | 0.72 | 0.80 | 0.37 | 0.16 |
| 7 | 6.84 | 7.55 | 3.14 | 3.58 |
| 8 | 0.33 | 0.60 | 1.25 | 1.33 |
| 9 | 1.39 | 1.86 | 0.91 | 1.19 |
| 10 | 2.34 | 4.08 | 1.52 | 1.89 |
| 11 | 0.73 | 2.95 | 3.08 | 3.69 |
| 12 | 0.12 | 0.35 | 0.14 | 0.30 |
| 13 | 0.16 | 0.33 | 0.08 | 0.05 |
| 14 | 2.62 | 4.25 | 2.15 | 2.48 |
| 15 | 6.96 | 10.03 | 5.92 | 6.73 |
| 16 | 0.98 | 0.67 | 0.50 | 1.01 |
| 17 | 3.15 | 4.99 | 2.98 | 3.98 |
| 18 | 7.73 | 7.71 | 3.98 | 4.45 |
| 19 | 0.80 | 0.78 | 0.46 | 0.64 |
| 20 | 0.49 | 0.80 | 0.24 | 0.34 |
| 21 | 4.53 | 6.10 | 2.19 | 3.25 |
| 22 | 8.45 | 10.82 | 3.77 | 3.38 |
| 23 | 1.28 | 4.11 | 0.61 | 1.61 |
| 24 | 8.73 | 10.14 | 3.10 | 3.48 |
| 25 | 30.59 | 31.80 | 2.87 | 1.99 |
| 26 | 13.16 | 24.64 | 0.39 | 0.30 |
| 27 | 13.44 | 28.24 | 0.12 | 0.18 |
| 28 | 24.54 | 35.88 | 2.46 | 3.43 |
| 29 | 34.94 | 55.34 | 2.01 | 2.14 |
| 30 | 37.05 | 57.69 | 0.45 | 0.50 |
| 31 | 45.59 | 64.32 | 2.90 | 3.28 |
| 32 | 57.85 | 78.31 | 1.91 | 1.89 |
| 33 | 64.55 | 53.82 | 0.18 | 0.50 |
| 34 | 56.49 | 27.49 | 0.12 | 0.06 |
| 35 | 43.34 | 29.32 | 4.08 | 4.17 |
| 36 | 3.84 | 3.93 | 0.64 | 0.32 |

Tabla 5.5. Análisis ANOVA de la Fase Experimental 2

| Origen de las variaciones | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Promedio de los cuadrados | F | Probabilidad | Valor crítico para F |
|----------------------------------|--------------------------|---------------------------|----------------------------------|----------|---------------------|-----------------------------|
| Entre grupos | 6054 | 1 | 6054 | 29.69 | 2.176E-07 | 3.91 |
| Dentro de los grupos | 28954 | 142 | 204 | | | |
| Total | 35008 | 143 | | | | |

6 CONCLUSIONES

- Se evaluó el tratamiento de vinaza en DA con FORSU, logrando determinar que la relación de FORSU/vinaza de 10 y la relación digestato/sustratos de 0.8 son las más adecuadas para lograr la mayor producción de metano, en comparación con las otras relaciones ensayadas.
- Resultó 11% más biogás combinando los residuos con las relaciones más eficientes mencionadas de FORSU/vinaza y digestato/sustratos, que digiriéndolos por separado y sumando sus producciones.
- Con las citadas proporciones de residuos se logró una producción específica acumulada de biogás de 571 LN/kg SV_{sustratos}, que supera algunas de las producciones de biogás registradas en estudios de co-digestión de vinaza con otros sustratos, así como de algunos estudios de digestión de vinaza pura encontrados en la bibliografía. A saber, resulta 48% más producción de biogás que la co-digestión de vinaza con paja hecha por Moraes *et al.* (2015b) y un 26% menor que lo logrado por Dai *et al.*, 2015, que fue, de entre las encontradas, la investigación acerca de co-digestión anaerobia de vinaza con algún otro sustrato que mayor producción de biogás obtuvo. Comparando con estudios de DA de vinaza pura, se obtuvo en éste un 18% menos que lo obtenido por dos investigaciones, las de Belhadj *et al.* (2013) y de Moletta *et al.* (2008), que son las que reportan mayor producción de biogás a partir de DA de vinaza pura de entre las revisadas. Además, en la presente investigación se obtuvo un 46% más de biogás que la investigación realizada por Sales *et al.* (1988), también de vinaza pura.
- Se determinó que el modo de operación de un sistema semicontinuo de DA de FORSU y vinaza deberá contar con alimentación gradual o casi continua de vinaza, ya que, al cambiar la frecuencia de alimentación de la vinaza de cada 4 días a cada 2 días, el desempeño de la DA mejoró a tal grado que la producción de metano se multiplicó por seis en el reactor operado con carga orgánica de 1.33 kg SV/m³*d.

