Instituto Tecnológico de Toluca

“EXTRACCIÓN Y APROVECHAMIENTO DE METANO EN ESTIÉRCOL DE ANIMALES Y RESIDUOS ORGÁNICOS”

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS AMBIENTALES

PRESENTA:
EDGAR OSCAR SERRANO NUÑEZ
No. CONTROL:
1928D0266

DIRECTORA DE TESIS:
DRA. MARÍA DEL CARMEN CARREÑO DE LEÓN

CODIRECTOR DE TESIS:
DR. FÉLIX FERNANDO DE HOYOS VÁZQUEZ

METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, AGOSTO DE 2024

Metepec, Edo. de México, 27/agosto/2024
DEPI-3200- 296/2024

EDGAR OSCAR SERRANO NÚÑEZ
CANDIDATO AL GRADO DE DOCTOR EN
CIENCIAS AMBIENTALES
PRESENTE

De acuerdo con los Lineamientos para la Operación de los Estudios de Posgrado en el Tecnológico Nacional de México y las disposiciones en este Instituto, habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su Trabajo de Tesis titulado **"Extracción y Aprovechamiento de Metano en Estiércol de Animales y Residuos Orgánicos"**, la División de Estudios de Posgrado e Investigación de este Instituto, concede la Autorización para que proceda al envío del trabajo final vía correo institucional.

Sin más por el momento, quedo de usted.

ATENTAMENTE
Excelencia en Educación Tecnológica®
"Educación, integridad y ciencia"

FRANCISCO JAVIER ILLESCAS MARTÍNEZ
ENCARGADO DE LA JEFATURA DE LA DIVISIÓN
DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

ccp. Archivo
FJIM/EAH

Metepec, Edo. de México, 28/mayo/2024

DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
PRESENTE

Por este medio comunicamos a usted que la comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada "EXTRACCIÓN Y APROVECHAMIENTO DE METANO EN ESTIÉRCOL DE ANIMALES Y RESIDUOS ORGÁNICOS", que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Doctor en Ciencias Ambientales presenta la C. EDGAR OSCAR SERRANO NUÑEZ con número de control 1928D0266 para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad para proceder a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE

Dra. María del Carmen Carreño León
DIRECTOR DE TESIS

Dr. Félix Fernando De Hoyos Vázquez
CODIRECTOR DE TESIS

Dr. Nicolás Flores Alamo
REVISOR DE TESIS

Dra. María del Consuelo Hernández Berriel
REVISOR DE TESIS

Dr. Isaías De la Rosa Gómez
REVISOR DE TESIS

Dr. Marcos José Solache Ríos
REVISOR DE TESIS

ccp. Archivo
JLGR/EAH

Metepec, Estado de México a 27 de Agosto del 2024

DR. FRANCISCO JAVIER ILLESCAS MARTÍNEZ
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

PRESENTE

Anteponiendo un cordial saludo, los abajo firmantes **DAMOS FE** que el archivo Tesis_Edgar_Oscar_Serrano_Núñez.PDF es la versión final de la Tesis del C. Edgar Oscar Serrano Núñez con número de control: 1928D0266 que desarrolló como proyecto de investigación en el Doctorado en Ciencias Ambientales.

Quedo atento a cualquier comentario.

Dra. María del Carmen Carreño de León
Directora de Tesis

Dr. Félix Fernando de Hoyos Vázquez
Co-Director de Tesis

Edgar Oscar Serrano Núñez
Tesista

AGRADECIMIENTOS

Para mi madre Elvia Nuñez Estrada (Q.E.P.D.) por haber sido un pilar fundamental en mi vida, cuyo amor, sabiduría y ejemplo a seguir han hecho de mí una gran persona, fuiste una inspiración constante en mi vida. Y aunque ya no estes con nosotros tu legado perdurará por siempre en mi corazón y en cada logro alcanzado. Tu presencia y aliento han sido fundamentales en este camino académico. Este logro está dedicado a ti, con profundo amor y gratitud.

Para mi padre Oscar Serrano Díaz, gracias por estar presente en los momentos más difíciles, te agradezco por apoyarme en mis estudios aun cuando las cosas parezcan imposibles siempre has sido un gran apoyo a lo largo de mi carrera como estudiante y profesionista laboral, eso me ha convertido en la persona que jamás me imagine llegar a ser.

A mi hermano Cristian Alexis Serrano Nuñez, te agradezco por todas tus enseñanzas y lecciones que he aprendido de ti, no hubiera deseado tener un mejor hermano que tú.

A mis asesores Dr. Félix Fernando de Hoyos Vázquez, Dr. Isaías de la Rosa Gómez, Dra. María del Consuelo Hernández Berriel y el Dr. Marcos José Solache Ríos, el tenerlos como miembros de mi comité ha sido un gran honor y de ustedes he aprendido muchas cosas que desconocía de mi especialidad y de incluso cosas que van más allá de mis estudios.

A mi asesora María del Carmen Carreño de León, gracias por ser tan paciente conmigo y siempre dispuesta ayudarme, de usted aprendí muchas cosas, es gracias a usted por su forma de enseñar y transmitir su conocimiento que me interesé en querer desarrollarme en la investigación, espero podamos seguir colaborando en el futuro.

Al Dr. Nicolás Flores Álamo por su gran esfuerzo y tiempo dedicado en la revisión de mi tesis y de mi artículo científico. Sus consejos y enseñanzas me han ayudado a ser mejor estudiante y mejor persona.

Finalmente, gracias a CONAHCYT por el apoyo económico brindado ya que sin ese recurso hubiera sido complicado finalizar con éxito el programa de maestría en ciencias de la ingeniería.

RESUMEN

Actualmente los residuos sólidos urbanos (RSU) son importantes generadores de biogases, algunos de los cuales son gases de efecto invernadero (GEI), principalmente el dióxido de carbono (CO_2) y metano (CH_4). Estos gases generan problemas ambientales de diversa índole, que van desde olores desagradables hasta el calentamiento global. En este estudio se describe una metodología para disminuir la contaminación por estos al ambiente y generar biogás por medios anaerobios, el cual puede ser utilizado como alternativa energética como es la calefacción o su uso en automotores. Una de las principales medidas del contenido de metano producido por digestión anaerobia es mediante la actividad metanogénica específica (AME). En este trabajo se utilizó AME porque es sencillo de implementar y económico en su operación. La fuente principal de materia orgánica utilizada fue una mezcla en una proporción de 50 % residuos orgánicos y 50 % estiércol vacuno. Se realizaron pruebas preliminares con sedimento dragado del Río Lerma, las cuales consistieron en calentar y agitar 200 g de sedimentos por un periodo de 270 horas, obteniendo concentraciones del 11.6 % de CH_4. Los resultados de las concentraciones de CH_4 a partir de los sedimentos dragados sirvieron en el cálculo del escalamiento de los tanques de agitación. Con los tanques se hicieron 2 pruebas donde se obtuvieron concentraciones de CH_4 del 60 % en volumen. Posteriormente se realizaron las primeras pruebas de depuración de gases, donde se utilizaron distintos materiales absorbentes como carbón activado, anillos cerámicos, sílica gel y solución de NaOH al 10 %, siendo esta última la opción más viable, ya que presentó los mejores resultados en cuanto a remoción de CO_2. Posteriormente se realizaron pruebas de depuración utilizando la misma solución de NaOH, implementando mejoras en la metodología para inyectar el biogás a una serie de columnas de depuración. Finalmente, el biogás pasó a otra columna de contacto con Fe_2O_3, cuya función fue retener el H_2S del biogás, obteniendo una concentración de CH_4 del 84.4 %, la cual puede aplicarse como fuente de energía alterna como calefacción o en automotores.

ÍNDICE

Página.

	INTRODUCCIÓN		1
1.	FUNDAMENTOS		3
	1.1	Antecedentes	6
	1.2.	Lodos residuales	6
	1.3.	Bioquímica y microbiología de la digestión anaerobia	7
		1.3.1. Hidrólisis	8
		1.3.2. Acidogénesis y acetogénesis	8
		1.3.3. Metanogénesis	9
	1.4.	Tratamiento biológico de lodos	12
		1.4.1. Digestión aerobia de lodos	13
		1.4.2. Digestión anaerobia de lodos	14
	1.5.	Factores para la degradación anaeróbica de lodos	16
	1.6.	Índices de producción de CH_4	25
	1.7.	Programas de fomento a la generación de energía con recursos renovables	27
	1.8.	Usos del biogás	29
	1.9.	Poder calorífico del biogás y calidad del biogás como combustible	34
	1.10.	Técnicas de depuración de biogás	34
2.	MÉTODO		49
	2.1	Muestreo y caracterización fisicoquímica	50
	2.2	Diseño del sistema de producción de biogás	51

2.3 Diseño del sistema de almacenamiento 54

2.4 Depuración de biogás 54

3. RESULTADOS 55

3.1 Muestreo y caracterización fisicoquímica 55

3.2 Generación y extracción de biogás 60

3.3 Concentraciones de gases obtenidos y cálculo de factores de dilución 65

3.4 Medición de biogás extraído durante pruebas rápidas de calentamiento y comparación de concentraciones obtenidas 69

3.5 Modelado y simulación del sistema de extracción de biogás por calentamiento 72

3.6 Implementación y uso del tanque de agitación para pruebas con estiércol y residuos orgánicos 79

3.7 Medición de biogás acumulado y concentraciones de gases 81

3.8 Sistema de depuración de biogás producido 84

3.9 Uso y comparación de dos tanques agitados en la producción de CH_4 88

3.10 Pruebas de depuración del biogás 91

3.11 Mejora del sistema de depuración de biogás 95

3.12 Optimización del sistema de depuración de gases y sistema de almacenamiento 99

4. CONCLUSIONES 96

5. RECOMENDACIONES 99

6. CRONOGRAMA 100

7. REFERENCIAS 101

ÍNDICE DE FIGURAS

		Página
1.1	Cadena alimenticia anaerobia para la conversión de materia orgánica en CH_4	9
1.2	Método convencional de medición de actividad metanogénica por desplazamiento	26
2.1	Diagrama de flujo de la parte experimental	49
2.2	Sistema de generación y captación de biogás	53
3.1	Puntos de muestreo en el Curso Alto del Río Lerma (CARL)	55
3.2	Monitoreo del pH durante el tiempo de operación. R1: reactor1, R2: reactor 2	60
3.3	Sistema de generación de biogás	61
3.4	Sistema de medición de volumen de biogas	62
3.5	Monitoreo del pH durante el tiempo de operación	62
3.6	Sistema de extracción de biogas disuelto	63
3.7	Representación gráfica de presión vs temperatura en las dos pruebas	
3.8	Representación gráfica de número de moles vs aumento de temperatura en las dos pruebas	63
3.9	Cromatógrafo de gases Agilent 7890B	65
3.10	Sistema de extracción de biogás con agitación	70
3.11	Representación gráfica del tanque de calentamiento para la extracción de biogás generado.	73
3.12	Estabilidad del proceso	78
3.13	Representación gráfica de la disminución de temperatura del proceso	79

3.14	Sistema de agitación con control de temperatura	80
3.15	Volumen acumulado de biogás durante 43 días	81
3.16	Analizador Triple Plus IR utilizado para determinar el porcentaje de metano del biogás	82
3.17	Valores de LEL y UEL para una mezcla gaseosa que contiene CH_4	83
3.18	Producción de CH_4 y CO_2 en función del tiempo de digestión	83
3.19	Sistema propuesto para la producción y purificación del biogás de un biodigestor a escala	85
3.20	Simulación del proceso de reacción química del CO_2 con NaOH 10 % (2.5 M)	86
3.21	Pruebas anaerobias utilizando dos tanques de agitación	88
3.22	Concentraciones de CH_4 obtenidas durante 46 días de prueba	89
3.23	Sistema de producción y depuración de biogás	92
3.24	Concentraciones de CH_4 obtenidas	92
3.25	Concentraciones de CH_4 y CO_2 del tanque 1 con: a) carbón activado, b) anillos cerámicos, c) NaOH al 10 %, d) Sílica	93
3.26	Figura 3.26 Concentraciones de CH_4 y CO_2 del tanque 2 con: a) carbón activado, b) Sílica, Anillos cerámicos, d) NaOH 10 % distintos materiales	94
3.27	Concentraciones de CH_4 en biogás en pruebas finales de depuración	96
3.28	Sistema de generación y depuración de biogás	97
3.29	Sistema optimizado de depuración de gases	99
3.30	Concentraciones de gases en función del volumen de gas tratado	102

ÍNDICE DE TABLAS

		Página
1.1	Principales reacciones de la metanogénesis hidrogenotrófica	11
1.2	Reacciones de la metanogénesis metilotrófica	11
1.3	Composición del biogás	15
1.4	Componentes del gas natural	16
1.5	Comparación de parámetros técnicos entre el gas natural y el Biogás	35
1.6	Ventajas y desventajas de las técnicas de eliminación de agua	44
1.7	Ventajas y desventajas de las técnicas de eliminación del H_2S	45
1.8	Ventajas y desventajas de las técnicas de eliminación de CO_2	46
2.1	Normatividad y metodología para la determinación de parámetros	50
2.2	Normatividad y metodología para la determinación de parámetros adicionales	51
2.3	Composición de solución de nutrientes recomendados para el ensayo AME	52
3.1	Caracterización del primer muestreo de sedimento en el CARL	56
3.2	Concentración de metales pesados en sedimentos	57
3.3	Límites máximos permisibles para metales pesados en biosolidos NOM-004-SEMARNAT-2002	58
3.4	Caracterización del primer muestreo del sedimento del CARL	59
3.5	Concentración de metales pesados en sedimentos	59
3.6	Relaciones de dilución de las pruebas realizadas	68
3.7	Concentraciones de CO_2 y CH_4 y volúmenes de cada gas	69

3.8	Concentraciones y volúmenes promedio de CH_4 y CO_2	71
3.9	Caracterización de sedimentos del Río Lerma	72
3.10	Cambio de la temperatura con respecto al tiempo	78
3.11	Disminución de la temperatura con respecto al tiempo	79
3.12	Concentraciones de CH_4 durante el periodo de digestión sin purificar	84
3.13	Resumen de corrientes y balances de materia de la columna de reacción	87
3.14	Concentraciones de CH_4 y CO_2 después de la reacción con NaOH	88
3.15	Concentraciones de CH_4 obtenidos durante el periodo de prueba utilizando dos tanques de agitación	90
3.16	Concentraciones de CH_4 y CO_2 después de la reacción con NaOH	91
3.17	Solubilidad del CO_2 en fracción molar para diferentes temperaturas y presiones	95
3.18	Concentraciones de metano antes y después de la depuración	97
3.19	Concentraciones de H_2S en biogás antes y después de la depuración	98
3.20	Parámetros de operación de las columnas	102

INTRODUCCIÓN

Actualmente la generación de electricidad en México es la segunda responsable en la producción de Gases de Efecto Invernadero (GEI), especialmente CO_2 y menos del 10 % de las fuentes primarias de energía son limpias o no basadas en combustibles fósiles (SAGARPA, 2012).

Una de esas fuentes es el biogás, el cual es una mezcla conformada principalmente por CH_4 (50 %-70 %) y CO_2 (25 %-40 %), que se genera por el proceso biológico de biodigestión anaerobia, que consta de una serie de reacciones bioquímicas en la que residuos orgánicos son degradados o consumidos por un conjunto de microorganismos.

Uno de los objetivos específicos del presente proyecto es depurar el biogás hasta lograr una concentración de CH_4 equivalente al del gas natural y así obtener un mayor rendimiento energético del biogás producido. Por esta razón se mencionan las características que posee el gas natural.

El gas natural es una mezcla gaseosa inflamable que se encuentra con o sin aceite en los yacimientos, en donde es predominante el CH_4 y algunas moléculas pesadas de parafinas (C_nH_{2n+2}) (Speight, 2007).

Los productos residuales de origen animal o vegetal pueden ser aprovechados en su etapa final, extrayendo energía primaria de ellos, en forma de biocombustibles. Esta materia prima, recibe el nombre de biomasa. México tiene diversas formas de energía disponibles: solar, eólica, etc., y al tener una explotación masiva ganadera, pueden ser sus excretas una manera viable para la formación de energías limpias (SAGARPA, 2012).

La demanda del consumo energético y la dependencia de fuentes de energía no renovables, así como los problemas ambientales asociados exigen nuevas propuestas para solucionar dichos problemas, por ello una alternativa es el uso de

estiércol porcino para la generación de biogás empleando la Respiración anaeróbica tiene los siguientes beneficios; reduce gases invernadero, reduce el uso de combustibles fósiles, reduce la cantidad de materia orgánica en los rellenos sanitarios y la generación de biogás como fuente de energía alternativa y permite a las instalaciones ganaderas un ahorro económico al volverse autosustentable en energía eléctrica y calorífica.

Ante esta situación surge el interés y la necesidad de desarrollar el presente trabajo, cuyo objetivo general fue diseñar y construir un sistema de separación de gases, que aumente eficientemente la concentración de CH_4 en un sistema recolector de gases generados de cualquier fuente de degradación de materia orgánica, para su aprovechamiento. Los objetivos específicos fueron; cuantificar el CH_4 de diferentes fuentes de degradación de materia orgánica como en sedimentos dragados de aguas residuales del Río Lerma, de residuos orgánicos y estiércol vacuno para conocer el estado actual de la contaminación del Río Lerma; diseñar un sistema de producción de biogás a partir de los sedimentos y de una mezcla de estiércol vacuno-residuos orgánicos. Durante el desarrollo del trabajo fue de importancia el desarrollo del sistema de depuración de gases para enriquecer el contenido de metano en la mezcla de biogás, por lo que otro objetivo específico es diseñar y desarrollar un sistema de separación de gases para de CH_4, H_2S y CO_2, que genere pocos residuos durante el proceso y/o sean reutilizables. Durante el desarrollo de la investigación se dio importancia al diseño del sistema de producción y almacenamiento de metano, el cual consta de un sistema de separación de gases para la separación de CO_2 del biogás que permite incrementar la concentración de metano obtenido.