- Presumiblemente el aporte de nutrientes de la vinaza como potasio, calcio y magnesio incrementó la producción de biogás hasta una relación FORSU/vinaza de 10. Aparentemente si se disminuye esta relación adicionando más vinaza; el efecto de los tóxicos de ésta, como los fenoles, las melanoidinas u otros, reduce la producción de biogás. También se observó que es posible que, si se aumenta la relación FORSU/vinaza, disminuyendo la cantidad de vinaza, la producción de biogás es menor debido a la menor disponibilidad de los nutrientes que aporta ésta.
- La producción de metano de los reactores semicontinuos de esta investigación resultó un 21%, 105% y un 11% mayor que la de la codigestión de vinaza con otros sustratos llevada a cabo en otros estudios: Zieminsky y Kowalska-Wentel (2015), Moraes *et al.* (2015b) y Dai *et al.* (2015) (respectivamente) si se toma en cuenta el reactor operado con carga orgánica de 1.33 kg SV/m³*d. Además, la producción de metano de los reactores semicontinuos de esta investigación, en comparación con la producción de metano de DA de vinaza pura, por SV, resultó 4.8 veces la obtenida por Sales *et al.* (1988).
- Con una CO de 1.75 kg SV/L*d, operado durante 24 días, el reactor llamado R1.75 sufrió un golpe de carga orgánica tan grave que no pudo recuperarse con el cambio del régimen de alimentación, de alimentar la vinaza y la FORSU cada cuatro días a cada dos días la vinaza, y la FORSU cada cuatro. Esto, debido a la acidificación ocasionada por los golpes instantáneos de CO y probablemente también a causa de los efectos tóxicos de la vinaza sufridos durante el primer régimen de alimentación.
- Debido a los golpes instantáneos de CO mencionados, así como a la general inestabilidad de la DA en ambos reactores semicontinuos durante el primer régimen de alimentación de vinaza y FORSU, no se pudo determinar cuál carga orgánica resulta en mayor producción de metano, si la de 1.33 o la de 1.75 kg SV/L*d.

7 RECOMENDACIONES

- Es de interés para próximos estudios de este tipo de DA, probar a nivel planta piloto o nivel industrial, las condiciones favorables de RFV, RDS y régimen de alimentación encontradas en esta investigación.
- Será de gran utilidad determinar la cantidad de metano, y no sólo de biogás, para investigaciones futuras de co-digestión por lote de vinaza con FORSU.
- En investigaciones subsiguientes los reactores semicontinuos de vinaza con FORSU en CDA se recomienda ensayar distintas CO con alimentaciones más graduales o constantes desde el comienzo de la digestión, para averiguar con certeza la CO más adecuada, sin incidir en golpes instantáneos de carga orgánica.
- La determinación analítica de la cantidad de fenoles, melanoidinas y algunos otros tóxicos propios de las vinazas en los digestatos de reactores de investigaciones subsiguientes similares, podría prevenir o corroborar la posible intoxicación sufrida por los microorganismos observada en el presente estudio.
- La determinación de los nutrientes propios de las vinazas como potasio, sodio, calcio y magnesio en los digestatos y sustratos de futuras investigaciones de CDA de vinaza y FORSU podría esclarecer el por qué la RFV de 10 resultó en mayor producción de biogás, así como establecer correlaciones precisas entre las concentraciones de estos nutrientes y la estabilidad de la CDA.