El presente trabajo está conformado por tres apartados, el primero presenta los fundamentos relacionados con los principios básicos de la digestión anaerobia, como lo son las reacciones que involucran la conversión de la materia orgánica a CH_4, producción de biogás y sus principales aplicaciones, técnicas convencionales de depuración de gases, así como trabajos reportados en la literatura. En el

segundo apartado se describe la metodología empleada durante la caracterización fisicoquímica de sedimentos dragados, obtención del biogás a partir de sedimentos y residuos orgánicos con estiércol, así como las técnicas y métodos analíticos empleados en el estudio. Finalmente, el tercer apartado muestra y discute los resultados obtenidos de concentraciones de CH_4 y los reportados con la metodología de depuración de biogás.

1. FUNDAMENTOS

1.1. ANTECEDENTES

La bioquímica y microbiología de la digestión anaerobia es un proceso complejo que involucra numerosas poblaciones bacterianas, ligadas a sus especificidades al sustrato (Hutñan *et al.,* 1999). Un método para evaluar la capacidad de digestión anaerobia de algún sustrato en específico es el potencial metanogénico, por medio del cual se degrada el sustrato anaeróbicamente y se mide la producción de biogás a una temperatura controlada. El biogás producido es expresado en términos de mL a temperatura y presión estándar de CH_4 por gramo de sólidos volátiles en el inóculo (mL CH_4/g S.V.) (Qamaruz, 2010).

Este método es barato, simple y repetible para hacer comparaciones de la digestibilidad y el potencial de producción de biogás entre diferentes sustratos, el cual depende de la composición de los desechos sólidos, la presencia de inhibidores y las características del inoculo utilizado entre otros (Eiroa *et al.,* 2012).

Callaghan *et al.,* (1998), estudiaron la capacidad metanogénica de excremento de ganado vacuno mezclados con una gama de residuos sólidos y digeridos en proporción 1:1 en digestiones por lotes. Ellos encontraron que la digestión con frutas y residuos vegetales, la de desechos de pescado y la de lodo de flotación por aire disuelto fueron más eficaces en cuanto a producción de CH_4 acumulada (m^3 CH_4/kg S.V.) que la digestión de estiércol vacuno, demostrando la viabilidad del uso del excremento para digerir con desechos de ese tipo.

Angelidak (2009), por su parte, estudió la producción de biogás a partir de gallinaza. Para los experimentos utilizó 2.8 kg de gallinaza seca, los cuales añadió a un reactor con 3.7 L de agua y se digirió a 28 ºC. Encontró que la producción de biogás se inicia después de 7 días y alcanzó un promedio de 72.2 cm^3/kg/día después de tres semanas. Además, realizó la caracterización de los organismos presentes en las

digestiones, aislando dos grupos de bacterias, formadoras de ácidos (*Bacillus subtilis, Pseudomonas aeruginosa, Staphylococcus aureus* y *Escherichia coli*) y formadoras de CH_4 (*Methanobacterium sp. y Methanococcus sp*.); además de hongos, entre los que se encuentran: *Mucormucedo, Aspergillus niger* y *Penicillium notatum*. Reportó que a una temperatura de 28 ºC se optimiza la producción de biogás, alcanzando esta los 90 cm^3/kg/día. Adicionalmente utilizó el lodo resultante de los experimentos para estimular el crecimiento de plantas de maíz y los resultados indicaron que la planta de maíz cultivada en suelo sin lodos crecía menos que la cultivada en suelo con lodos.

Ariesyadi (2007) determinó el potencial de producción de biogás de residuos sólidos de la caña de azúcar producidos en Uruguay, utilizando como inóculo lodo anaerobio de estiércol porcino. Los residuos evaluados fueron paja de caña y bagazo de caña. Realizaron experimentos en lote, en botellas serológicas de 585 mL, a temperatura de 35 ± 2 ºC y reportan que la producción total de biogás de la digestión de los residuos evaluados fue superior a cuando solo se utiliza estiércol, con lo cual se demuestran la viabilidad del inóculo utilizado para el arranque de digestores que traten estos residuos obtuvieron de potencial de biogás 259-273 m^3 /ton S.V., lo que consideran alentador para el uso de esta tecnología a escala mayor con fines energéticos.

Por otro lado, la naturaleza de los desechos que se utilizan para la generación de biogás se ha ido enriqueciendo con el paso del tiempo como consecuencia del impacto ambiental negativo que ha provocado el histórico manejo de residuos, no obstante, las excretas de animales han perdurado por el alto contenido de Materia Orgánica (MO) que los caracteriza. Pazmiño (2012), trabajó el estiércol de ganado bovino en un biodigestor anaerobio, el cual se operó en condiciones psicrofílicas (12 ºC-18 ºC), debido a las condiciones ambientales y tuvo un producto con más de 40 % de CH_4. Martínez (2015), evaluó el potencial de los desechos del ganado porcino del estado de Guanajuato, quien tuvo a bien cuantificar y clasificar de acuerdo a su edad las cabezas disponibles, con objeto de estimar las heces totales que serían

destinadas a la producción de CH_4 y posterior, su potencial de conversión a energía eléctrica, igual a 58 GWh/año equivalente a 40,000 TonCO_{2eq}/año.

Batista *et al.,* (2015), evaluaron el efecto de la carga orgánica expresada en función de la relación inóculo/sustrato (R.I.S.) sobre el potencial de metanogénico de la gallinaza de jaula usando como inóculo lodo estiércol bovino. Realizaron ensayos a temperatura mesofílica (39 °C), en los cuales evaluaron cargas orgánicas de 16.6, 11.0, 8.3, 6.6 y 5.5 g S.V./L. El mayor potencial de biometanización (0.58 m^3 CH_4/kg S.V.) se alcanzó con una RIS de 1.0. Su estudio demuestra que la gallinaza es un sustrato potencial para ser degradado por digestión anaerobia y encontraron que el rendimiento del proceso es directamente proporcional a la concentración de sustrato. Este estudio también se confirma que la RIS permite diluir la concentración de compuestos inhibitorios como el amonio en el caso de la gallinaza.

Los residuos provenientes de los Rellenos sanitarios (RESA), en especial la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos (FORSU), también se han utilizado para este propósito; ejemplo de ello es el trabajo incesante del Instituto de Investigaciones Eléctricas, quienes desde los años 90 han evaluado su potencial energético (PE) (Volke, 2002). En 1995, hicieron estudios para estimar el PE de los RESA de diferentes delegaciones del entonces Distrito Federal, ahora Ciudad de México, y de los municipios de otros estados, para instalar la primera planta piloto de g0eneración eléctrica (1 MW), en colaboración con la Secretaría de Energía, la cual tuvo lugar en Santa Cruz Meyehualco, Ciudad de México (Arvizú & Huacuz, 2003). La producción de CH_4 por medio de estos desechos también ha ido evolucionando y se han desarrollado proyectos de mejora a fin de optimizar la digestión anaerobia, tales como la degradación acelerada de Flores (2011), quien utilizó FORSU y recirculación de lixiviado, además de probar el proceso a diferentes temperaturas, obteniendo biogás con 100 % de CH_4 en 70 días de operación y un Potencial Bioquímico Metanogénico (PBM) igual a 16 CH_4/kg SVT. Apenas unos años después, Hernández (2010) superó este valor con un PBM de 23.61 LCH_4/kg

SVT, al variar el volumen del lixiviado recirculado a diferencia de su prueba antecesora.

A los residuos empleados se suman los biosólidos provenientes de las PTAR ya que estas tienen por añadidura el beneficio de estabilizar los biosólidos productos de su proceso. Se pueden enunciar casos como el del Gobierno Municipal de León, Guanajuato, quienes propusieron la reingeniería de su Planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR), con la finalidad de generar biogás y a su vez electricidad para su autoconsumo (Rodríguez, 2011). De igual forma, Guerra *et al.* (2000) ocuparon sus lodos para alimentar un reactor anaerobio de flujo ascendente (UASB), con el objetivo de producir CH_4, además de optimizar su operación al hacer pruebas de actividad metanogénica específica (AME) evaluada a diferentes alturas; y entre lo más recientes, se tiene la PTAR del municipio de Atotonilco del Estado de Hidalgo, la cual incluso fue merecedora del premio infraestructura 360 º, otorgado por el Banco Interamericano de Desarrollo (BID) en 2013, por ser una de las más grandes del mundo en capacidad y operar de manera sustentable, al generar el 70 % de la electricidad que consume con el biogás producto de la digestión de sus biosólidos (CONAGUA, 2016).

Entre otros ejemplos menos convencionales, se encuentra el proyecto ejecutado por Veyna (2007), quien uso residuos hortícolas provenientes de la central de abastos de la Ciudad de México con contenidos de materia orgánica menor a 10 % y con un pH de 4, el cual fue corregido inicialmente con la adición de sales amortiguadoras y posteriormente con una mezcla de residuos cárnicos logrando mejorar su sistema (Yadvika *et al*., 2004).

1.2. Lodos residuales

Los lodos o biosólidos de las PTAR, son los residuos más parecidos a los fangos o sedimentos de ríos y lagunas de los que se tiene conocimiento. Estos biosólidos son el subproducto más importante en el tratamiento de aguas residuales, tanto por

su volumen, como por el tratamiento posterior que requieren. Estos se producen principalmente en las etapas de tratamiento primario y tratamiento secundario del agua residual. Para poder disponerlos, es necesario estabilizarlos para reducir la atracción de vectores y su volumen (Acosta, 2013, Limón, 2013).

En México no existe una cifra oficial reportada sobre la producción de lodos generados a nivel nacional, tan sólo de las plantas que se encuentran operando, las cuales ascienden a las 2,186 toneladas, de donde el 25 % de estas pertenecen a la Región Hidrológica Lerma-Santiago-Pacífico; correspondiente a los estados de México, Querétaro, Guanajuato, Michoacán, Jalisco, Zacatecas, Aguascalientes, Nayarit y Colima (CONAGUA, 2012).

Los procesos más utilizados para la estabilización de lodos son la digestión aerobia y el tratamiento con cal, en menor proporción son usados el composteo y muy rara vez, la digestión anaerobia (Moeller, 1997; Nolasco, 2010). La digestión anaerobia se usa típicamente en PTAR con capacidades menores a 220 L/s (WEF, 2010).

El composteo se usa generalmente en los lodos que serán utilizados como mejoradores o acondicionadores de suelos. La adición de cal presenta la ventaja de una inversión menos costosa y es más fácil operar que los otros procesos. Sin embargo, este proceso tiene la gran desventaja de que los biosólidos producidos pueden regresar a su estado inestables si el pH cae después del tratamiento, lo que ocasiona el crecimiento de nuevos microorganismos (Limón, 2013).

1.3. Bioquímica y microbiología de la digestión anaerobia

El conocimiento y aprovechamiento de los procesos naturales de producción de biogás, a través del desarrollo de tecnologías prácticas, han permitido desarrollar un método probado para la conversión de materia orgánica compleja mediante digestión anaerobia con fines de obtener un gas con un alto poder calorífico (Kleerebezem y Macarie, 2003). El proceso anaerobio involucra una compleja serie de reacciones bioquímicas y se puede dividir en cuatro etapas que se desarrollan

de manera simultánea y secuencial: hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis (Schink, 2007). La digestión anaerobia es una interacción compleja y especializada de una comunidad microbiana constituida por los dominios Bacteria y Archaea, unidos en una red alimenticia sintrófica y simbiótica en dos procesos muy importantes: la acidogénesis y metanogénesis (Nielsen *et al*., 2004).

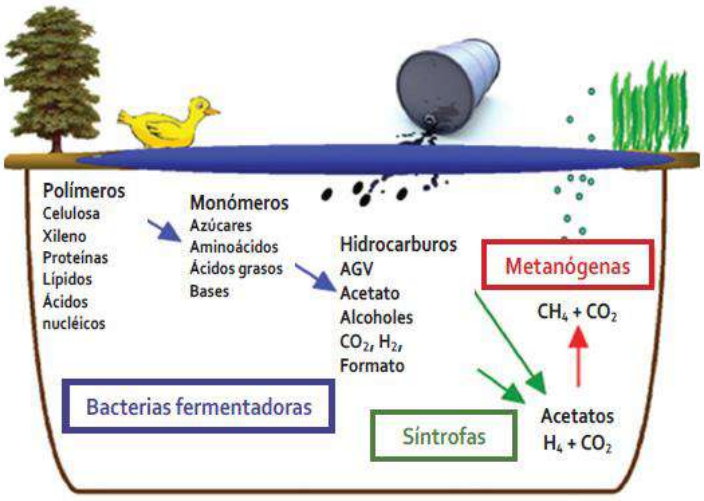

Figura 1.1. Cadena alimenticia anaerobia para la conversión de materia orgánica en CH_4 (Mc Inerney *et al*., 2009); ácidos grasos volátiles (AGV)

1.3.1. Hidrólisis

Los conceptos de descomposición, solubilización e hidrólisis enzimática son comúnmente expresados como cinética general de hidrólisis. En esta etapa los polímeros son reducidos de tamaño, pasan de ser moléculas complejas solubles e insolubles como carbohidratos, proteínas, lípidos y ácidos nucléicos las cuales no pueden ser directamente metabolizados por los microorganismos anaerobios, a monómeros o moléculas más pequeñas. La hidrólisis de polímeros orgánicos es realizada por enzimas extracelulares como las proteasas, celulasas, lipasas y amilasas, producidas por bacterias fermentativas. Esto facilita el transporte a través de la membrana celular para el metabolismo de los monómeros liberados como los aminoácidos, monosacáridos, ácidos grasos de cadena larga y glicerol) (Vavilin *et al*., 2008). Algunos de los microorganismos más representativos son los

pertenecientes a los géneros *Acidaminobacter, Acetovibrio, Bacillus, Bifidobacterium, Butyrivibrio, Clostridium, Desulforomonas, Desulfobacter, Escherichia, Eubacterium, Lactobacillus, Pseudomas, Propionibacterium, Smithella, Streptococcus, Butyrivibrio* y otros géneros pertenecientes a los phyla Proteobacteria y Firmicutes (Díaz *et al*., 2006; Ariesyady *et al*., 2007).

1.3.2. Acidogénesis y acetogénesis

Durante esta etapa los monómeros liberados en la hidrolisis son degradados mediante reacciones fermentativas, en donde los compuestos orgánicos funcionan como aceptores y donadores de electrones. Los principales productos de este proceso son ácidos grasos volátiles (AGV), que funcionan como intermediarios degradativos, como son alcoholes, ácido propiónico, n-butírico, n-valérico, capriónico y láctico (Ciccolotta, 2008). Así como los precursores directos para la formación de metano (CH_4), que son el ácido fórmico, metilaminas, ácido acético, metanol, hidrógeno (H_2) y CO_2 (Grady *et al*.,1999; Baserba *et al*., 2012). Los monómeros son reducidos por los géneros de *Lactobacillus, Escherichia, Staphylococcus, Micrococcus, Bacillus, Pseudomonas, Streptococcus* (Mara & Horan, 2003. El ácido acético es intermediario común en la cadena anaerobia. Algunos sustratos como CO_2, H_2, carbohidratos, alcoholes, ácidos carboxílicos, aldehídos, compuestos aromáticos y algunos sustratos halogenados pueden ser oxidados y producir reductores que se pueden usar para la reducción de CO_2 a acetato, por medio de la ruta del acetil coenzima A, la cual es conocida como ruta hetero fermentadora. Cuando las hexosas (azúcares de seis carbonos) son convertidas exclusivamente a acetato, la reacción fermentativa es llamada homoacetogénesis (Müller, 2003; Baserba *et al*., 2012). Son bacterias estrictamente anaerobias, los géneros más representativos en digestores anaerobios son *Clostridium, Acetoanaerobium, Acetobacterium, Acetogenium, Butyribacterium, Paleobacter, Treponema y Halophaga*. Existe otro tipo de bacterias acetógenas que se caracterizan por la producción obligada de H_2 y por su participación en la degradación de compuestos aromáticos, se denominan OHPA (Obligate Hydrogen

Producing Acetogens): *Syntrophomonas, Syntrophobacter, Syntrophospora y Syntrophus* (Drake *et al*., 2002; Müller, 2003).

1.3.3. Metanogénesis

La formación de CH_4, el cual es el último producto de la digestión anaerobia está limitado a tres tipos de precursores: CO_2, compuestos que contengan un grupo metilo y acetato (Liu y Whitman, 2008). Todos los metanógenos son estrictamente arqueas (dominio Archea) anaerobias oxígeno-sensibles, que pertenecen al phylum *Euryarchaeota* (Liu & Whitman, 2008). Aunque las arqueas son organismos muy antiguos, su existencia fue evidenciada cuando Béchamp y Popoff descubrieron su existencia en el siglo XIX gracias a la formación de gas metano debido a la actividad microbiológica. Cuando la metanogénesis es mediada por el CO_2 como precursor se denomina hidrogenotrófica o hidrogenófila y se utiliza H_2 como principal donador de electrones (Liu & Whitman, 2008; Baserba *et al*., 2012). En la tabla 1.1 se presentan las principales reacciones de la metanogénesis hidrogenotrófica.

Tabla 1.1 Principales reacciones de la metanogénesis hidrogenotrófica

FUENTE	REACCIONES
Dióxido de carbono (CO_2)	$4\ H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2\ H_2O$
Ácido fórmico (CH_2O_2)	$4\ HCOOH \rightarrow CH_4 + 3\ CO_2 + 2\ H_2O$
Isopropanol (C_3H_8O)	$CO_2 + 4\ CH_3CH(OH)CH_3 \rightarrow CH_4 + 4\ CH_3(CO)CH_3 + 2\ H_2O$
Monóxido de carbono (CO_2)	$4\ CO + 2\ H_2O \rightarrow CH_4 + 3\ CO_2$

El segundo tipo es la metanogénesis metilotrófica, que incluye metanol, metilaminas y sulfatos metilados como precursores para la formación de CH_4, estás reacciones se mencionan en la tabla 1.2. (Liu y Whitman, 2008; Baserba *et al*., 2012).