8 REFERENCIAS

- Aboudi, K., Álvarez-Gallego, C. J. y Romero-García, L. I. 2015. Semi-continuous anaerobic co-digestion of sugar beet byproduct and pig manure: Effect of the organic loading rate (OLR) on process performance, *Bioresource Technology*, Volume 194, October 2015, pp. 283-290.
- Akassou, M., Kaanane, A., Crolla, A. y Kinsley, C. 2010. Statistical modelling of the impact of some polyphenols on the efficiency of anaerobic digestion and the co-digestion of the wine distillery wastewater with dairy cattle manure and cheese whey. *IWA Publishing 2010 Water Science & Technology—WST* | 62.3.
- Al Seadi, T., Owen, N., Hellström, H. y Kang, H., 2013. Source separation of MSW. IEA Bioenergy, UK.
- Albanez, B. C., Chiaranda R. G., Ferreira, A. L. P., 2016. Anaerobic Biological Treatment of Vinasse. *Applied Biochemistry Biotechnology*, 178:21–43.
- Angelidaki, I., Chen, X., Cui, J., Kaparaju, P., Ellegaard, L., 2006. Thermophilic anaerobic digestion of source-sorted organic fraction of household municipal solid waste: Start-up procedure for continuously stirred tank reactor. *Water Research*. 40 (14), 2621-2628.
- Agdag, O. N., Sponza, D.T., 2007. Co-digestion of mixed industrial sludge with municipal solid wastes in anaerobic simulated landfilling bioreactors. *J. Hazard. Mater.*, 140 (1) (2007), pp. 75–85.
- Agrawal, C. S., Pandey G.S., 1994. Soil pollution by spent wash discharge: depletion of manganese (II) and impairment of its oxidation. *J. Environ. Biol.*, 15 (1994), pp. 49–53.
- Angelonidi, E. y Smith, S. R., 2015. A comparison of wet and dry anaerobic digestion processes for the treatment of municipal solid waste and food waste. *Water and Environmental Journal*. 29: 549–557. doi:10.1111/wej.12130.
- APHA, 2005. Standard methods for the examination of water and wastewater 21a ed. American Public Health Association, American Water Works Association y Water Pollution Control Federation. Washington D.C., EEUU.
- Arimi, M. M., Zhang Y, Götz, G., Geißen, S. U. 2015. Treatment of melanoidin wastewater by anaerobic digestion and coagulation. *Environ Technol.* 2015;36(19):2410-8. doi: 10.1080/09593330.2015.1032366. Epub 2015 Apr 21.

- Babae, A. y Shayegan, J. 2011. Effect of organic loading rates (OLR) on production of methane from anaerobic digestion of vegetables waste. World Renewable Energy Congress, mayo 2011, Linköping, Suecia.
- Batstone, D. J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S.V., Pavlostathis, S. G., Rozzi, A., Sanders, W.T.M., Siegrist, H., Vavilin, V. A., 2002. The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1). *Water science and technology*. 45 (10), 65-73.
- Belhadj, S., Karouach, F., El Bari, H. y Joute Y., 2013. The biogas production from mesophilic anaerobic digestion of vinasse. *Journal Of Environmental Science*, volume 5, 72-77.
- Benke, M. B., Mermut, A. R., Chatson B., 1998. Carbon-13 CP/MAS NMR and DR-FTIR spectroscopic studies of sugarcane distillery waste. *Can J Soil Sci*, 78 (1998), pp. 227–236.
- Boe, K., Batstone, D., Steyer, J-P y Angelidaki, I. 2010. State Indicators for Monitoring the Anaerobic Digestion Process. *Water research*. 44. 5973-80.
- Bolzonella, D., Fatone, F., Pavan, P. y Cecchi, F., 2005. Anaerobic fermentation of organic municipal solid waste of soluble organic compounds. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 44 (10), 3412-3418.
- Bożym M, Floozak I, Zalanowska P., Wojdalski J., y Klimkiewicz M., 2015. An analysis of metal concentrations in food wastes for biogas production. *Renewable Energy*, 2015. 77: p. 467-472.
- Braber, K., 1995. Anaerobic digestion of municipal solid waste: A modern waste disposal option on the verge of breakthrough. *Bio Bioenergy*. 9, 365.
- Brummeler, E. ten, Horbach, H. y Koster, I. W., 1991. Dry anaerobic batch digestion of the organic fraction of municipal solid-waste. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 50 (2), 191-209.
- Buendía, I. M., Fernández, F.J., Villaseñor, J., y Rodríguez, L., 2009. Feasibility of anaerobic co-digestion as a treatment option of meat industry wastes. *Bioresour Technol* 100:1903–1909
- CEPA, 2008. Current anaerobic digestion technologies used for treatment of municipal organic solid waste. California Environmental Protection Agency, USA.
- Cail, R. G. y Barford, J. P., 1985. A comparison of an upflow flocculation (tower) digester and UASB system treating cane juice stillage. *Agric Wastes*, 14 (1985), pp. 291–299.
- Campuzano, R. y González-Martínez, S., 2016. Characteristics of the organic fraction of municipal solid waste and methane production: A review. *Waste Management Volume* 54, August 2016, Pages 3-12.
- Chen, Y, Cheng, J. J y Creamer, K, S. 2007. Inhibition of anaerobic digestion process: A review, *Bioresource Technology*, Volume 99, Issue 10, July 2008, Pages 4044-4064, ISSN 0960-8524, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2007.01.057>.
- Chiu, S. F., Chiu, J. Y. y Kuo, W. C., 2013. Biological stoichiometric analysis of nutrition and ammonia toxicity in thermophilic anaerobic co-digestion of organic substrates under different organic loading rates. *Renewable Energy*. 57, 323–9.
- Christofolletti, A. A., Escher, J. P., Correia, J. E., Urbano Marinho, M. F. y Fontanetti, C. S., Sugarcane vinasse: Environmental implications of its use. *Waste Management* 33 (2013) 2752–2761.
- CIEMAT. 1989. La biomasa como fuente de energía y productos para la agricultura y la industria. Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, CIEMAT. Madrid, España.

- Costa, F., Rocha, B. B. M., Viana, C., y Toledo, A., 1986. Utilization of vinasse effluents from an anaerobic reactor. *Water Sci Technol*, 18, pp. 135–141
- Craveiro, A. M., Soares, H. M. y Schmidell, W., 1986. Technical aspects and cost estimations for anaerobic systems treating vinasse and brewery/soft drink wastewaters. *Water Sci Technol*, 18, pp. 123–134.
- Dai, X., Chena, S., Xuea, Y., Daia, L., Lia, N., Takahashia, J., Zhaoa, W., 2015. Hygienic treatment and energy recovery of dead animals by high solid co-digestion with vinasse under mesophilic condition: feasibility study. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 297, 30 October 2015, Pages 320–328.
- Dai, X, Duan, N., Dong, B., y Dai, L. 2013. High-solids anaerobic co-digestion of sewage sludge and food waste in comparison with mono digestions: stability and performance. *Waste Manage.* 33 (2) (2013), pp. 308–316.
- De Baere, L., Mattheeuws, B., Velghe, F., 2010. State of the art of anaerobic digestion in Europe. IWA. Congress on Anaerobic Digestion, Guadalajara, México.
- Dearman, B., Marschner, P. y Bentham, R.H., 2006. Methane production and microbial community structure in single-stage batch and sequential batch systems anaerobically codigesting food-waste and biosolids. *Applied Microbiology Biotechnology*, 69 (5) 589-596.
- Demirel, B., Yenugün, O., 2002. Two-phase anaerobic digestion processes: a review. *Journal of Chemical. Technology and Biotechnology.* 77 (7) 743-755.
- Deublein, D. y Steinhauser, A., 2008. *Biogas from waste and renewable Resources: An introduction*. Segunda edición. Wiley-VCH. Weinheim, Alemania.
- Dowd, M. K., Johansen, S. L., Cantarella, L., Reilly, P. J., 1994. Low molecular weight organic composition of ethanol stillage from sugarcane molasses, citrus waste, and sweet whey. *J Agric Food Chem*, 42 (1994), pp. 283–288.
- Durán, M. F., Sanabria, J. y Gutiérrez, N. 2015. Evaluation of methane production in the anaerobic digestión of vinasse pretreated with ozone. *Revista EIA, ISSN 1794-1237 / Year XII / Volume 12 / Issue N.24 / July-December 2015 / pp. 165-174*
- El-Mashad, H.M., Zhang, R., 2010. Biogas production from co-digestion of dairy manure and food waste. *Bioresource Technology*, 101, pp. 4021–4028
- Environmental Sanitation Technology Company (ESTC), 2006. *Vinasse-criteria and procedures for application to agricultural soil*. Technical norm P4231. São Paulo: CETESB.
- España-Gamboa, E. I., Mijangos-Cortés, J. O., Hernández-Zárate, G., Maldonado, J. A. D., & Alzate-Gaviria, L. M., 2012. Methane production by treating vinasses from hydrous ethanol using a modified UASB reactor. *Biotechnology for Biofuels*, 5, 82. <http://doi.org/10.1186/1754-6834-5-82>
- Esposito, G., Frunzo, L. Giordano, A., Liotta, F., Panico, A., Pirozzi, F., 2012. Anaerobic co-digestion of organic wastes. *Rev Environ Sci Biotechnol*. DOI 10.1007/s11157-012-9277-8.
- Fagier, M. A., Elmugdad, A. A. A/Aziz, M. E., Nazar. M. 2015. Identification of some Organic Compounds in Sugarcane vinasse by Gas Chromatography- Mass Spectrometry and Prediction of their Toxicity Using TEST Method *Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences*, October-December, 895 JCPS Volume 8 Issue 4.
- Fang, C., Boe, K., Angelidaki, I., 2012. Anaerobic co-digestion of by-products from sugar production with cow manure. *Water Res.* 45, pp. 3473–3480.
- Farneti, A., C. Cozzolino, D. Bolzonella, L. Innocenti, y C. Cecchi, 1999. Semi-dry anaerobic digestion of OFMSW: the new full-scale plant of Verona (Italy), in II Int. Symposium