Tabla 1.2 Reacciones de la metanogénesis metilotrófica

FUENTE	REACCIONES
Metanol (CH_3OH)	$4\ CH_3OH \rightarrow 3\ CH_4 + CO_2 + 2\ H_2O$
Metanol e hidrógeno (CH_3OH, H_2)	$CH_3OH + H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$
Dimetilsulfuro (C_2H_6S)	$2\ (CH_3)_2\text{-}S + 2\ H_2O \rightarrow 3\ CH_4 + CO_2 + 2\ H_2S$
Metilamina (CH_3NH_2)	$4\ CH_3\text{-}NH_2 + 2\ H_2O \rightarrow 3\ CH_4 + CO_2 + 4\ NH_3$
Dimetilamina ($(CH_3)_2NH$)	$2\ (CH_3)_2\text{-}NH + 2\ H_2O \rightarrow 3\ CH_4 + CO_2 + 2\ NH_3$
Trimetilamina (C_3H_9N)	$4\ (CH_3)_3\text{-}N + 6\ H_2O \rightarrow 9\ CH_4 + 3\ CO_2 + 4\ NH_3$
Cloruro de metilamonio (CH_6ClN)	$4\ CH_3NH_3Cl + 2\ H_2O \rightarrow 3\ CH_4 + CO_2 + 4\ NH_4Cl$

El tercer tipo es la metanogénesis acetotrófica o acetoclástica, donde el precursor principal es el ácido acético. En ambientes naturales dos terceras partes del CH_4 generado biológicamente deriva del acetato (Liu y Whitman, 2008; Baserba *et al*., 2012). La reacción de la metanogénesis acetotrófica a partir de ácido acético es

$$CH_3CO\ OH \rightarrow CH_4 + CO_2$$

Las arqueas metanógenas son un grupo filogenéticamente diverso. Están clasificadas en 5 órdenes bien establecidos Methanobacteriales, Methanococcales, *Methanomicrobiales, Methanosarcinales y Methanopyrales* (Liu y Whitman, 2008; Thauer *et al*., 2008).

1.4. Tratamiento biológico de lodos

En esta parte del tren de tratamiento se eliminan, en su variante biológica, los sólidos volátiles para reducir el volumen del lodo para su disposición, así como la estabilización de la biomasa para limitar los patógenos y proporcionar un producto menos oloroso reduciendo el potencial de atracción de vectores. Los procesos de estabilización pueden dividirse en químicos y biológicos. El biológico, consiste en la conversión de la fracción volátil a CH_4 o CO_2, según la vía aplicada, por medio de la acción de microorganismos, principalmente bacterias y puede llevarse a cabo por digestión anaerobia, digestión aerobia y por composteo (Metcalf y Eddy Inc., 2003).

Básicamente la digestión aerobia elimina el 80 % de la materia orgánica en forma de biomasa microbiana (lodos) y el 20 % restante en forma de anhídrido carbónico y agua. En cambio, la digestión anaerobia transforma la materia orgánica (MO) en una mezcla de un 5 % de biomasa y un 95 % de CH_4 y anhídrido carbónico (biogás), susceptible de aprovechamiento y valorización económica (Lissens *et al.*, 2001).

1.4.1. Digestión aerobia de lodos

Si bien la generación de CH_4 requiere de la digestión anaeróbica, es importante conocer la digestión aerobia, debido a que muchas de las descargas de aguas tratadas y lodos (clandestinos) que llegan al Río Lerma, proceden de tratamientos aerobios. Cuando se descargan aguas residuales con una demanda bioquímica de oxígeno (DBO) alta a un cuerpo de agua, las bacterias y otros organismos disponen de una rica fuente de alimentos, lo que permite que se reproduzcan con rapidez. Las cantidades cada vez mayores de bacterias, consumen el O_2 del agua. Si la DBO del efluente es demasiado elevada la cantidad de oxígeno disuelto (OD) disminuye de tal forma que los peces y otros organismos acuáticos mueren asfixiados (López, 2009).

El proceso de digestión aeróbica es generalmente utilizado para estabilizar el exceso de lodos provenientes de los lodos activados o los lodos combinados producidos en PTAR pequeñas que no tengan digestión anaeróbica para los lodos primarios. La digestión aeróbica involucra la oxidación directa de la materia orgánica biodegradable y la autooxidación de la materia celular. El mecanismo mediante el cual se estabilizan los lodos depende del tipo de lodo que se esté tratando. La digestión aeróbica de lodos primarios se sucede en tres etapas; en la primera etapa, los sólidos suspendidos orgánicos son solubilizados para que puedan ser asimilados por los microorganismos en la segunda etapa del proceso. La tercera etapa consiste en auto oxidación de la materia celular sintetizada en la segunda etapa (Sosa, 2013; Varnero, 2011).

En las primeras fases del proceso de digestión aeróbica, cuando una población de microorganismos se pone en contacto con una fuente ilimitada de substrato, los organismos se reproducen con una tasa de crecimiento poblacional logarítmico que sólo está limitada por su propia habilidad de reproducirse. La tasa de consumo de O_2 aumenta rápidamente debido a la absorción y asimilación de MO para la síntesis de nueva masa protoplasmática. A medida que progresa la oxidación de la MO disponible la tasa de crecimiento bacteriano empieza a disminuir pues las fuentes de carbono orgánico disponibles se hacen limitantes y, por consiguiente, también se presenta una disminución en la tasa de consumo de O_2. Cuando la cantidad de materia orgánica disponible es apenas suficiente para garantizar la subsistencia de las distintas especies de microorganismos, éstos comienzan a auto oxidarse mediante su metabolismo endógeno (Varnero, 2011).

El proceso de tratamiento de las aguas residuales Industriales que utiliza la empresa Reciclagua Ambiental, S.A. de C.V., es un proceso aerobio. La tecnología utilizada en la PTAR Industriales, está basada en lodos activados y microorganismos aerobios que tienen gran capacidad de adaptación, está integrado de las siguientes etapas: proceso primario, proceso secundario y proceso terciario, así como la disposición de lodos (RECICLAGUA, 2015).

1.4.2. Digestión anaerobia de lodos

Existen diferentes procesos para poder tratar los lodos generados por las PTAR, entre ellos, la digestión anaerobia en fase mesófila (34-36 °C), que es un proceso continuo donde habitualmente se calienta el fango con el calor precedente de la refrigeración de los motores accionado por el biogás generado, en la que debería cumplir con suficiencia con la estabilización de la MO (Amorena, 2001).

En la digestión anaeróbica con los periodos de retención hidráulica habituales de 20-25 días tiene lugar una disminución importante de alrededor del 40-50 % de la materia volátil contenida en el fango. Además, el producto final es inerte y rico en

ciertos nutrientes y puede emplearse en la agricultura como mejorador de suelo (Nopharatana *et al*., 2003).

Una eficiente gestión de la digestión anaerobia, con conversión en biogás del 45 % de la materia volátil, disminuye la cantidad de lodos deshidratados en más de un 30-40 %, lo cual es importante en la valorización de un residuo (Amorena, 2001). El biogás es el producto de la descomposición de la MO. Su valor como energético radica en su alto porcentaje de CH_4, entre 50-70% (Castro *et al*., 2009).

Esto le otorga un poder calorífico de 5,000 kcal/m^3, el cual es susceptible de ser utilizado para la cocción de alimentos, iluminación de viviendas, calefacción de hogares, así como la alimentación para motores de combustión interna, generadores, turbinas o calderas (Colomer, 2009).

Existen diferentes tipos de configuración anaerobia, tales como digestión ácido-gas, digestión mesofílica y termofílica en una sola etapa y digestión termofílica-mesofílica en dos etapas (Metcalf y Eddy Inc., 2003).

Durante la producción de biogás la acción de los microorganismos produce calor, mismo que se usa para mantener el proceso en su temperatura ideal (35 °C). En el proceso también se generan efluentes líquidos y sólidos que pueden ser utilizados como fertilizante orgánico (Hernández *et al*., 2014)

En la tabla 1.3 se muestra la composición del biogás.

Tabla 1.3. Composición del biogás (Red Mexicana de bioingeniería, 2016).

Componente	Concentración
Metano (CH_4)	45 – 75 % (vol.)
Dióxido de carbono (CO_2)	25 – 45 % (vol.)
Vapor de agua	2 – 7 % (vol.)
Ácido sulfhídrico (H_2S)	20 – 20000 ppm

Nitrógeno (N_2)	< 2 % (vol.)
Oxígeno (O_2)	< 2 % (vol.)
Hidrógeno (H_2)	< 1 % (vol.)

Beggs (1991) señala que las impurezas que se encuentran en el gas natural son principalmente CO_2, H_2S y N_2. Estas impurezas se deben remover antes de que el gas sea usado como fuente de energía. En la Tabla 1.4 se muestran los componentes comunes del gas natural y sus composiciones.

Tabla 1.4. Componentes del gas natural (Guo & Ghalambor, 2005)

HIDROCARBUROS METANO	HÚMEDO	RANGO
Etano	84.07	
Propano	64	
i-Butano	53	
n-Butano	12	
i-Pentano	14	
n-Pentano	04	
Hexano	02	
Heptano	04	
No hidrocarburos		
Dióxido de carbono		0-5
Ácido sulfhídrico		0-5
Nitrógeno		0-10
Helio		0-0.5
Argón		0-0.05

Como todos los gases, el gas natural es un fluido homogéneo de baja densidad y baja viscosidad. Es inodoro; los compuestos que generan el olor son añadidos durante el tratamiento con el fin de identificar fugas de gas. El gas natural es uno de los gases inflamables más estables. En general, el contenido energético del gas es de 1,000 Btu/scf, el cual es un importante parámetro para establecer el precio de éste. Se ha descubierto que el metano puede mantenerse estable a profundidades de 40,000 ft (Speight, 2007).

1.5. Factores para la degradación anaeróbica de lodos

Las bacterias inoculadas en el biorreactor deben tener nutrientes para desarrollarse plenamente, tanto en colonias como en crecimiento celular. Los factores que influyen en la cantidad de producción de biogás son: calidad del desecho orgánico, temperatura (T), pH, tiempo de retención de lodos (TRS), tiempo de retención hidráulica (TRH), carga orgánica (CO) y toxicidad (Arogo *et al*., 2009).

1.5.1. Potencial de Hidrógeno

Entre los parámetros más importantes a considerar en los procesos de tratamiento biológicos se encuentra el pH. El pH es una de las propiedades químicas de importancia, la cual controla la movilidad de iones, la precipitación y disolución de minerales, las reacciones redox, el intercambio iónico, la actividad microbiana y la disponibilidad de nutrientes. La remoción de bases (Ca, Mg, K) sin reposición de las mismas conlleva a una disminución en la saturación del complejo de intercambio y acidificación de suelos (Vázquez, 2005), lo cual es de trascendental conocer, pues los fangos dragados del Río Lerma son colocados en la orilla y entran en contacto con el suelo (Pérez *et al*., 2003).

Los elementos que más afectan el pH son el Fósforo (P), Potasio (K), Calcio (Ca), Magnesio (Mg), Hierro (Fe), Manganeso (Mn), Zinc (Zn) y Cobre (Cu), el porcentaje de saturación de bases y la capacidad de intercambio catiónico. En regiones con lluvias abundantes se promueve el lavado de las bases y como consecuencia el suelo se acidifica (pH entre 4.0 y 6.5), provocando aumento de las concentraciones de Aluminio (Al) y Mn solubles, que al ser absorbidos por las raíces provocan intoxicación por fijación de fosfatos. Mientras que en zonas áridas el lavado es mínimo y los suelos se alcalinizan (pH entre 7.0 y 8.5), provocando baja solubilidad del P debido a la presencia de carbonato de calcio ($CaCO_3$) (SAGARPA, 2012).

Los efectos del pH en la digestión anaerobia se reflejan en la actividad enzimática de los microorganismos. Las formas generales en que el pH influye en la actividad microbiana pueden resumirse en las siguientes:

a) Cambio de los grupos hidrolizables de las enzimas (grupos carboxilos y aminas).
b) Alteración de los compuestos no enzimáticos del sistema (ionización del sustrato, desnaturalización de la estructura proteica de la enzima). A estos efectos del pH deben adicionarse la concentración de H+ que influye sobre las diferentes reacciones químicas, bioquímicas y biológicas que ocurren en este sistema (Lorenzo & Obaya, 2005).

1.5.2. Temperatura

La temperatura es el potencial o grado calorífico, referido a un cierto cuerpo. La temperatura del agua residual es comúnmente mayor que las aguas de suministro local, debido a la necesidad de agua caliente de los hogares y a las actividades industriales (Shanmugam y Horan, 2009).

Debido a la diferencia entre el valor del calor específico del agua y el del aire, la temperatura observada del agua residual es superior o mayor a la temperatura local del aire, durante la mayor parte del año. La única excepción se presenta durante los meses más calurosos del verano. La temperatura del agua es un parámetro muy importante dada su influencia, tanto en el desarrollo de la vida acuática, como en las reacciones químicas y las velocidades de reacción (Ocampo & Pérez, 2013).

Este parámetro es importante en el proceso anaerobio, ya que de él depende las velocidades de reacción con las que se lleva a cabo cualquier proceso biológico, la composición del biogás debido a la dependencia de la solubilidad de los diferentes gases con la temperatura y el daño que pueda causar a los microorganismos presentes en el medio después de ciertos valores de ésta. Se han definido dos rangos de trabajo donde puede efectuarse satisfactoriamente la anaerobiosis de

aguas residuales. Ellos son los siguientes: mesofílico entre 20 °C y 45 °C; termofílico entre 45 °C y 60 °C (López & Serpa, 2007).

1.5.3. Solidos Volátiles

Los sólidos volátiles (SV) son importantes para el control del proceso anaerobio. El balance de sólidos en el reactor anaerobio permite determinar la eficiencia de operación del proceso. Una deficiencia durante la operación se debe a varias razones, una de ellas es el tiempo que los sólidos permanecen en el reactor. Un tiempo reducido afectará el proceso porque habrá sólidos digeridos. La mayoría de los procesos de alta eficiencia son alimentados con 8 % de sólidos volátiles por día; un valor recomendado de sólidos no debería exceder el 5 % de los sólidos totales por día. En el tratamiento de lodos por proceso anaerobio, la carga volumétrica es definida como la masa de sólidos volátiles adicionados al digestor (Hinojosa, 2006). Se recomienda inocular en el reactor suficientes cantidades de lodo anaeróbico (de 4 % a 10 % con una concentración de 40 g/L a 100 g/L de sólidos totales) y mantener una tasa baja de alimentación en el arranque e ir incrementando la alimentación gradualmente (CONAGUA, 2011).

1.5.4. Demanda Química de Oxígeno

La DQO es una medida aproximada del contenido de MO biodegradable y no biodegradable de una muestra de agua. En condiciones naturales, dicha materia orgánica puede ser biodegradada lentamente (oxidada) hasta CO_2 y H_2O mediante un proceso que puede tardar desde unas pocas semanas hasta unos cuantos cientos de años, dependiendo del tipo de materia orgánica presente y de las condiciones de la oxidación. En las pruebas de DQO se acelera artificialmente la biodegradación que realizan los microorganismos, mediante un proceso de oxidación forzada, utilizando oxidantes químicos y métodos debidamente estandarizados, que tienen por objeto garantizar la reproducibilidad y comparabilidad de las mediciones (APHA *et al*., 1992).

El fraccionamiento de la DQO divide este parámetro en dos grandes grupos: DQO biodegradable total (DQOBT) y DQO no biodegradable total o inerte (DQONBT). La fracción biodegradable se subdivide en DQO rápidamente biodegradable (DQORB), y DQO lentamente biodegradable (DQOLB). La primera es utilizada en el reactor biológico de forma inmediata, y se consume en los primeros minutos de haberse iniciado el tratamiento, provocando un incremento en el consumo de oxígeno por parte de los microorganismos que la usan para su síntesis celular. La fracción lentamente biodegradable debe ser primero absorbida sobre la estructura celular de los microorganismos que la hidrolizan a unidades químicas simples, utilizando enzimas extracelulares y finalmente, es metabolizada por ellos (Ekama & Wentzel, 2008; Park *et al*., 1997).

La fracción no biodegradable total se subdivide en DQO soluble inerte y DQO particulada inerte, que no podrán ser removidas por el sistema biológico. La primera de ellas junto a la pequeña cantidad de sólidos suspendidos o coloidales que se formarán en el reactor como producto de la actividad de los microorganismos escaparán del sistema junto al efluente. Por su parte, la DQO particulada inerte se mezcla con la biomasa, sedimentando con ella y es la responsable del aumento de la concentración de sólidos suspendidos en el licor mezcla (Orhon *et al*., 1994; Park *et al*., 1997).

La masa de la DQO particulada inerte conformada por oda la biomasa (células microbianas productos de mineralización), el material orgánico suspendido o sedimentable, se acumulará en el reactor, y sólo es retirado del mismo por medio de la purga. Es decir, la única forma de remover la fracción particulada de la DQO inerte, es por medio del control de la edad del lodo (Ekama y Wentzel, 2008).

La determinación de DQO debe realizarse rápidamente después de la toma de muestras, para evitar la oxidación natural. En caso contrario, la muestra podría conservarse un cierto tiempo si se acidifica con ácido sulfúrico hasta pH = 2- 3. Sin

embargo, esta opción deja de ser fiable en presencia de cloruros (Fernández *et al.*, 2014).

1.5.5. Metales pesados

El interés sobre los metales pesados (MP) obedece a que se ha detectado su presencia en concentraciones importante en el río Lerma y debido a que algunos metales actúan como inhibidores en la degradación de la MO (Pérez *et al.,* 2003). Uno de los principales problemas de los MP es la tendencia de algunos de ellos a bioacumularse y a biomagnificarse (Izquierdo, 2010). El término de "metales pesados" hace referencia a elementos químicos caracterizados por su densidad mayor a la del agua (4 g/cm^3 hasta 7 g/cm^3) y que son tóxicos para la salud humana a bajas concentraciones y tienen acumulación en la cadena trófica (Barceló, 2008, López, 2009).