- of Anaerobic Digestion of Solid Waste, Barcelona, eds. J. Mata-Álvarez, A. Tilche and F. Cecchi, 330-333.
- Fernández, L. C. Rojas, N. G., Roldán, A. G., Ramírez, M. A., Zegarra, H. G., Uribe, R., Reyes, R. J. 2006. Manual de técnicas de análisis de suelos aplicadas a la remediación de sitios contaminados, Instituto Mexicano del Petróleo.
- Freire, W.J., Cortez, L.A, 2000. Vinhaça de cana-de-açúcar. Agropecuária, Guaíba (2000).
- Gallardo-Valdez, J., Rodríguez-Garay, B., Gutiérrez-Mora, A., 2015. Ciencia y Tecnología del tequila: avances y perspectivas. 2da edición, Grupo Promueve Compañías, México.
- Ganesh, R., Torrijos, M., Sousbie, P., Lugardon, A., Steyer, J. P., Delgenes, J. P., 2014. Single-phase and two phase anaerobic digestion of fruit and vegetable waste: Comparison of start-up, reactor stability and process performance. *Waste management*. 34 (5), 874-885.
- GDF., 2003. Ley de Residuos Sólidos del Distrito Federal. Gobierno del Distrito Federal. Publicada en la Gaceta Oficial del Distrito Federal el 22 de abril de 2003. Gobierno del Distrito Federal, México.
- GDF., 2010. Programa de Gestión Integral de los Residuos Sólidos para el Distrito Federal 2009-2014. Gaceta Oficial del Distrito Federal, Décima séptima época, 925. México.
- Giuliano, A., Bolzonella, D., Pavan, P., Cavinato, C. y Cecchi, F., 2013. Co-digestion of livestock effluents, energy crops and agro-waste: feeding and process optimization in mesophilic and thermophilic conditions. *Bioresource Technology*. 28:612–8.
- Gou, C., Yang, A., Huang, J., Wang, H., Xu, H., y Wang, L., 2014. Effects of temperature and organic loading rate on the performance and microbial community of anaerobic co-digestion of waste activated sludge and food waste. *Chemosphere*, 105 (2014), pp. 146–151.
- Guendouz, J., Buffière, P., Cacho, J., Carrère, M., Delgenes, J. P., 2010. Dry anaerobic digestion in batch mode: Design and operation of a laboratory-scale, completely mixed reactor. *Waste management*. 30 (10), 1768—1771.
- Gujer, W. y Zehnder, A. J. B., 1983. Conversion processes in anaerobic digestion. *Water Science and Technology*. 15: 127-167.
- Hartmann, H. y Ahring, B.K., 2006. Strategies for the anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: an overview. *Water Science and Technology*. 53 (8), 7-22.
- Hill, M. K., 2004. *Understanding Environmental Pollution*. Cambridge University Press, UK.
- Hoorweg, D. y Bada-Tata, P., 2012. What a waste: A global review of solid waste management, World Bank, Urban development & Local Government, Urban Development Series Knowledge Papers, No.15. Washington, DC, EUA.
- Idris, A., Inanc, B., Hassan, M. N., 2004. Overview of Waste Disposal and Landfills/ Dumps in Asian Countries. *Journal Material Cycles. Waste Management*. 6, 104.
- Industria Alimenticia, 2013. ¿Tequila reciclado? <http://www.industriaalimenticia.com/articles/86305-tequila-reciclado> (última consulta 12/22/2016).
- Janke, L., Leite, A., Nikolausz, M., Schmidt, T., Liebetrau, J., Nelles, M., Stinner, W., 2015. Biogas production from sugarcane waste: assessment on kinetic challenges for process designing. *Int J Mol Sci*. 2015; 16:20685–20703.
- Kapp, H. 1984. Schlammfaulung mit hohem Feststoffgehalt. *Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft*, Band 86, Oldenbourg Verlag, München, 300 pp.
- Khanal, S., 2008. *Anaerobic biotechnology for bioenergy production*. John Wiley and Sons. Iowa, EUA, pp 1-92.

- Kusch, S., Schäfer, W., y Kranert, M., 2012. *Dry Digestion of Organic Residues*. University of Stuttgart; ISWA – Institute for Sanitary Engineering, Water Quality and Solid Waste Management, Germany-Finland.
- Laime, E.M.O., Fernandes, P.D., Oliveira, D.C.S., Freire, E.A., 2011. Possibilidades tecnológicas para a destinação da vinhaça: uma revisão. *R. Trop. Ci. Agr. Biol.*, 5 (2011), pp. 16–29.
- Levén, L., Nyberg, K., Korkea-aho, L., Schnürer, A., 2006. Phenols in anaerobic digestion processes and inhibition of ammonia oxidising bacteria (AOB) in soil. *Science of The Total Environment*. Volume 364, Issues 1–3, 1 July 2006, Pages 229–238.
- LGPGIR, *Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos*, 2015. Nueva Ley publicada en el Diario Oficial de la Federación.
- Li, Q., Li, H., Wang, G., Wang, X. 2017. Effects of loading rate and temperature on anaerobic co-digestion of food waste and waste activated sludge in a high frequency feeding system, looking in particular at stability and efficiency, *Bioresource Technology*, Available online 24, February 2017.
- Li, X., Li, L., Zheng, M., Fu, G., Lar, J. S., 2009. Anaerobic codigestion of cattle manure with corn stover pretreated by sodium hydroxide for efficient biogas production. *Energy Fuel* 23:4635–4639.
- López-López, A., Davila-Vazquez, G., Gallardo Valdez, J., 2010. Tequila Vinasses: Generation and full scale treatment processes. *Rev Environ Sci Biotechnol* (2010) 9: 109. doi: 10.1007/s11157-010-9204-9
- Lorenzo-Acosta, Y. Chanfón-Curbelo, J. M. y Pereda-Reyes, I., 2013. Estudio de la digestión anaerobia mediante el ensayo de actividad metanogénica empleando vinazas con diferentes contenidos de sulfatos. *ICIDCA sobre los derivados de la caña de azúcar*, 2013, vol. 47, no. 1 (enero-abril), pp. 45 – 50.
- Madejón, E., López, R., Murillo, J. M., Cabrera, F., 2001. Agricultural use of three (sugar-beet) vinasse composts: effect on crops and chemical properties of a Cambisol soil in the Guadalquivir river valley (SW Spain). *Agric Ecosyst Environ*, 84 (2001), pp. 55–65.
- Márquez, M., y Martínez, S. A. 2011. *Reactores Anaerobios de Flujo Ascendente (RAFA's o UASB) Antología*. Centro Tecnológico Aragón, Laboratorio de Ingeniería Ambiental.
- Martín-González, L., Font, X. y Vicent, T., 2013. Alkalinity ratios to identify process imbalances in anaerobic digesters treating source-sorted organic fraction of municipal wastes. *Departament d'Enginyeria Química, Escola d'Enginyeria, Universitat Autònoma de Barcelona*, 08193 Bellaterra, Spain.
- Martín Santos, M. A., Bonilla Vences lada J. L., Martín, A., García I., 2005. Estimating the selectivity of ozone in the removal of polyphenols from vinasse. *J Chem Technol Biotechnol*, 80 (2005), pp. 433–438.
- Madrid, E. Díaz-Barrientos, etc L., 1998. Release of metals from homogeneous soil columns by wastewater from an agricultural industry, In *Environmental Pollution*, Volume 101, Issue 1, 1998, Pages 43-48, ISSN 0269-7491, [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(98\)00032-3](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(98)00032-3).
- Mata-Álvarez, J., 2003. *Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes*. IWA publishing. Londres, Inglaterra. Pp 1-180.
- Mata-Alvarez J, Dosta J, Macé S, Astals S. 2011. Codigestion of solid wastes: a review of its uses and perspectives including modeling. *Crit Rev Biotechnol*. 31:99–111.