Los organismos vivos necesitan concentraciones variables de elementos metálicos esenciales, como Fe, Cromo (Cr), Cu, Zn, Níquel (Ni) y Cobalto (Co), y son indispensables para el correcto funcionamiento de su metabolismo celular. En cambio, estos mismos metales pueden resultar tóxicos para los seres vivos cuando están presentes en concentraciones superiores a las necesarias (SAOP, 2011). Asimismo, existen otros elementos que no forman parte del grupo de metales esenciales y son tóxicos para los seres vivos y, en consecuencia, peligrosos para el medio ambiente en concentraciones bajas, entre los que se incluyen principalmente Cadmio (Cd), Mercurio (Hg), Plomo (Pb) y Arsénico (As) (Izquierdo, 2010).

Tanto las fuentes naturales como antropogénicas pueden contribuir importantemente a la emisión de elementos metálicos a la atmósfera. Cabe señalar que, al comparar las emisiones globales, la emisión de elementos como selenio (Se), Hg y Mn se realizan en su mayoría por fuentes naturales; sin embargo, en el plano regional las fuentes antropogénicas pueden contribuir de manera importante

y estos metales se convierten en contaminantes en la escala local (SEMARNAT, 2009, CONAGUA, 2015).

1.5.6. Lignina

La lignina, después de la celulosa, es el mayor componente de la materia vegetal y la forma más abundante de material aromático en la biosfera. La madera y otros tejidos vasculares (Lin, 1992). La mayor parte de ésta se encuentra dentro de las paredes celulares, entremezclada con las hemicelulosas y formando una matriz que rodea las ordenadas microfibrillas de celulosa (Dávila & Vázquez, 2006).

La lignina es el segundo compuesto regenerable más abundante en la Tierra. Es un compuesto que no sólo es recalcitrante a la degradación, además, su estructura molecular de anillos aromáticos enlazados por átomos de O_2, no permite el acceso de las enzimas hidrolíticas hacia las fibrillas celulósicas. La transformación de la lignina es un proceso importante en el ciclo del carbono, el cual es realizado por mecanismos oxidantes extracelulares. Los organismos más eficientes como degradadores de la lignina son los “hongos de la pudrición blanca” (Higuchi, 1990).

1.5.7. Holocelulosa

La celulosa es un compuesto abundante en la madera y otras fibras vegetales, que son cadenas poliméricas que al ser hidrolizadas liberan unidades de glucosa. Asociadas con las fibras celulósicas hay hemicelulosas, que son polímeros de azúcares distintos a la glucosa, básicamente xilosas y manosas (Eyzaguirre, 2000).

La hidrólisis de celulosa y hemicelulosa depende de la estructura de la que forman parte, de los monómeros que las conforman y del tipo de enlace entre ellos. La suma de estos compuestos es conocido como holocelulosa (HOL) (Hadar *et al*., 1993).

El deterioro natural de los materiales celulósicos es causado por la actividad metabólica de ascomicetos y hongos, los cuales degradan simultáneamente una fracción de la lignina. Entre estos hongos se encuentran los géneros celulolíticos, como *Aspergillus, Candida, Cyathus, Fusarium, Hypoxylon, Phanerochaeta, Stemphyllium, Trichoderma y bacterias que pueden también degradar la celulosa, como Actinomyces, Angiococcus, Bacillus, Cellulomonas, Corynebacterium, Streptomyces*, entre otras (Dunlop & Chang, 1980).

1.5.8. Inhibición

La operación estable de la digestión anaerobia requiere de un equilibrio dinámico entre tres principales comunidades microbianas funcionales: fermentadora, acetógena y metanógena, integradas por los dominios Bacteria y Archaea (Ariesyady *et al*., 2007). Estas comunidades microbianas por lo general están organizadas en gránulos o flóculos (Sekiguchi *et al*., 1998; Lee *et al*., 2008; Abram *et al*., 2011). Esto les permite el acceso inmediato a los productos que utilizan como fuentes de energía, ya que el proceso de digestión anaerobia se caracteriza porque los productos de desecho de unas bacterias son la fuente de energía de otras (Desiana, 2009).

El H_2 es importante para el equilibrio del proceso anaerobio, ya que de no encontrarse en los niveles adecuados puede producir fallas. Teniendo presiones menores a las adecuadas pueden provocar que las reacciones que utilizan H_2 como aceptor en forma de H^+ o donador de electrones no se lleven a cabo. El H_2 tiene su función como donador en la primera reacción presentada dentro del grupo de las hidrogenotróficas. Sin embargo, con altas presiones parciales de H_2 se inhibe el crecimiento celular para realizar la acetogénesis (Cirne *et al*., 2007; Kalia *et al*., 2008).

Los compuestos inhibidores están presentes en los residuos a tratar antes de su digestión o se generan durante el proceso de digestión anaerobia. Estas sustancias

inhiben el proceso de la digestión e incluso pueden llegar a causar la desestabilización completa de la comunidad microbiana en cualquier de las etapas. A determinadas concentraciones de Ácidos grasos volátiles (AGV) o presencia de compuestos difíciles de degradar (polímeros como celulosa, lignina o compuestos sintéticos), se generan importantes problemas de inhibición. Otros problemas de inhibición son los causados por el amoniaco (presente en gallinaza, vinazas, etc.), el ácido sulfhídrico, o los ácidos grasos de cadena larga. Dependiendo del pH presente, dichos inhibidores puedan estar ionizados y de esa manera perder el carácter de ser un inhibidor. Para el ácido acético la concentración mínima para detectar un efecto de inhibición es de 2,000 mg/L a un pH de 7 con efecto que crece conforme el pH disminuye. La metanogénesis tolera una concentración de amonio de 4,000 mg/L a pH 7 que corresponde a una de amoniaco de aproximadamente 20 mg/L. Para un pH mayor de 7, el equilibrio está al lado del amoniaco, con mayor peligro de intoxicación para las bacterias metanogénicas. El estado de disociación del ácido sulfhídrico aumenta con incrementos de pH, con el efecto de ya no ser toxico. Para el pH de 7 la concentración donde se observa una inhibición es de 200 mg H_2S /L (Böehnke, 1993).

También pueden llegar a afectar el proceso según su concentración, la presencia de compuestos ajenos a la dinámica de la digestión anaerobia, tal como los pesticidas, desinfectantes, metales pesados o antibióticos (Chen *et al*., 2008). Por lo tanto, la alimentación de un digestor anaerobio requiere en términos de eficiencia energética, definir la temperatura a la cual se desarrollará el proceso, permitir preservar el equilibrio entre los microorganismos sintróficos, el cual se puede promover con el control del sustrato con que se alimenta el digestor y el monitoreo de la relación alfa (relación de equilibrio entre los carbonatos y bicarbonatos con los ácidos grasos) (Henze *et al*., 2008)

1.6. Índices de producción de CH_4

Los ensayos de AME, como los de PBM, son indicadores que sirven como herramienta para determinar la capacidad que tienen los compuestos analizados para producir CH_4, lo que permite modificar las mezclas, el sustrato o el inóculo para mejorar estos valores, además permite cuantificar su uso a gran escala (Sánchez, 2016)..

1.6.1. Actividad Metanogénica Específica (AME)

El ensayo de AME consiste en evaluar la capacidad de los microorganismos metanogénicos en convertir substrato orgánico en CH_4 y CO_2. De esta forma, a partir de cantidades conocidas de biomasa, es decir SVT, bajo condiciones establecidas, se puede evaluar la producción de CH_4 a lo largo de un periodo de tiempo. Algunos métodos utilizados para la medición de la producción de CH_4 en el ensayo de AME son desplazamiento de líquido, cromatografía gaseosa y respirometría (Chernicharo, 1997). De modo general la cuantificación de AME se da a través de la medida directa de producción de CH_4 por unidad de SVT removido (Aquino *et al.*, 2007).

La AME puede definirse como la máxima capacidad de producción de CH_4 por un consorcio de microorganismos anaerobios, en condiciones controladas de laboratorio, que permita la máxima actividad bioquímica de conversión del sustrato orgánico a CH_4. El método volumétrico (Figura 1.2) se basa en el desplazamiento de líquido, para lo cual se utilizan recipientes de 0.5 L o mayores y un sistema de desplazamiento de líquido. El gas producido se burbujea en una solución alcalina, generalmente de hidróxido de sodio (NaOH) o hidróxido de potasio (KOH) con pH mayor que 12 en la cual el dióxido de carbono (CO_2) es adsorbido y el volumen de gas metano desplazará un volumen igual de la solución alcalina; esta metodología exige un montaje y seguimiento muy cuidadoso. El volumen de líquido desplazado

fuera del contenedor de la solución de KOH será equivalente al volumen de biogás generado por el sistema (Chernicharo, 1997).

El conocimiento de la AME de un lodo permite establecer la capacidad máxima de remoción de DQO de la fase líquida, permitiendo estimar la carga orgánica máxima que puede ser aplicada a un reactor impidiendo su desestabilización; asimismo, la AME también permite determinar la concentración mínima de biomasa requerida en el reactor para garantizar la reducción de la CO aplicada (Díaz *et al*.,2002, Aquino *et al*., 2007).

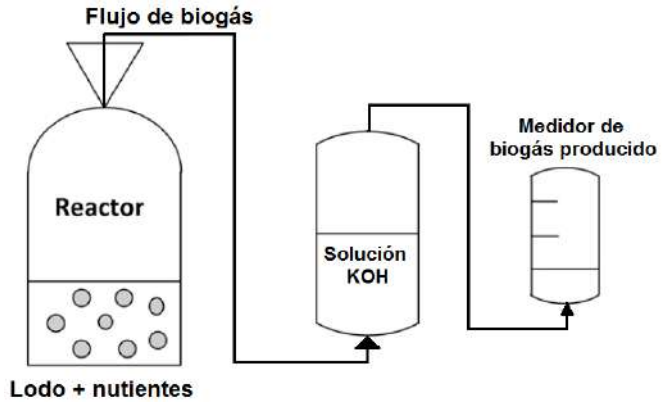

Figura 1.2. Método convencional de medición de actividad metanogénica por desplazamiento

1.6.2. Potencial Bioquímico Metanogénico (PBM)

El PBM es el parámetro más extendido al caracterizar el comportamiento de los residuos ante los fenómenos de biodegradación que cuantifica la cantidad de CH_4 por unidad de masa del material en descomposición bajo condiciones anaerobias (Adani *et al*., 2001; Cossu *et al*., 2001; Harries *et a*l., 2001; Heerenklage *&* Stegmann, 2001; Laquidara *et al*., 1986; Owens & Chynoweth, 1993).

Existen y se van creando distintas técnicas para precisar el PBM pero todavía no se ha normalizado ningún ensayo. Diversos autores han propuesto procedimientos de ensayo para inferirlo al utilizar diferentes relaciones sustrato:inóculo o al modificar

las condiciones de temperatura, pH, tamaño de partícula del sustrato y/o agitación (Lesteur *et al.*, 2010, Angelidaki *et al*., 2009).

En esta dirección se han realizado estudios que tratan de relacionar el PBM con otras variables observables de manera más inmediata, como el contenido en SVT, carbono orgánico total (COT), DQO, contenido en celulosa (Bertanza *et al*., 2001; Cossu *et al*., 2001; Harries *et al*., 2001; Martín & Potts, 2001).

1.7. Programas de fomento a la generación de energía con recursos renovables

La generación de energía a partir de recursos de origen fósil afecta de diversas maneras al medio ambiente; entre éstas, la más relevante es la emisión de gases como CO_2, CH_4, óxido nitroso (N_2O), hidrofluorocarbonos (HFC), perfluorocarbonos (PFC) y hexafluoruro de azufre (SFC), que aceleran el fenómeno denominado "efecto invernadero", el cual consiste en la retención de la radiación infrarroja terrestre, lo que provoca el aumento de la temperatura planetaria y en el nivel del mar, así como, deshielos, huracanes, tornados, sequías, heladas o granizadas (SEMARNAT, 2013).

En favor de mitigar las afectaciones del cambio climático se han llevado a cabo diversas cumbres, en las que los países participantes, incluyendo a México se han comprometido a determinadas acciones; y con objeto de contribuir al cumplimiento de dichos compromisos sobre el medio ambiente, el Gobierno de nuestro país ha emitido leyes, programas y múltiples instrumentos de fomento, que promueven el uso de recursos renovables en la generación de energía. En dichas leyes y programas se establecen metas definidas en cuanto a la participación de las energías renovables en el "Portafolio energético" (SEMARNAT, 2015).

Se identifica como energías renovables, la solar, eólica, hidráulica, geotérmica, oceánica y bioenergía o biomasa, esta última proveniente de las siguientes fuentes: biomasa sólida, biogás y biocombustibles.

Entre los diferentes programas que fomentan la producción de energía limpia se puede destacar el Mercado de bonos de carbono y los incentivos establecidos en el Marco Jurídico Nacional.

a) Mercado de bonos de carbono. El comercio de bonos de carbono consiste en la compra y venta de Certificados de Reducción de Emisiones (CER). El comercio de los bonos de carbono está basado en la siguiente premisa: no importa en qué parte del planeta se eviten las emisiones de GEI, el efecto es el mismo, ya que tiene el mismo efecto en la mitigación del cambio climático. En nuestro país, el Congreso de la Unión aprobó, en 2013, en el marco de la Reforma Fiscal para 2014, el impuesto al carbono para combustibles fósiles; en ese momento se fijó un precio de $ 39.8 la tonelada de CO_2 (HCO, 2014).

b) Incentivos de fomento a la producción de energía con recursos renovables, establecidos en el marco jurídico nacional. La regulación mexicana ha establecido una serie de incentivos para el impulso de las energías renovables; unos, le dan eficiencia y transparencia a la generación de energía y su suministro, como el Banco de Energía y el Porteo tipo “Estampilla Postal”, otros, representan estímulos económicos, como los Certificados de Energía Limpia y las disposiciones fiscales. Además, existen fondos de fomento a la formación de recursos humanos, a la investigación, al desarrollo tecnológico, y para la vinculación con el sector empresarial (SEMARNAT, 2015).

Las ventajas fiscales a que pueden acogerse los generadores de energía a partir de recursos renovables están establecidas en dos instrumentos jurídicos: en la Ley de los Impuestos Generales de Importación y de Exportación, y en la Ley del Impuesto sobre la Renta. En la primera se establece que “Quedan exentos de pagos los:

Equipos anticontaminantes y sus partes, cuando las empresas se ajusten a los lineamientos establecidos por las Secretarías de Medio Ambiente y Recursos Naturales, y de Economía", y en la segunda, se dispone que "Las inversiones únicamente se podrán deducir mediante la aplicación, en cada ejercicio, de los por cientos máximos autorizados por esta Ley, sobre el monto original de la inversión"**,** 100% para maquinaria y equipo para la generación de energía proveniente de fuentes renovables (DOF, 2010)**.**

1.8. Usos del biogás

El uso del biogás directamente en el sitio de producción a una distancia generalmente menor de 100 metros es imprescindible debido a la falta de una red de distribución, así como los requerimientos técnicos para poder introducirlo en dicha red. El transporte de biogás a distancias cercanas es impulsado por la misma presión del gas que se acumula en el digestor y contenedores de almacenamiento, la cual por lo general es superior a 20 mbar. Las tuberías son instaladas con cierta pendiente y tienen trampas de agua en los niveles más bajos para poder garantizar un flujo estable, además de ser una manera de remover parcialmente el contenido de agua del biogás derivado de un digestor mesofílico o termofílico que se acumula por condensación a bajas temperaturas.

1.8.1. Generación de calor

Utilizar el biogás en una estufa es su uso más básico. Únicamente es necesario ajustar las boquillas para obtener el mayor flujo posible de combustible. Los compuestos inertes propician la formación de una flama de gran tamaño a una temperatura menor a la de otros combustibles.

Al incinerar biogás con concentraciones de H_2S mayores a 150 ppm en una caldera, existe el peligro de corrosión de las paredes que están en contacto con los gases debido a la condensación de ácidos sulfurosos y sulfúricos, los cuales reducen considerablemente la temperatura de rocío (temperatura a la que inicia la

condensación) de la mezcla. Por tal motivo, es necesario mantener una temperatura mínima en el agua del boiler y no dejar enfriar los escapes debajo de la temperatura de rocío si no se cuenta con superficies resistentes a la corrosión (Mendoza, 2012).

1.8.2. Generación de electricidad

La generación de electricidad con biogás puede llevarse a cabo con motores de combustión interna de tres diferentes tipos: cuatro tiempos (para motogeneradores pequeños de una capacidad P_{el} < 100 kW), motor operado encendido por compresión llamado Diesel (para motogeneradores grandes P_{el} > 400 kW), “ignition oil engine” (para motogeneradores de escala intermedia), turbinas de gas o celdas de combustible. Por tener el menor costo de inversión, los motores de combustión interna que están arriba de 1,000 USD/kWel son el sistema más aplicado para la generación de electricidad (LFU, 2012). Dichos motores son ajustados al menor poder calorífico del biogás y trabajan a aproximadamente a 1,500 revoluciones por minuto en el caso de motogeneradores grandes. Los motogeneradores de cuatro tiempos trabajan a revoluciones mayores, y por termodinámica tienen una eficiencia eléctrica menor. Los motores Diesel de tipo “ignition oil engine” requieren, como desventaja para su operación, la inyección del equivalente del 2 hasta el 10% del poder calorífico de biogás, que asegura la explosión de la mezcla en los cilindros. La ventaja es la eficiencia mayor en comparación con el motor de 4 tiempos. En sistemas de cogeneración, donde se aprovecha también la energía térmica, la eficiencia total es de alrededor de 85 % y con sistemas de condensación de los escapes hasta el 95 % (Andrés, 2012).

Debido a las altas temperaturas de los gases de escape de un motogenerador, el peligro de corrosión por los condensados es menor. Es recomendable que la concentración de sulfuro de hidrógeno en el biogás se mantenga debajo de 150 ppm y de esta manera evitar la acidificación de los aceites de motor a fin de mantener periodos largos entre mantenimientos (Macera, 2011).

1.8.3. Uso de biogás en motores de combustión interna

El alto costo de los combustibles derivados del petróleo hace de esta aplicación una de las más atractivas que pueden dársele al biogás, En fincas ganaderas es común el uso de bombas de agua, picadoras de pasto o plantas generadoras de energía eléctrica, todas ellas accionadas por motores de gasolina o diesel; es posible hacer adaptaciones a esos motores para que usen biogás en lugar de combustible tradicional.

a) Motores de gasolina

Mediante una sencilla adaptación hecha a estos motores, se puede sustituir totalmente la gasolina por biogás.

Una adaptación consiste en intercalar entre el filtro de aire y el carburador una "Te" y unos pequeños tubos de hierro o de plástico, por los que entre el biogás. La presión de suministro puede variar desde 2.5 hasta 12 cm de columna de agua, según sea el trabajo que realice el motor, pero es necesario que la presión se conserve constante durante todo el tiempo que dure cada trabajo.

Para ciertos modelos de motor puede hacerse otras adaptaciones más sencillas. Por ejemplo, en algunos se puede alimentar el biogás por la manguera de entrada de gases del cárter hacia el carburador, mediante una "Te" intercalada en ella.

Como el poder calorífico del biogás es bajo, no es posible arrancar un motor frío sólo con este combustible. Es necesario colocar 2 o 3 centímetros cúbicos de gasolina en el carburador, y luego arrancar; cuando ya se haya consumido esta gasolina (aproximadamente después de 15 segundos) se abre lentamente la válvula a de biogás, con lo cual el motor continuará funcionando sólo con este combustible.

Para que un motor de gasolina adaptado a biogás funcione satisfactoriamente, son necesarias algunas condiciones:

- Que no haya paso de gasolina hacia el carburador cuando se abra la válvula de biogás. Esto puede lograrse mediante un regulador especial que impida el paso, o bien, mediante el vaciado total del tanque de gasolina.
- Que haya una válvula para controlar la admisión del biogás al motor. Esta válvula, de preferencia, debe ser de bola.
- Que el· suministro de gas se conserve a una presión constante y dentro de los valores ya recomendados.
- Que el filtro de aire del motor se conserve limpio, de modo que se logre mantener una adecuada y constante relación biogás-aire. De esta relación dependerá la aceleración del motor.

Los consumos son proporcionales a la potencia del motor, a su eficiencia y a la carga de trabajo, y varían de 250 a 500 L por hp por hora. Si se desea hacer funcionar de nuevo el motor de gasolina, basta con cerrar el paso de biogás y operarlo normalmente.

La adaptación de un motor de gasolina, tal como la que se ha descrito, tiene el inconveniente de que la potencia útil del motor se reduce hasta en un 25 % respecto a la que se obtiene cuando funciona con gasolina. Si se desea obtener mayor potencia de un automotor modificado, es necesario hacerle cambios más complejos.

b) Motores diesel

Si se desea conservar el motor en sus condiciones originales, sólo es posible sustituir parcialmente el diese por biogás (hasta un 50-60 %).

No es necesario hacer cambios a las partes mecánicas del motor o al sistema de inyección. Basta, simplemente con hacer modificaciones para que llegue el biogás al sistema de entrada de aire del motor, y colocar una válvula para regular la admisión.

La sencillez de las modificaciones necesarias se debe a que la transición de 100 % de diese! a la mezcla diesel-biogás se produce automáticamente en el motor: cuando recibe biogás, se acelera; entonces el gobernador de la bomba de inyección reduce la cantidad de diesel suministrado a la cámara de combustión y la aceleración se normaliza.

El primer día, el motor debe ser arrancado con diesel y se deja calentar durante unos 3 o 5 minutos; entonces se abre gradualmente la válvula de biogás hasta que el motor tosa en forma irregular; en ese momento, se cierra poco a poco la válvula hasta que el motor funcione en forma pareja y suave; al hacer esto último, se nota un aumento en las revoluciones. La posición en que queda la válvula debe marcarse para que el arranque sea más fácil en los días siguientes.

Si se aplicara más carga al motor, es necesario suministrarle más biogás. Cuando el motor ya no recibe biogás, pasa a funcionar normalmente con diesel.

No es recomendable intentar la sustitución de más del 60 % del diesel por biogás, porque hay el riesgo de que los inyectores sufran daños a causa de las altas temperaturas que se producirían dentro del motor.

Para lograr una sustitución total, es necesario hacer modificaciones radicales al motor, pero tales modificaciones serían costosas e impedirían que funcionara posteriormente sólo con diesel (limitación que no tienen las modificaciones hechas a motores de gasolina).

Ventajas del uso de una mezcla diesel-biogás:

- Reducción de un 50 % en el consumo de diesel, aproximadamente.
- Aumento de potencia en el funcionamiento del motor (aproximadamente 10 %).

- Menos formación de carbón; menos problemas con anillos, etc., lo que contribuye a que la vida del motor sea más larga.

1.9. Poder calorífico del biogás y calidad del biogás como combustible

El poder calorífico del biogás es determinado por la fracción del metano, que puede variar entre 50 % hasta 80 %, siendo dióxido de carbono, gas inerte, el principal componente del gas restante; aunque es importante mencionar que se tienen compuestos traza en composiciones menores al 2 %. Con una concentración de 40 % de metano, el poder calorífico equivale a 14.3 MJ/m^3, y puede alcanzar 28.6 MJ/m^3 con una concentración de 80 % de metano. El biogás, al salir del digestor, está saturado de vapor de agua, lo cual reduce el poder calorífico. Dependiendo de la temperatura del digestor, el contenido de vapor agua puede llegar hasta el 6 %, por lo que el poder calorífico del biogás en el sitio es hasta un 15 % menor que el valor determinado en laboratorio, refiriéndose al estado seco. Ver tabla 1.5 para comparaciones. Mientras que pequeñas cantidades de nitrógeno y oxígeno sólo reducen el poder calorífico del biogás, otros compuestos traza, como el ácido sulfhídrico y los siloxanos, son particularmente dañinos para los sistemas de combustión, aun cuando estos últimos aparecen con una concentración muy baja, de pocas partes por millón (ppm), pueden causar daños severos en los motogeneradores debido a la transformación en silicatos abrasivos durante la incineración.

Se debe de mencionar que los siloxanos son compuestos traza encontrados principalmente en el biogás proveniente de rellenos sanitarios. Como los rellenos sanitarios son el eslabón final en el ciclo de vida de una gran variedad de productos, éstos contaminan el biogás con compuestos de menor concentración, como los clorofluorocarbonados (CFCs). Por ende, es indispensable considerar el análisis exhaustivo de la composición en proyectos de aprovechamiento de biogás en rellenos sanitarios.

El sulfuro de hidrógeno (H_2S) en el biogás proveniente de rellenos sanitarios puede alcanzar hasta 8,000 ppm durante las diferentes etapas del ciclo de vida de un relleno sanitario (Deublein y Steinhauser, 2008). Difícilmente los digestores anaerobios llegan a tener concentraciones de H_2S mayores a 2,000 ppm, ya que la solubilidad de este compuesto en la fase liquida inhibe fuertemente la metanogénisis (Böhnke, 1993).

Para evitar dicha inhibición, suelen agregarse sales de hierro que precipiten sulfuro ferroso (FeS) disminuyendo de esa manera la concentración de H_2S. Como eso sucede en la fase líquida del digestor, se le considera la primera etapa de desulfuración del biogás.

Tabla 1.5. Comparación de parámetros técnicos entre el gas natural y el Biogás. (Deublein, 2008)

Criterio	Gas natural	Biogás (digestor)	Biogás (relleno sanitario)
Poder calorífico inferior [kWh/m^3], ([MJ/m^3]	9.3 - 10.8(36.2)	5 - 7.5 (22.5)	4.5 - 5.5(18)
Número *de* metano	70- 94	124 -150	136
Metano [m^3CH_4/100 m^3]	84 – 98	45 - 75	45 - 55
Nitrógeno [m^3N_2 / 100 m^3]	<10	<5	<25
Oxigeno [m^3O_2/100 m^3]	<3	<2	<5
Requerimiento teórico *de* aire para combustión[$m^3_{Biogás}/m^3$]	9.5	6.6	6

1.10. Técnicas de purificación del biogás (procesos de separación)

Existe mucha tecnología disponible para el enriquecimiento del contenido del CH_4 en el biogás, principalmente por medio de la remoción de CO_2 y H_2S. En grandes rasgos, estos procesos de purificación se pueden clasificar como físicos, químicos

y biológicos. Aunque la mayoría de estos mecanismos básicos que logran la separación del CO_2 del biogás, pueden ser usados para la eliminación del H_2S; otros procesos logran la remoción selectiva de diferentes constituyentes del biogás. Sin embargo, estos procesos fueron desarrollados inicialmente para su uso en la purificación de otros compuestos combustibles como el gas natural o el petróleo. Por esta razón, no todos ellos pueden ser aplicados de forma exitosa para el tratamiento específico del biogás. La aplicación o la elección de los métodos de purificación va a depender de la escala de producción del biogás, su composición, el uso que se le va a dar al biogás y el grado de purificación necesaria; además se debe hacer un análisis de las ventajas y desventajas prácticas de cada proceso; evaluando también los costos para ponerlo en marcha.

En el caso del CO_2 los procesos de absorción más utilizados son la absorción física, la absorción química y PSA o adsorción por cambios de presión. Mientras que, para el H_2S, los procesos más utilizados para eliminarlo del biogás son la desulfuración biológica, la reacción química con otros compuestos y la absorción (Nozic, 2006; Persson, 2006).

A continuación, se va a realizar una descripción de las tecnologías más importantes y empleadas en el área de la purificación de biogás; incluyendo las dos técnicas que se pretenden desarrollar en este proyecto, la absorción química con soluciones acuosas, adsorción física y el empleo de procesos de biodesulfuración (Vijay *et al*., 2006).

1.10.1. Sorción, absorción, solubilidad y adsorción

La absorción y la adsorción son términos homófonos sin embargo su significado y aplicación son diferentes. La palabra absorción se utiliza en diversos ámbitos y en cada uno de ellos tiene una connotación específica. En primer lugar, se debe entender por sorción a aquellos procesos físico y químicos mediante el cual una

sustancia se adhiere a otra. Este término general incluye la absorción, la adsorción, la quimisorción y la fisisorción.

En física, la absorción ocurre cuando una sustancia en estado gaseoso, a la que se denomina “adsorbato”, se incorpora al volumen que ocupa otra sustancia en estado líquido y a la que se denomina “absorbente” (Allam *et al.*, 2003).
La absorción de cierto gas en un solvente líquido depende de su solubilidad. La solubilidad es una medida de la capacidad de una determinada sustancia para disolverse en otra (Fernández *et al.*, 1998).

La solubilidad puede expresarse en moles por litro, en gramos por litro, o en porcentaje de soluto; en algunas condiciones se puede sobrepasarla, denominándose a estas soluciones sobresaturadas. La sustancia que se disuelve se denomina soluto y la sustancia donde se disuelve el soluto se llama disolvente.

La selección de un disolvente determinado tiene una gran importancia. Muy a menudo se utiliza agua, por su abundancia y bajo costo. Por lo general se utiliza agua para los gases bastante solubles en agua, aceites para los hidrocarburos ligeros y disolventes químicos especiales para los gases ácidos, tales como CO, SO_2 y H_2S (Allam *et al.*, 2003).

La solubilidad del gas debe ser elevada, a fin de aumentar la rapidez de absorción y reducir al mínimo la cantidad de disolvente. En general, los disolventes de naturaleza química similar a la del soluto que se va a absorber proporcionan una buena solubilidad. Con frecuencia, la reacción química del soluto con el disolvente produce una solubilidad elevada del gas. Sin embargo, si se desea recuperar el disolvente la reacción debe ser reversible (Truong & Abatzoglou, 2005).

Si cierta cantidad de un gas simple y un líquido relativamente no volátil se llevan al equilibrio la concentración resultante del gas disuelto en el líquido recibe el nombre de solubilidad del gas a la temperatura y presión predominantes. A una temperatura

dada, la solubilidad aumentará con la presión la solubilidad de cualquier gas depende de la temperatura (Fernández *et al.*, 1998).

Por su parte la adsorción se define como el fenómeno que se presenta cuando una sustancia, en estado líquido o gaseoso, a la que se llama “adsorbato”, se adhiere a la pared de un sólido, llamado “adsorbente”.
La adsorción es un fenómeno físico, en donde un compuesto en fase líquida o gaseosa entra en contacto con un sólido adsorbente y se adhiere a la superficie del mismo, mediante una fuerza física (fuerza de dispersión de London, fuerzas de Van der Waals), este proceso no implica intercambio de electrones, lo que lo hace reversible. La adsorción consiste en la transferencia de determinados compuestos presentes en el biogás a la superficie de un material sólido, en donde se concentran gracias a fuerzas físicas. El material que sirve para la adsorción es constituido principalmente por adsorbentes que se caracterizan por ser sólidos porosos, para así aumentar el área superficial. Por ejemplo, para la remoción del CO_2 del biogás se han utilizado compuestos que se caracterizan por ser separadores o tamices moleculares, tales como la sílica, el óxido de aluminio, carbón activado o silicatos (Allam *et al.*, 2003).

Para realizar la adsorción, se requiere de la elaboración de un sistema comprendido por varios tanques pequeños o columnas unidas unas con otras. En cada unidad de adsorción, una columna está llena con el adsorbente seleccionado. De esta manera, el biogás se hace pasar por los diferentes compartimentos del sistema y los contaminantes son atrapados por el adsorbente presente, de forma que se va purificando progresivamente. El uso de varias columnas o tanques permite reducir la energía que se consume en la compresión del biogás, ya que para realizar este proceso se requiere que el gas sea presurizado, y de esta forma, cuando la presión de gas de un tanque se libera, es utilizada por las otras columnas (Wellinger & Lindberg, 2000).

Con este método, se tiene la capacidad de seleccionar el adsorbente deseado. Dependiendo del adsorbente elegido se pueden eliminar varios contaminantes o, por otro lado, se puede lograr la eliminación de un contaminante en específico. De esta forma, se logra que la eficiencia del proceso de adsorción como método de purificación sea mayor. Específicamente en el caso del biogás, dependiendo del adsorbente seleccionado, se va a lograr remover CO_2, H_2S, vapor u otras impurezas de forma selectiva (Kapdi *et al.*, 2004; Fernández *et al.*, 1998).

Existen numerosas ventajas en el uso de métodos de adsorción para purificar gases, dentro de las cuales se encuentran que proporciona un servicio prolongado, ya que las partículas se adsorben, pero no quedan unidas al adsorbente de forma irreversible, por lo que pueden ser reutilizados. Además, con esta técnica se mantiene una alta estabilidad térmica del biogás. Su ejecución no requiere equipo muy sofisticado por lo que este sistema es de fácil operación. Por otro lado, proporciona la posibilidad de una elevada selectividad en la eliminación de un determinado contaminante. Sin embargo, tiene como desventajas fundamentales que requiere de grandes volúmenes de material granulado para procesar mayores flujos de gases; haciendo el proceso más costoso (Fernández *et al.*, 1998).

La adsorción también se puede llevar a cabo utilizando. El gel de es dióxido de silicio amorfo (SiO_2). Es usado para la deshidratación de gas y líquidos y el recobro de hidrocarburos del gas natural. Cuando se usa para eliminar hidrocarburos, las unidades son frecuentemente llamadas HTU‟s (unidades de recobro de hidrocarburos). Cuando se usa para deshidratación, el gel de sílice dará punto de rocío de salida de aproximadamente -60 ºF. Ampliamente usado como desecante, el cual puede ser usado para deshidratación de gas y recobro de líquidos del gas natural.

El Gel de Sílice es más adecuado para la deshidratación del gas natural. Esta se utiliza principalmente como un desecante, es menos catalítico que la alúmina activada o los tamices moleculares. Debido a que es amorfo, Absorberá todas las moléculas. Éste tendrá una capacidad reducida para el agua si se utiliza para secar

un gas saturado. Se regenera más fácilmente en comparación con los tamices moleculares. Posee alta capacidad de adsorción por lo puede adsorber el 45% de su propio peso en agua. Menos costoso que el tamiz molecular (Truong & Abatzoglou, 2005).

1.10.2. Absorción física

Entre los métodos físicos de purificación, la absorción física es una de las técnicas más utilizadas debido que es efectiva incluso cuando hay bajos niveles de producción de biogás. La absorción consiste en una separación que ocurre debido a la transferencia de uno o más componentes minoritarios de una corriente gaseosa a una corriente líquida, llamada solvente. El objetivo de esta operación suele ser purificar una corriente gaseosa para su procesamiento, su emisión a la atmósfera, o recuperar un componente valioso presente en una determinada mezcla gaseosa (Franco & Ojeda, 2008).

La absorción se suele llevar a cabo en torres o columnas de relleno, en donde el gas conteniendo el componente a absorber se introduce por la parte inferior y atraviesa el relleno, el cual consiste en un lecho de partículas de un determinado tamaño, forma, y material. Al mismo tiempo, se introduce la corriente de solvente por la parte superior y cae por gravedad. Bajo esta disposición a contracorriente, en la que el sentido de circulación de ambas fases es opuesto, se logra la transferencia del componente de la corriente de gas a la corriente líquida. La concentración del componente en la fase líquida es inferior a la que le correspondería si estuviera en equilibrio con la fase gaseosa; es decir, existe una fuerza impulsora para la transferencia del componente gaseoso a la fase líquida (Zafar, 2006; Franco & Ojeda, 2008).

Para la absorción física, generalmente se hace uso de agua presurizada como un absorbente. Por lo cual a las columnas de absorción se les denominan columnas de lavado o *scrubbers* de agua. De esta manera, con el proceso continuo de absorción se logra la disociación de estas moléculas contaminantes de la corriente de gas y su posterior absorción en el agua, de forma que se permite alcanzar hasta un 96 % de CH_4; es decir, una alta pureza del biogás (Zafar, 2006; Kabasci, 2009; Horikawa *et al.*, 2004).