- Mata-Alvarez, J., Dosta, J., Romero-Güiza, M.S., Fonoll, X., Peces, M., Astals, S., 2014. A Critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013. *Renew Sust Energy Rev*, 36 (2014), pp. 412–427.
- Moletta, R., 2008. *La méthanisation*. Editions Tec et Doc, Publication Lavoisier. Lavoisier, Paris, France.
- Molina B. C., Quiñonez, T. W., 2012. Biodegradación anaeróbica de vinaza en la destilería Soderal y aprovechamiento energético del biogás como medio para bajar el efecto invernadero. Tesis de Maestría, Universidad Politécnica Salesiana, Guayaquil, Guayaquil, Ecuador.
- Montero, B., Garcia-Morales, J.L., Sales, D. y Solera, R., 2008. Evolution of microorganisms in thermophilic-dry anaerobic digestion. *Bioresource Technology*. 99, 3233-3243.
- Moraes, B. S., Zaiat, M., Bonomi, A., 2015a. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane ethanol production in Brazil: Challenges and perspectives, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 44, April 2015, pp. 888-903.
- Moraes, B.S., Triolo, J.M., Lecona, V.P. Zaiat, M., Sommer, S.G., 2015b. Biogas production within the bioethanol production chain: Use of co-substrates for anaerobic digestion of sugar beet vinasse. *Bioresource Technology* 190, pp. 227–234.
- Nogueira, C. E. C., Souza, S. N. M., Micuanski, V. C., & Azevedo, R. L., 2015. Exploring possibilities of energy insertion from vinasse biogas in the energy matrix of Paraná State, Brazil. *Renewable and Sustainable*.
- Nuruljannah, K., Latifah, M., Normala, H., Wan, G., Mohd, H., 2015. High Solid Anaerobic Co-digestion of Household Organic Waste with Cow Manure. *Procedia Environmental Sciences*. 30. 174-179. 10.1016/j.proenv.
- Pereira, S.Y., Pereira, P. 2008. Environmental aspects in ethanol production related to vinasse disposal and groundwater. In: *Proceedings of 33rd International Geological Congress*, August 6–14, 2008, Oslo, Norway.
- Pérez, A. y Torres, P., 2008. Índices de alcalinidad para el control del tratamiento anaerobio de aguas residuales fácilmente acidificables. Universidad del Valle, Cali, Colombia. *Ingeniería y Competitividad*. 10, 41-52.
- Ponsá, S., Gea, T., Sánchez, A., 2011. Anaerobic co-digestion of the organic fraction of municipal solid waste with several pure organic co-substrates, In *Biosystems Engineering*, Volume 108, Issue 4, 2011, pp. 352-360.
- Pound, B., Done, F., Preston, T.R., 1981. Biogas production from mixtures of cattle slurry and pressed sugar cane stalk, with and without urea. *Trop Anim Prod*, 6:1.
- Prado, R. de M., Caione, G., y Campos, C. N. S.: Filter Cake and Vinasse as Fertilizers Contributing to Conservation Agriculture, *Appl. Environ. Soil Sci.*, 2013, 1–8, doi:10.1155/2013/581984, 2013.
- Pullammanappallil, P. C., Chynoweth, D. P., Lyberatos, G. and Svoronos, S.A., 2001. Stable performance of anaerobic digestion in the presence of a high concentration of propionic acid. *Bioresource Technology*. 78, 165-169.
- Ramales, O.M. y Barragán, R.M. 2002. La industria del Mezcal y la Economía Oaxaqueña. En *Observatorio de la Economía Latinoamericana*, <http://www.eumed.net/cursecon/ecolat/mx/ramales-mezcal-a.htm> (última consulta 12/22/2016)
- Rapport, J., Zhang, R., Jenkins, B. M. y Williams, R. B., 2008. Current anaerobic digestion technologies used for treatment of produced under contract by: municipal organic solid. California Integrated Waste Management Board March, USA.