En el caso de la purificación del biogás, el proceso de absorción física con agua depende de las diferencias de solubilidad del CH_4 y el contaminante (CO_2 o H_2S) en el agua. Por ello, en algunos casos se establece que este proceso puede ser usado para la remoción selectiva del H_2S, ya que este compuesto es más soluble que el CO_2. Incluso se establece que, en condiciones ideales, la solubilidad es de 0.5 g H_2S/100 mL de agua, de forma tal que se puede eliminar 200 ppm de este componente contaminante (Kabasci, 2009; Velásquez, 2007).

De acuerdo con Horikawa *et al.*, (2004), para la remoción de H_2S la serie de reacciones que se llevan a cabo son:

$$H_2S_{(g)} + H_2O \leftrightarrow H_2S_{(ac)}$$
$$H_2S_{(ac)} \leftrightarrow H^+ + HS^-$$
$$HS^- \leftrightarrow H^+ + S^{-2}$$

En el caso de la aplicación de la absorción física para eliminación del CO_2 necesaria para la purificación de biogás, lo que ocurre a nivel de reacción es que el CO_2 al ser soluble en el agua, se asocia a estas moléculas para formar ácido carbónico (Mata *et al.*,2004):

$$CO_{2\,(g)} + H_2O \leftrightarrow H_2CO_{3(ac)}$$

Se establece que la solubilidad del CO_2 en el agua es de 0.15 $kgCO_2/kgH_2O$ (a 1 atm y 20°C). A pesar de que requieren mayores cantidades de agua ya que el CO_2 es menos soluble en ella que el H_2S, la absorción física del CO_2 permite la recirculación del agua ya que puede ser removido fácilmente con tan sólo reducir la presión (Vijay *et al.*, 2006; Zafar 2006).

Considerando que el agua empleada en la columna puede ser recirculada, se establece que, para su regeneración o limpieza, ésta se puede pasar a otra columna similar, donde el agua es tratada por el ingreso de aire a alta presión (McInerney, 2009). Sin embargo, este proceso no es muy recomendable cuando se presentan altos niveles de H_2S, debido a que el agua va a comenzar a presentar altos niveles de azufre elemental que puede causar problemas operacionales (Wellinger & Lindberg, 2000).

Por otro lado, la técnica de absorción física presenta otra gran cantidad de ventajas, ya que es muy sencilla, requiere de poca infraestructura, es amigable con el ambiente y se considera económica. Es por esta razón que es muy utilizada por los propietarios de pequeños terrenos agrícolas y de pequeñas granjas. Sin embargo, se ha establecido que la obtención de CH_4 purificado a partir de la absorción física es dependiente de factores tales como las dimensiones de la columna, la presión del gas, la composición inicial del biogás, el flujo de agua, el flujo de gas y la pureza del agua empleada (Zafar, 2006).

Uno de los métodos químicos para la purificación del biogás es la absorción química, la cual consiste en la formación reversible de enlaces químicos entre el soluto y la solución química establecida. Para realizar la absorción química, generalmente se utiliza una columna de absorción o scrubber similar a la que se emplea para la absorción física, por la que el biogás debe pasar a contracorriente a la solución química para que así logre entrar en contacto con el compuesto absorbente y generar la reacción necesaria para que el contaminante se asocie a la solución; como se muestra en la Figura 3. Se ha señalado que la absorción química

es una técnica efectiva incluso cuando el contacto de las soluciones químicas con el gas es de sólo 1.3 a 2 segundos (Horiwaka *et al*., 2004; Allam *et al*., 2003; Gabriel *et al*., 2003).

Los solventes químicos utilizados para la purificación del biogás generalmente involucran a soluciones acuosas de amonio o sales alcalinas. En el caso de las soluciones de amonio, el grupo amino (NH_2) de éstas se combina con CO_2 y H_2S para dar compuestos de hidrógeno carbonato amoníaco (RNH_3) HCO_3 y azufre con amoníaco (RNH_3)S (Kapdi *et al.*, 2004).

Para ilustrar el uso de la absorción química, en el caso específico de la absorción química del CO_2, se pueden utilizar soluciones alcalinas, tales como NaOH, KOH y $Ca(OH)_2$ con ayuda de la agitación, ya que la turbulencia en la solución facilita la difusión de esta molécula en el líquido (Kapdi *et al.*, 2004). Para la eliminación del CO_2, otro de los principales métodos disponibles y que genera la producción de biometano de alta pureza es la absorción química con polietilenglicol. Para este proceso, generalmente se utiliza el producto comercial llamado Selexol, que tiene afinidad al CO_2 y H_2S. Incluso se considera que esta técnica es más efectiva que la absorción física para la remoción de CO_2, ya que se requiere una menor demanda de soluto y, por lo tanto, menor energía para bombear el soluto dentro de la columna (Wellinger & Lindberg, 2000).

De igual forma, el H_2S también se puede eliminar del biogás con ayuda de la absorción química. El estudio de Horiwaka *et al*. (2004) estableció que es posible remover este compuesto por medio de su absorción en una solución de hierro quelatado (Fe-EDTA), el cual convierte el H_2S a azufre elemental, que es menos tóxico, más estable y se puede considerar como un producto químico de interés comercial. Además, puede convertirse en un subproducto del proceso, o al menos se transforma en un residuo sólido que es más fácil de desechar.

1.11. Ventajas y desventajas de las técnicas de eliminación de impurezas del biogás

La importancia de la limpieza del biogás es muy trascendente ya que no se puede utilizar el biogás directamente, debido a las impurezas que contiene el biogás como son: Agua, polvo, H_2S, CO_2, Siloxanos, Hidrocarburos, NH_3, la relación O_2/aire, cada uno de estos elementos ocasiona problemas en la utilización del biogás, la gran mayoría de ellos ocasionan corrosiones y obstrucciones en los equipos en donde se utiliza el biogás (Abatzoglou & Boivin., 2009).

El biogás sin tratamiento esta usualmente saturado de agua y la cantidad absoluta de agua depende de la temperatura. A bajas temperaturas el contenido de biogás en el de agua es bajo (Truong & Abatzoglou, 2005). Los métodos de eliminación de agua son generalmente basados en (Tabla 1.6):

a) Separación física del agua condensada.
b) Absorción. Estos métodos para eliminar el agua generalmente podrían eliminar impurezas como espumas y polvos del biogás.

Tabla 1.6. Ventajas y desventajas de las técnicas de eliminación de agua

Método	Ventajas	Desventajas
Secado por adsorción	Alta eliminación Punto de rocío de -10 hasta -20 °C.	Inversiones muy caras. Presión de 6 a 10 bar.
Sílica (adsorción)	Bajos costos de operación	El polvo y los aceites necesitan ser eliminados por anticipado.
Absorción con glicol	Eliminaciones altas Punto de rocío de -5 hasta -15 °C. Se eliminan grandes cantidades de polvos de hidrocarburos. No tóxico	Inversiones muy caras. Presiones muy altas 200 °C para regeneración. Volúmenes de gas muy grandes (>500 m^3 /h) para ser económico.
Absorción con sales higroscópicas	Eficiencia alta en la eliminación. No tóxico o peligroso.	No se regeneran

Después de la eliminación del agua, del H_2S, de los hidratos de carbono, también se elimina el CO_2 como se observa en la Tabla 1.5 estas eliminaciones son

necesarias con el fin de obtener la calidad que cumpla con el índice. Éste índice indica que el gas comprimido (GC) debe tener un número de Wobbe (W0) que varía entre 22 y 30 MJm^{-3}, mientras que el gas natural (GN) debe de estar en el rango de 40 a 55 MJm^{-3} y por último el gas licuado de petróleo debe cubrir un rango de 75 a 90 MJm^{-3} (Gómez, 2008).

Las ventajas y desventajas de las técnicas de eliminación de H_2S se listan en la tabla 1.7.

Tabla 1.7. Ventajas y desventajas de las técnicas de eliminación del H_2S

Método	Ventajas	Desventajas
Cama $Fe_2O_3/Fe(OH)_3$	Eficiencia >99 %.	Sensible al agua
Oxido de lana de acero	También los mercaptanos son capturados.	Costos de operación caros.
Impregnado de astillas de madera o pellets	Inversiones baratas.	Su regeneración es exotérmica. Riesgo de ignición de la chispa. La superficie de reacción se reduce en cada ciclo. Liberación de polvos tóxicos
Absorción en agua	H_2S <1.5 %. Muy barata cuando el agua está disponible (no se regenera). El CO_2 también es eliminado	Operaciones caras. Presiones altas. Bajas temperaturas. Técnicas muy difíciles

Las técnicas para la eliminación de CO_2 del biogás son las siguientes y sus ventajas y desventajas se muestran en la tabla 1.8:

a) Absorción física y química del CO_2
b) Separación de membrana
c) Separación criogénica
d) Enriquecimiento biológico del metano

Como el CO_2 del gas mejorado se retira, se disminuye la densidad relativa y aumenta el valor calórico, aumentando por consecuencia el índice de Wobbe (Ryckebosch *et al*., 2011).

Los combustibles gaseosos se pueden clasificar de acuerdo al llamado número de

Wobble, W0, que no es adimensional y se encuentra definido por la Ecuación 1.1. Siendo PCS el poder calorífico superior del biogás y la densidad del biogás.

$$W_0 = PCS\sqrt{\frac{\rho_{aire}}{\rho}} \qquad Ecuación.\ 1.1$$

PCS: Es el poder calorífico superior del biogás en Kcal/m^3

ρ_{aire}: Densidad del aire en kg/m^3

ρ: Es la densidad del biogás en Kg/m^3

Con este número de Wobble se mide la potencia térmica (Q) de un quemador con un área dada a una presión de alimentación constante. Para poder realizar los cálculos, es necesario conocer el poder calórico del biogás. El Biogás tiene un poder calórico inferior (PCI) de 5,500 Kcal/m^3 y un poder calórico superior (PCS) de 6,000 Kcal/m^3. La densidad del aire es de 1.2 Kg/m^3 y la densidad del biogás varia, pero se considera en forma general de 1.8 Kg/m^3. Esta información permite considerar al biogás del rango del gas natural (Chinappi, 2008). Cómo se muestra en la Tabla 1.8.

Tabla 1.8. Ventajas y desventajas de las técnicas de eliminación de CO_2

Método	Ventajas	Desventajas
Absorción con polietilenglicol	Mayor eficiencia (mayor al 97% de CH_4). Simultáneas eliminaciones de componentes orgánicos del azufre, H_2S, NH_3, HCN y agua. Energéticos más favorables que el agua. Regeneración. Pérdidas menores de CH_4.	Operaciones caras. Dificultad en la operación. Regeneración Incompleta. Reduce las operaciones cuando se diluye glicol con agua.
Absorción química con aminas	Alta eficiencia (mayor al 99% de CH_4). Operaciones baratas. Posibles regeneraciones. Mayor CO_2 disuelto por unidad de volumen (comparado con agua). Bajas pérdidas de CH_4 (menor al 0.1 %)	Inversiones muy caras. Requiere calor para la regeneración. Corrosión. Descomposición. Precipitación de sales. Posibles espumas.
Absorción con agua	Gran eficiencia (mayor al 97 % de CH_4). Eliminaciones simultáneas de H_2S cuando H_2S menor al 3 %. Fácil operación. La capacidad es ajustable a cambios de presión y temperatura. Regeneración posible.	Inversiones muy caras. Operaciones caras. Obstrucciones debido a la proliferación de bacterias. Posibles espumas. Baja flexibilidad a la variación del gas de entrada.

	Pérdidas menores de CH_4 (mayor a 2 %).	
Tecnología de membrana Gas/gas.	H_2S y H_2O son eliminados. Construcciones simples. Operaciones simples.	Escasa selectividad de membranas.
Gas/líquido	Tratado mínimo del flujo de gas. Incrementos proporcionales de costos. Eficiencia mayor al 92 % de CH_4 (una etapa) o menor al 96 % CH_4 (varias etapas). Se elimina el agua. Eliminación eficiente mayor al 96% de CH_4. Inversiones y operaciones baratas. El CO_2 puro se puede obtener.	Se compromete la pureza del CH_4 y la cantidad de biogás actualizada. Requiere de múltiples etapas (sistema modular) para alcanzar la pureza mayor. Pérdidas de CH_4. Pequeñas experiencias operacionales.
Eliminación Biológica	Eliminación del H_2S y del CO_2. Enriquecimiento de productos no deseados en CH_4	Adición de H_2. No existen experimentos a gran escala

Un punto aparte merece la eliminación del amoniaco, en la industria el proceso de limpieza a gran escala el amoniaco es a menudo eliminado del gas por un proceso de lavado con diluciones de ácido sulfúrico o nítrico. El uso de estos ácidos demanda las instalaciones hechas de acero inoxidable que pueden ser caras para aplicaciones a menor escala, y además para la limpieza del biogás.

El amoniaco puede ser eliminado con columnas llenas de carbón activado y también elimina algunas unidades de CO_2 como los procesos de adsorción y absorción con agua (Ryckebosch *et al*., 2011).

Las zeolitas son extensamente usadas como adsorbentes para eliminar diferentes químicos en una variedad de procesos como catalizadores selectivos o como soporte para metales activos en la industria petroquímica y como un intercambiador de iones en formulación de detergentes. Aunque más zeolitas se producen sintéticamente, aún se pueden encontrar comercialmente al alcance de cualquier persona.

Actualmente existe una alta demanda de zeolitas naturales que son utilizadas para la separación de gases, tales como la clinoptilolita, la mordenita, la erionita, la ferrierita y la filipsita. Las zeolitas naturales usualmente requieren de previas

activaciones y empaquetados los cuáles no siempre hacen su uso rentable. (Vicario *et al*., 2010).

La mayoría de los estudios de adsorción con zeolitas naturales se derivan de comparaciones teóricas de mezclas binarias basadas en isotermas constantes que siguen la ley de Henry (a una temperatura constante la cantidad de gas disuelta en un líquido es directamente proporcional a la presión parcial que ejerce ese gas sobre el líquido).

Además de la selección de una zeolita óptima para la limpieza del biogás y el establecimiento de las condiciones ambientales, se involucra otro factor importante como lo es el factor económico.

Los estudios de las propiedades de adsorción de las diferentes zeolitas han sido explicados por sus propiedades fisicoquímicas como son determinación por rayos X, difracción, isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno, y espectroscopia de plasma acoplada a la inductividad (Vicario *et al*., 2010).

2. MÉTODO

En esta sección se describe la metodología para la extracción y aprovechamiento de metano a partir de una mezcla de residuos orgánicos caseros y estiércol con la finalidad de comparar la producción de biogás a partir de dos fuentes de materia orgánica: una fuente de materia orgánica parcialmente digerida (sedimentos) y una fuente fresca sin degradar como lo es la mezcla de residuos orgánicos y estiércol vacuno (Figura 2.1).

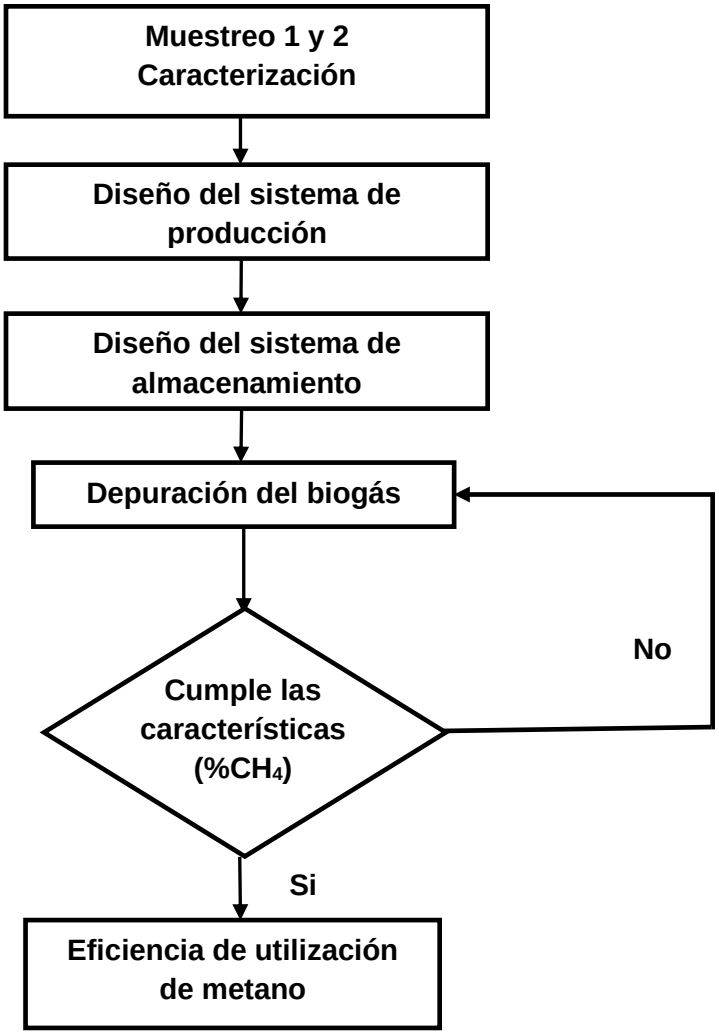

Figura 2.1. Diagrama de flujo de la parte experimental

2.1. Muestreo y caracterización fisicoquímica

Al inicio la investigación tenía como objetivo analizar los sedimentos del río Lerma, sin embargo, por la enfermedad generada por el virus SARS-CoV2 (COVID-19), se acordó por el comité evaluador que la investigación se realizara con residuos orgánicos domésticos (carne, grasa, pan y restos de verdura) y estiércol vacuno, ya que el biogás con alto contenido de CH_4, el cual se desea cuantificar, puede ser utilizado como una fuente de energía alterna.

Se presentan los resultados de los estudios realizados en los sedimentos del Curso Alto del Río Lerma (CARL), se trabajó en las pruebas de caracterización fisicoquímica, de los sedimentos dragados, posteriormente se trabajó con la mezcla de residuos y estiércol vacuno.

Se realizaron dos muestreos para conocer los parámetros fisicoquímicos de los sedimentos, como pH, MO, SVT y DQO, entre otros; lo que permitió seleccionar para las pruebas metanogénicas.

El primer muestreo fue para conocer las condiciones iniciales de los factores que intervienen en la determinación de la AME y producción de CH_4, esto de acuerdo a la normatividad mexicana de agua y sedimento listadas en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Normatividad y metodología para la determinación de parámetros

PARÁMETRO	NORMA/MÉTODO
pH	NMX-AA-013-SCFI-2006[a]
Materia orgánica	NMX-AA-21-1985[a]
Sólidos volátiles totales	Método 2540 E[b]
Demanda química de Oxígeno	Método 5220 D[b]m.s

Fuente: [a]Semarnat (2017); [b]APHA (1992)

Se realizaron muestreos de sedimento y agua en el área de estudio para conocer la variación entre los sitios por las distintas aportaciones industriales, agrícolas y

domésticas que se incorporan al río y seleccionar entonces el más apropiado para la producción de biogás. Para la ubicación de los puntos de interés se utilizó un sistema de posicionamiento global (GPS).

En la tabla 2.2 se enlistan los parámetros utilizados adicionales a la tabla 2.1 que son considerados para conocer el estado en el que se encuentra cada sitio.

Tabla 2.2. Normatividad y metodología para la determinación de parámetros adicionales

PARÁMETRO	NORMA/MÉTODO
Sólidos Totales	NMX-AA-004-SCFI-2013 [a]
Nitrógeno total	NMX-AA-024-1984 [a]
Metales pesados	NOM-004-SEMARNAT-2002[a] NMX-AA-051-SCFI-2001[a]
Lignina	ASTM D1106-56 modificado
C/N	NMX-AA-067-1985 [a]

Fuente: [a]Semarnat, 2017; [c]Wise *et al*., 1946

2.2. Diseño del sistema de producción de biogás

Se diseñó un biodigestor capaz de operar a 30 °C. El sistema utilizado fue un reactor de agitación con control de temperatura. Dependiendo de la cantidad de biogás a obtener a partir de las dos fuentes de materia orgánica propuestas se diseñaron las dimensiones requeridas para el bioreactor. Se realizaron pruebas previas al diseño del reactor con reactores a escala laboratorio los cuales se montaron de acuerdo a la metodología de la actividad metanogénica específica.

De acuerdo con Torres & Pérez (2010), el ensayo de AME se realizó con exceso de sustrato y nutrientes para lograr que la degradación de la materia orgánica dependa sólo de la concentración de microorganismos presentes en el inóculo. Para la preparación de la solución de nutrientes empleada en el experimento se siguió la recomendación de Souza *et al.,* (2005) que se describe en la tabla 2.3.

Tabla 2.3. Composición de solución de nutrientes recomendados para el ensayo AME

Solución	Compuesto		Concentración (mg/L)
Macronutrientes	NH_4Cl	Cloruro de amonio	500
	$NaHCO_3$	Bicarbonato de sodio	1000
	KH_2PO_4	Fosfato de potasio monobásico	650
	K_2HPO_4	Fosfato dipotásico	150
	$MgCl_2$	Cloruro de magnesio	100
	$CaCl_2.2H_2O$	Cloruro de calcio dihidratado	100
	$Na_2S\ 7H_2O$	Sulfuro de sodio heptahidratado	50
	Resazurina		1 mL/L
Micronutrientes	$FeCl_3.6H_2O$	Cloruro de hierro (III) hexahidratado	2
	$ZnCl_2$	Cloruro de zinc	0.05
	$CuCl_2.2H_2O$	Cloruro de cobra (II) dihidratado	0.03
	$MnCl_2.4H_2O$	Cloruro de manganeso tetrahidratado	0.5
	$(NH_4)6Mo7O_{24}.4H_2O$	Molibdato de amonio tetrahidratado	0.05
	$AlCl_3.6H_2O$	Cloruro de aluminio Hexahidratado	0.05
	$CoCl_2.6H_2O$	Cloruro de cobalto (II) hexahidratado	2
	$NiCl_2.6H_2O$	Cloruro de níquel (II) hexahidratado	0.05
	H_3BO_3	Ácido bórico	0.01

Se adicionó una solución buffer para mantener el pH cercano a 7, mientras su incubación se hizo con agitación, a una temperatura entre 30 °C y 35 °C. En estas condiciones ambientales los microorganismos presentes en el sedimento llevaron a cabo la transformación del sustrato (Consuelo *et al.,* 2002).

Las pruebas de generación de biogás se desarrollaron modificando la metodología convencional de la AME debido a que esta metodología presenta sensibilidad en las mediciones de volumen, ya que si existen vibraciones o movimientos bruscos durante el experimento se pueden generar resultados de volumen de biogás erróneos. Este procedimiento mostrado en la Figura 2.2, consistió en la degradación anaerobia de los sedimentos en un sistema cerrado cilíndrico y controlado con agua a una temperatura constante de 35 °C. En primer lugar, se inyectó N_2 con el propósito de favorecer un ambiente anaerobio dentro de los fermentadores para desplazar el oxígeno presente en el aire ambiente. El sistema de producción de

biogás está acoplado con un sistema de adsorción física de gel de sílice que sirven para retener la humedad. Posteriormente el biogás generado se hizo pasar por una solución de NaOH al 3 % para absorber el CO_2 presente en el gas y así obtener un mayor rendimiento en obtención de CH_4. El biogás generado fue almacenado en globos metálicos para su posterior análisis por cromatografía. El proceso se concluyó en 15 días de acuerdo con lo propuesto por Torres (2010), en este periodo de tiempo se observó el llenado de los globos metálicos y sí se procede a la toma de muestra de biogás y medición del volumen generado. Con estas modificaciones se despreció el efecto de la presión de vapor de agua que no se llega a condensar, la cual causa desplazamiento de la solución ácida en el uso del método volumétrico.

En los resultados se presentan los datos obtenidos de la generación de biogás utilizando un sistema de adsorción con sílica gel, un sistema de reacción química con NaOH y el sistema de generación de biogás sin modificaciones para observar la variación de resultados de concentración de los gases obtenidos.

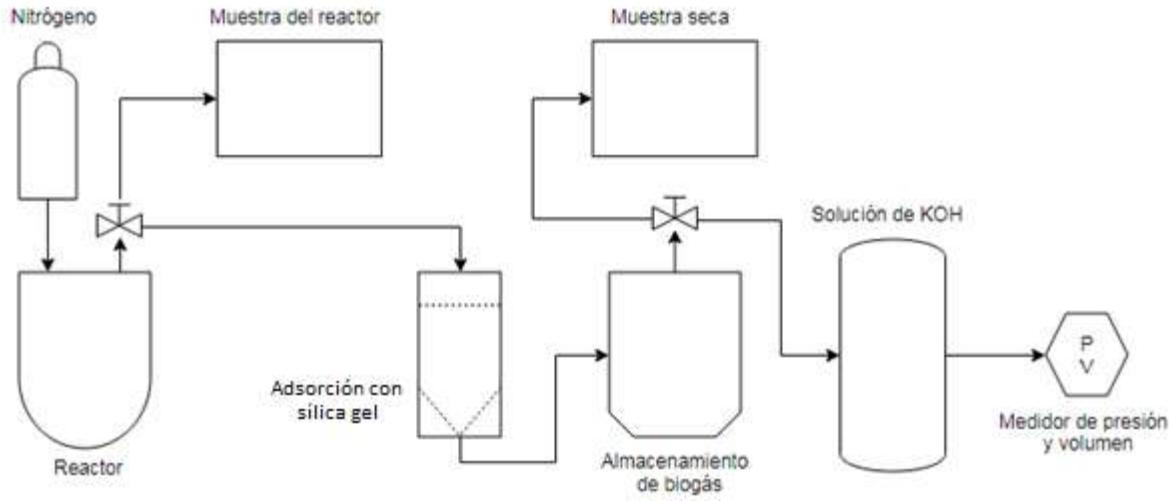

Figura 2.2. Sistema de generación y captación de biogás

2.3. Diseño del sistema de almacenamiento

El sistema de almacenamiento tiene un medidor de volumen, se utilizaron contenedores inflables ya que facilitan la medición del biogás y posteriormente pasó a un tanque de almacenamiento el cual tiene los requisitos marcados en la NOM-002-SECRE-2010, referente a las medidas de seguridad en el manejo y almacenamiento de gases.

2.4. Depuración del biogás

Como se mencionó en el apartado 1.11, se pretendió depurar el biogás obtenido a un grado equivalente al del gas natural en cuanto a composición de CH_4, el cual se encuentra entre 80 a 96 % según Guo & Ghalambor (2005). De acuerdo con las ventajas y desventajas de las técnicas de depuración de biogás descritas, se realizó la depuración por medio de técnicas de absorción utilizando los siguientes materiales:

Carbón activado: Carbón vegetal con un tamaño de partículas (malla) 4x10 mm impregnado con óxidos metálicos se caracteriza para la retención de gases y vapores ácidos presentes en el biogás además de minimizar la formación de ácido sulfúrico al inhibir las reacciones colaterales que lo producen.

Zeolita: Se tomaron como referencia los resultados de Paniagua (2013), en los cuales obtuvo una mayor retención de agua y CO_2, en comparación con otros materiales empleados en el estudio.

También se puede utilizar un sistema de solución acuosa en el cual se aprovecha la solubilidad del CO_2 con el fin de eliminarlo del gas presente y tener una mayor concentración de CH_4. De no haber obtenido los resultados satisfactorios en cuanto a composición de CH_4, se tenía propuesto modificar el diseño del sistema de depuración de biogás.

3. RESULTADOS

A continuación, se presentan los resultados de los experimentos realizados, los cuales contemplan la definición de los sitios de muestreo, la caracterización fisicoquímica y la obtención de biogás.

3.1. Muestreo y caracterización fisicoquímica

Se seleccionaron 2 puntos de muestreo cercanos a descargas de aguas residuales los cuales de acuerdo a Carreño (2018), se han detectado aportaciones antropogénicas importantes (Figura 3.1).

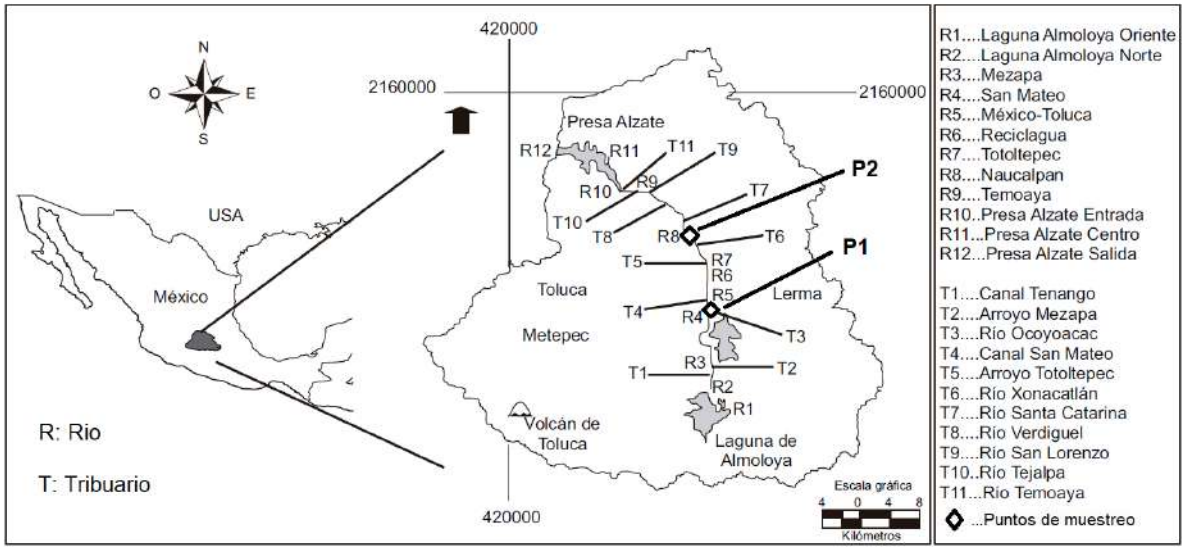

Figura 3.1. Puntos de muestreo en el Curso Alto del Río Lerma (CARL)

La evaluación de los análisis fisicoquímicos en sedimentos y en agua permitieron conocer el estado de contaminación y su evolución. En los siguientes apartados se detallan los valores obtenidos en los muestreos realizados.

Las muestras de estiercol vacuno fueron obtenidas de un criadero de vacas ubicado en el municipio de Metepec, Estado de México. En la sección 3.8 se menciona el manejo y tratamiento de la mezcla de residuos orgánicos con la muestra de estiercol la cual se usó en los tanques de agitación utilizados como reactores anaerobios.

3.1.1. Primer muestreo

Las muestras se obtuvieron por medio de una draga metálica, recolectando un total de 1.5 Kg de sedimento por punto de muestreo. Los resultados de la caracterización fisicoquímica se presentan en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Caracterización del primer muestreo de sedimento en el CARL

MUESTRA	pH	CE (µS/cm)	HUMEDAD (%)	MO (%)	SVT (g/Kg)	ST (g/Kg)	DQO (mg/Kg)	Nitrógeno Total (%)	Lignina (%)	C/N
Punto 1	7.71	969	48.13	16.7	23.02	559.15	168	0.29	84.8	33.4
Punto 2	7.28	726	74.43	2.6	17.21	101.51	112	0.09	57.7	14.15

Los valores de pH se encuentraron cerca de la neutralidad y no representaron gran diferencia a pesar de estar separados, esto se atribuyó a la posible contribución de otras descargas que al ingresar al río se mezclan. En el caso de la humedad, la discrepancia puede ser señal de variación en la profundidad a la que se colectó la muestra con la draga. Se puede observar un mayor contenido en materia orgánica y DQO en el punto 1 por lo que se puede esperar una mayor producción de CH_4 solo si se toman en cuenta estos dos parámetros, la relación C/N es importante para el proceso de degradación de la materia orgánica. De acuerdo a Torres (2014) y Jiménez (2017), un valor de C/N mayor a 30 hace referencia a que el proceso microbiano no se encuentra optimizado y existe un déficit de Nitrógeno en el sedimento, lo que indica que el proceso de degradación será más lento. En cambio, un valor menor a 15 indica un exceso de Nitrógeno en el sedimento y se tendrán pérdidas de Nitrógeno en forma de NH_3. Por estas razones se recomienda que el valor de C/N se encuentre en un rango de 15 a 30. El punto 1 muestra un valor fuera de este rango, por lo que se puede esperar menores cantidades de CH_4 ya que el nitrógeno en exceso se considera como un inhibidor y el biogás generado contendrá un mayor contenido de amoniaco, en cambio el punto 2 se encuentra dentro de lo establecido por lo que no se deberían presentar problemas de inhibición por nitrógeno. Para el caso de la lignina, este parámetro se tomó en cuenta para la

medida de compuestos resistentes a la degradación biológica. El punto 1 presentó un valor más alto que el punto 2. La presencia de este compuesto altamente resistente a la degradación química y biológica sugiere un pretratamiento que solubilice o degrade este compuesto para que la estructura lignocelulósica sea accesible al ataque enzimático y microbiano. De esta manera incrementa el rendimiento de la producción de CH_4; sin embargo, estos pretratamientos encarecen notablemente el proceso por el consiguiente consumo de energía (Jiménez, 2017).

Los valores de ST y SVT indicaron mayor contenido de materia orgánica en el punto 1, esto se comprobó con los valores de MO y DQO que fueron mayores que los del punto 2. Por consiguiente, debido a los resultados del primer muestreo se esperó una mayor producción de CH_4 en el punto 2 debido a que el punto 1 presenta mayor contenido de lignina y C/N lo cual dificulta el proceso anaerobio.

Debido a que los metales pesados se consideran como inhibidores en la producción de CH_4 se tomó cuenta la concentración en la que se presentaron en los sedimentos. Los resultados se presentan en la tabla 3.2, en el punto 1 se aprecian valores más altos en Zn, Cr, Cu y Ni, mientras que el punto 2 presentó una concentración más alta de Pb. Estos valores se compararon con los límites máximos permisibles para metales pesados en biosólidos de la NOM-004-SEMARNAT-2002 (tabla 3.4).

Tabla 3.2. Concentración de metales pesados en sedimentos

PUNTO	Zn mg/kg	Cr mg/kg	Cu mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	Cd mg/Kg
1	57.47	152.29	173.67	74.10	69.82	ND
2	30.07	70.62	77.48	38.17	82.46	ND

ND: No detectado

De acuerdo a la Tabla 3.3, las concentraciones de metales pesados se encuentraron dentro del rango de excelentes, por lo que después de ser utilizados en el proceso de producción de biogás estos pueden ser dispuestos como fuente de abono.

Tabla 3.3. Límites máximos permisibles para metales pesados en biosolidos NOM-004-SEMARNAT-2002

METAL (determinados en forma total)	EXCELENTES (mg/kg) en base seca	BUENOS (mg/kg) en base seca
Cd	39	85
Cr	1200	3000
Cu	1500	4300
Pb	300	840
Ni	420	420
Zn	2800	7500

De acuerdo con Wills *et al.* (2005), el Ni y el Cd en concentraciones superiores a 526.8 mg/kg y 54.2 mg/kg, respectivamente pueden inhibir a los microorganismos presentes en la digestión. Las concentraciones de Ni son menores a 526.8 mg/Kg, mientras que para el Cd en las muestras no fue detectado la presencia de este metal, por lo que no hay problema de inhibición debida a estos metales.