- Ripley, L., Boyle, W., Converse, J. 1986. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high strength wastes. *Journal of Water Pollution Control Federation*, 58, 406-411.
- Romero, G., 2012. Evaluación de la producción, la demanda y las políticas relativas al etanol en México. Congreso internacional del Comité Nacional para el Desarrollo Sustentable de la Caña de Azúcar, Piura, Perú, pp. 13.
- Romanholo Ferreira, F. M., Aguiar, M. M, Messias, T. G., Pompeu, G. B., Queijeiro Lopez, A. M. y Silva, D. P., 2011. Evaluation of sugar-cane vinasse treated with *Pleurotus sajorajau* utilizing aquatic organisms as toxicological indicators. *Ecotoxicol Environ Saf*, 74 (2011), pp. 132–137.
- Roos, K. F., 1991. Profitable Alternatives for Regulatory Impacts on Livestock. Waste Management. National Livestock, Poultry and Aquacultural Waste Management National Workshop, Kansas, MI, USDA Extension Service, USA.
- D. Sales, M. J. Valcarcel, L. I. Romero & E. Martinez de la Ossa. 1988. Anaerobic Digestion Kinetics of Wine-Distilleries Wastewaters. Department of Chemical Engineering, University of Cadiz, Apdo 40, 11510 Puerto Real (Cadiz), Spain 1988).
- Salomon, K. R., Silva Lora E. E., 2009. Estimate of the electric energy generating potential for different sources of biogas in Brazil. *Biomass Bioenergy*, 33 (2009), pp. 1101–1107.
- Sanders, W. T. M., 2001. Anaerobic hydrolysis during digestion of complex substrates. Tesis doctoral. Universidad de Wageningen, Holanda.
- SEMARNAT, 1996. Norma Oficial Mexicana nom-001-1996, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.
- Shiralipour, A., McConnell, D. y Smith, W. H., 1992. Uses and benefits of MSW compost: A review and an assessment. *Biomass and Bioenergy*. 3; 3–4, 267-279.
- Siles, J. A., García-García, I., Martín, A., Martín, M. A., 2011. Integrated ozonation and biomethanization treatments of vinasse derived from ethanol manufacturing. *J Hazard Mater*, 188 (2011), pp. 247–253.
- Switzenbaum, M. S, Farrell J. B.y Pincince A. B. 2003. Relationship between the Van Kleeck and Mass-Balance Calculation of Volatile Solids Loss. *Water Environment Research*, Vol. 75, No. 4 (Jul. - Aug., 2003), pp. 377-380.
- Tiwari, S., Gaur, R. y Singh, R. 2012. Decolorization of a recalcitrant organic compound (Melanoidin) by a novel thermotolerant yeast, *Candida tropicalis* RG-9, *BMC Biotechnology*, 12, 30.
- Syaichurrozi, I., Budiyo, Sumardiono, S., 2013. Predicting kinetic model of biogas production and biodegradability organic materials: Biogas production from vinasse at variation of COD/N ratio, In *Bioresource Technology*, Volume 149, 2013, pp. 390-397.
- Keywords: Biodegradability organic materials; Biogas; COD/N ratio; Kinetic model; Vinaseten Brummeler, E., Aarnink, M. M. J. y Koster, I. W., 1992. Dry anaerobic digestion of solid organic waste in a biocel reactor at a pilot-plant scale. *Water Science Technology*. Vol 25, No.7, pp. 301-310.
- Thomé-Kozmiensky, K. J., Thiel, S., 2012. Waste Management, Volume 3: Recycling and Recovery. TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky. Nuevo Ruppin, Alemania. 517-526.
- Vandevivere, P., L., De Baere, L. y Verstraete, W., 2002. Types of anaerobic digesters for solid wastes, in *Biomethanization of the Organic Fraction of Municipal Solid Wastes*, J. Mata-Alvarez, Editor. IWA Publishing: Barcelona. 111-140.

- Vavilin V. A., Lokshina, L. A., Jokela, J. P. Y. y Rintala, J. A., 2004. Modeling solid waste decomposition. *Bioresource Technology*. 94, 69-81.
- Wang, G., 2009. Biogas production from energy crops and agriculture residues. Conferencia, Technical University of Denmark.
- Wang, L., Zhou, Q. and Li, F. T., 2006. Avoiding propionic acid accumulation in the anaerobic process for biohydrogen production. *Biomass and Bioenergy* 30: 177-182.
- Wang, W., Xie, L., Luo, G., Zhou, Q., Lu, Q., 2012. Optimization of biohydrogen and methane recovery within a cassava ethanol wastewater/waste integrated management system. *Bioresour Technol*, 120 (2012), pp. 165–172.
- Weiland, P., 2010. Biogas production: current state and perspectives. *Applied microbiology and biotechnology*, 85(4), 849-860.
- WRAP, 2010. Specification for whole digestate, separated liquor and separated fibre derived from the anaerobic digestion of source-segregated biodegradable materials. WRAP Material Change for a better environment. Publicly Available Specification. 110, U.K.
- Wu, X., Yao, W., Zhu, J., Miller, C., 2010. Biogas and CH₄ productivity by co-digesting swine manure with three crop residues as an external carbon source. *Bioresour Technol* 101:4042–4047.
- Xiao, S. S., Jian-Jun, D., Jun, H. Y., Hua, Y., Shu-Min H., Shu-Xia H. y Xian-Zheng Y, 2017 Effect of Hydraulic Retention Time on Anaerobic Digestion of Wheat Straw in the Semicontinuous Continuous Stirred-Tank Reactors. *Hindawi BioMed Research International* Volume 2017, Article ID 2457805.
- Zieminski, K., Kowalska-Wentel, M (2015). Effect of enzymatic pretreatment on anaerobic co-digestion of sugar beet, pulp silage and vinasse. *Bioresource Technology* 180, pp. 274–280.
- Zupancic, G. D., Grilic, V., 2012. Anaerobic treatment and biogas production from organic waste, *Management of organic waste*. Sunil Khanal (Ed). InTech, Rijeka, Croacia.
- Zupancic, G. y Jemec, A., 2010. Anaerobic digestion of tannery waste: Semi-continuous and anaerobic sequencing batch reactor processes. *Bioresource Technology*. 101, 26-33.