3.1.2. Segundo muestreo

Las muestras correspondientes al segundo muestreo, se obtuvieron utilizando la draga metálica. Se reportan los resultados de análisis fisicoquímicos en la tabla 3.4. No se observó mucha diferencia entre los valores de este muestreo al primero, excepto en los valores de MO, NT y C/N, los cuales indicaron una mejor degradación de la materia orgánica en el punto 2 y menor en el 1 de acuerdo a lo establecido por Torres (2014) el valor de C/N para el primero se encuentró fuera de lo recomendado y el punto 2 estuvo dentro. Por esta razón se esperó una cantidad similar o mayor de producción de CH_4 en el punto 2 con respecto al punto 1.

Tabla 3.4. Caracterización del primer muestreo del sedimento del CARL

MUESTRA	pH	CE (µS/cm)	HUMEDAD (%)	MO (%)	SVT (g/Kg)	ST (g/Kg)	DQO (mg/Kg)	Nitrógeno Total (%)	Lignina (%)	C/N
Punto 1	7.22	1120	68.24	16.95	20.02	600.15	172	0.38	80.1	26.58
Punto 2	7.01	825	70.50	2.4	19.20	156.55	134	0.08	52.1	14.22

En cuanto a metales pesados se observaron resultados mayores en Zn y menores en los demás metales. No existió inhibición por Ni y Cd si se comparan estos valores con los establecidos por Wills *et al.* (2005). Los resultados estuvieron dentro del rango de excelentes en los límites máximos permisibles para biosólidos de la norma NOM-004-SEMARNAT-2002 por lo que se puede concluir que los sedimentos de los dos puntos de muestreo durante épocas de lluvias son adecuados para uso como abono.

Tabla 3.5. Concentración de metales pesados en sedimentos

PUNTO	Zn mg/kg	Cr mg/kg	Cu mg/kg	Cd mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg
1	150,54	56,2	23,11	ND	50,13	28,56
2	196,34	62,5	71,35	ND	39,38	53,1

Debido a que los muestreos se realizaron en época de lluvias no hay mucha variación en los resultados de parámetros fisicoquímicos, el punto 1 en general, presentó mayor contenido de materia orgánica que el punto 2, por lo que en el punto 1 se puede esperar una mayor producción de biogás, pero requiere más tiempo para que se lleve la degradación anaerobia, en cambio el punto 2 es apto para pruebas anaerobias a corto plazo ya que la relación C/N se encuentra en el rango recomendado por Terreros (2014).

3.2. Generación y extracción de biogás

Se mencionó en la sección 2.3 que el sistema de generación de biogás está basado en el desarrollo de la determinación de la AME en donde la degradación de la materia orgánica se realiza en condiciones controladas de laboratorio. Para realizar la experimentación del primer muestreo (Figura 3.8) se utilizó un sistema de calentamiento que hace uso de un termostato marca Baylte, capaz de mantener la temperatura a 35°C y de una resistencia eléctrica para calentamiento de agua de 120 V. Se utilizaron como reactores anaerobios dos cilindros de 27 cm de altura y de 2 ½ pulgadas de diámetro. A cada reactor se le agregó 200 gr de sedimentos. Posteriormente se adicionó la solución de macro y micronutrientes (tabla 2.3) y ácido acético (CH_3COOH) como fuente de carbono en una concentración de 2,000 mg/L que es recomendada por Torres y Pérez (2010) para obtener mejores resultados. Después se realizó la inyección de nitrógeno en cada uno de los reactores. Finalmente, los reactores se calentaron en baño maría a 35 °C constantes utilizando el termostato Bayle durante 15 días.

Se realizó un monitoreo del pH con el propósito de garantizar que el rango de este estuviera lo más cercano a 7.0. La Figura 3.2 muestra el monitoreo del pH durante el periodo de duración de la prueba.

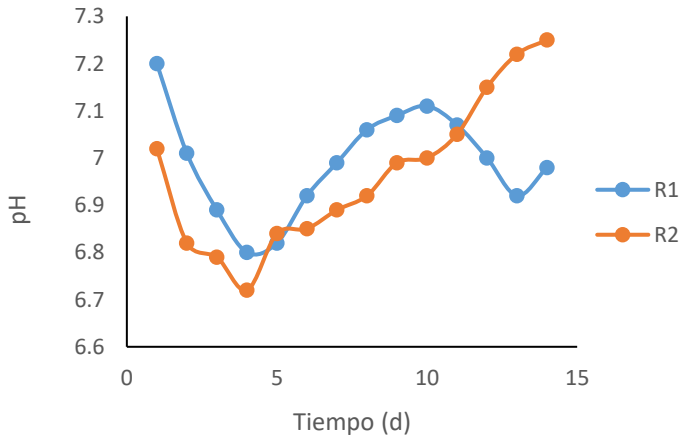

Figura 3.2 Monitoreo del pH durante el tiempo de operación. R1: reactor1, R2: reactor 2

Si el pH desciende puede provocar inestabilidad por acumulación de ácidos grasos volátiles (AGV), como lo han reportado Gourdon y Vermande (1987) y Mawson *et al.* (1991). La mayoría de los metanogénicos funcionan en un rango de pH de 6.5 y 8.2 (Anderson & Yang, 1992; Speece, 1996).

Para la generación del biogás del segundo experimento (Figura 3.3) se utilizó el mismo sistema de calentamiento que en el primer muestreo, pero se realizaron pruebas distintas y se utilizó diferente cantidad de sedimentos. Los reactores se llenaron a un 90% de su capacidad con las muestras de sedimentos. A cada reactor se le añadió un volumen total de sedimentos de 791.73 cm^3. La segunda diferencia fue que en esta prueba se utilizaron dos procesos de separación, que están compuestos por un sistema de adsorción física con sílica gel para retener humedad y una solución de NaOH al 3 % el cual tiene por objetivo que el CO_2 reaccione con el NaOH para convertirlo en Na_2CO_3 (Torres y Pérez, 2010).

Figura 3.3. Sistema de generación de biogás

Después de obtener el biogás, este fue almacenado en globos metalicos para evitar fugas antes del análisis de cromatografía. Se tomó una muestra de 10 cm^3 se realizó la medición del volumen de biogás producido. Para esto se utilizó el método de desplazamiento de volumen de liquido por acción de la presión del gas, en el cual se empleó una bureta graduada de 50 mL. Por ejemplo si se inyectan 7 mL de aire a la bureta este desplaza 7 mL de la disolución ácida (pH ≤ 4) de NaCl saturada. Esta disolución se utiliza para evitar que el CH_4 y el CO_2 se disuelvan en agua al

momento de realizar la medición. La medición de volumen el biogás se ilustra en la Figura 3.4, el volumen de biogás que se mide está contenido en la jeringa.

Figura 3.4. Sistema de medición de volumen de biogas

La medición de pH se realizó durante el tiempo de operación de los reactores, manteniendose en un rango de 6.85 a 3.43. El monitoreo se muestra en la Figura 3.5. El pH del sedimento se mantuvo en el rango de 6.8 a 7.4. De acuerdo a Consuelo (2002) estos valores indican que el proceso de degradación anaerobio fue estable ya que las bacterias metanogénicas se desarrollan mejor a un valor de 7.0 o cercano a este, además de que un valor menor a 6.8 favorece la generación de H_2S inhibiendo la generación de CH_4.

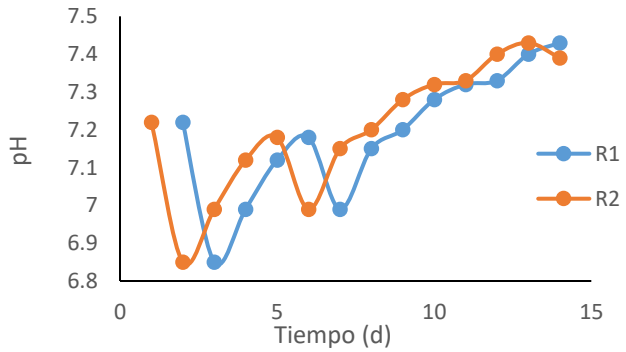

Figura 3.5 Monitoreo del pH durante el tiempo de operación

La extracción de biogas disuelto en los sedimentos se llevó a cabo por calentamiento a por medio de una parrilla eléctrica con agitación de barra magnética. Para la extracción de las muestras de los dos muestreos se agregaron 200 g a cada matraz kitazato y se realizó por duplicado. El calentamiento comenzó a temperatura ambiente y el calentamiento fue gradual a un ritmo de 1°C por minuto y finalizó a una temperatura de 50 °C. También se realizó la medición de presión manométrica (Figura 3.6 a) con un manómetro diferencial modelo PYLE PDMM01 para conocer el número de moles de biogas producido por medio de ecuación de gases ideales. Se realizaron pruebas con los sistemas de adsorción con silica gel y el sistema de reacción química con NaOH en los que se obtuvieron una menor cantidad de biogas y menores concentraciones de gases, estas pruebas se representan en la Figura 3.6 b que corresponde a la prueba con silica.

a) Medición manometrica b) Prueba con sílica

Figura 3.6. Sistema de extracción de biogas disuelto

La Figura 3.7 representa el incremento de la presión con la temperatura. Se observa una mayor presurización en las muestras sin los sistemas de separación debido a que la presión se distribuye en el matraz y en la columna de adsorción de sílica, además que una pequeña parte de CO_2 puede quedar disuelto en la solución de NaOH. Para conocer que cantidad de CO_2 queda retenido por los sistemas de separación (sílica gel y NaOH) se tomaron muestras en la válvula 1 del sistema (matraz) y la válvula número 2 (sistema de NaOH) y se analizaron por cromatografía de gases.

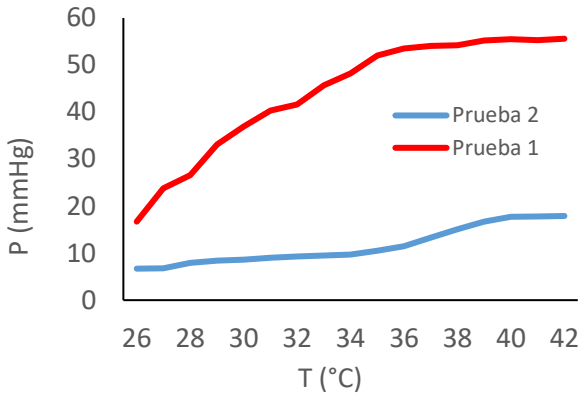

Figura 3.7. Representación gráfica de presión vs temperatura en las dos pruebas

La presión máxima obtenida en la prueba 1 fue de 55.6 mmHg, mientras que la presión en la prueba 2 fue de 17.9 mmHg. Se puede observar la misma tendencia en la Figura 3.8, donde se indican los moles obtenidos de biogás por aumento de temperatura. Para el cálculo del número de moles se consideró un volumen constante en las dos pruebas de 393 mL (volumen ocupado del matraz en 200 g de sedimento). La cantidad de biogás generado en estas pruebas fue poca, pero se realizó el cálculo de la cantidad total de biogás producido por fermentación y por extracción por calentamiento. La medición de presión se realizó para corroborar que sí se lleva a cabo la extracción del gas disuelto.

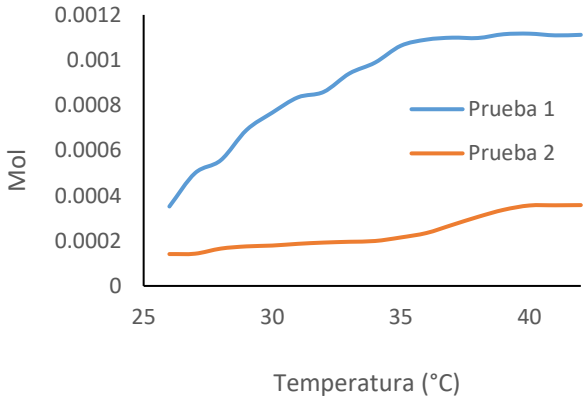

Figura 3.8. Representación gráfica de número de moles vs aumento de temperatura en las dos pruebas

3.3. Concentraciones de gases obtenidos y cálculo de factores de dilución

El análisis de cromatografía se realizó en el laboratorio de Tecnologías Sustentables de la UAM Azcapotzalco. Las mediciones se realizaron con el cromatógrafo Agilent 7890B, la inyección de los gases de fue con una jeringa de 5 mL y con filtro de 340 nm, para evitar la introducción de humedad (Figura 3.9).

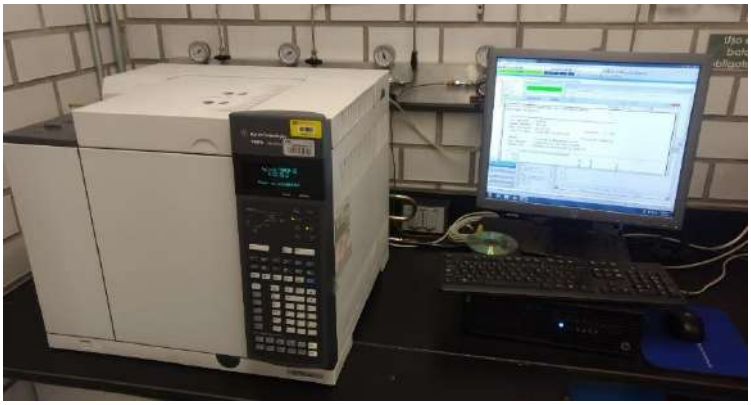

Figura 3.9. Cromatógrafo de gases Agilent 7890B

La temperatura ambiental del laboratorio tecnologías sustentables de la UAM fue de 14 °C y el volumen de las muestras fue de 5 mL, haciendo la corrección del volumen de las muestras a 25 °C, utilizando la ley de Charles y Gay Lussac, el volumen fue de 5.19 mL cada una. Para el metano las concentraciones mínimas de explosión son del 5 % y la máxima permisible es de 15 %, en los tres reactores la concentración se consideró como explosiva.

Los resultados de concentraciones de gases del primer muestreo se muestran en la tabla 3.6, también se presentan los resultados de la medición de volumen de biogás por desplazamiento. Para realizar el cálculo del volumen total obtenido en condiciones normales de presión y temperatura fue necesario aplicar la ley de los gases de Charles y Gay Lussac, para compensar los volúmenes a la temperatura de 25 °C:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

Dónde: V1 = Volumen muestra

T_1 = Temperatura muestra en grados Kelvin

V_2 = Volumen a 25 °C

T_2= 25 °C en grados Kelvin 298.15 K

Despejando volumen a 25 °C la ecuación queda:

$$V_2 = \frac{V_1 * T_2}{T_1}$$

Las concentraciones de los gases de los tres experimentos se diluyeron con N_2 en las cámaras de gases, tanto en los reactores como en el separador de gases. Se determinaron las relaciones de las soluciones del volumen de aire en cada reactor entre el volumen de la muestra. La división entre estos dos volúmenes da la relación de la mezcla, que es el factor para determinar la concentración de gas real del volumen de gas desplazado en los tres experimentos, por cada reactor y extracción se obtuvo su factor de ajuste al valor real de concentración y del cual se determinaron los volúmenes de gases generados (Tabla 3.7).

$$\text{Relación de dilución} = \frac{\text{Volumen dilución}}{\text{Volumen desplazado}}$$

Para realizar los cálculos se consideró la temperatura ambiente a la cual se realizó la medición por cromatografía, en este caso fue de 14 °C. Teniendo este dato se aplicó la ecuación al volumen desplazado que se obtuvo en la medición del volumen de la probeta, el cuál fue medido indirectamente por el líquido desplazado. El volumen de N_2 inyectado a los reactores y matraces es el volumen vacío o “head space” que se obtuvo por diferencia del volumen total del recipiente menos el volumen ocupado por la muestra de sedimentos. Por ejemplo, se calcula el gas N_2

en y la relación de dilución del reactor 1 del primer muestreo, teniendo los siguientes datos:

Diámetro interno del reactor = 2 ½ pulgadas = 6.35 cm

Altura del reactor = 27 cm

Altura de la muestra del sedimento en el reactor = 24.8 cm

De la ecuación del volumen de un cilindro: $V = \frac{\pi D^2}{4} L$

Volumen total del reactor = 855.070 cm^3

Volumen que ocupa el sedimento en el reactor:

$$\mathrm{V} = \frac{\pi(6.35\ \mathrm{cm})^2}{4}(24.8\ \mathrm{cm}) = 785.398\ \mathrm{cm}^3$$

El volumen vacío del reactor es:

$$\mathrm{V_{vacio}} = 855.070\ \mathrm{cm}^3 - 785.398\ \mathrm{cm}^3 = 69.6716\ \mathrm{cm}^3$$

Este último valor corresponde al volumen de N_2 que es inyectado al reactor y se almacena en el interior de éste. Posteriormente se aplica la Ley de Charles y Gay Lussac:

$$\mathrm{V_2} = \frac{\mathrm{V_1 T_2}}{\mathrm{T_1}} = \frac{(69.671\ \mathrm{mL})\ (298.15\ \mathrm{K})}{287.15\ \mathrm{K}} = 72.34\ \mathrm{mL}$$

El biogás generado en el reactor desplazó una cantidad de 1024 mL de la bureta, aplicando nuevamente la ecuación de Charles y Gay Lussac el valor es de 1063.227 mL. Para obtener el volumen total de dilución que es el volumen total que diluye a los gases se tomó en cuenta el volumen que quedó dentro de los reactores (volumen inyectado de N_2), ya que es una mezcla del biogás producido y el N_2 inyectado y el volumen desplazado en la bureta que sigue siendo una mezcla de biogás y N_2. Por esta razón el volumen de dilución es:

$$\text{Volumen}_{\text{dilución}} = \text{Volumen inyectado a } 25°\text{C} + \text{Volumen desplazado a } 25°\text{C}$$

$$\text{Volumen}_{\text{dilución}} = 72.34\ \text{mL} + 1063.227\ \text{mL} = 1135.567\ \text{mL}$$

Por último, la relación de dilución es:

$$\text{Relación de dilución} = \frac{1135.567\ \text{mL}}{1063.227\ \text{mL}} = 1.068$$

Los valores obtenidos para cada muestreo y experimentos de relaciones de dilución se presentan en la tabla 3.6, se obtuvieron diferentes cantidades de CH_4 y CO_2, esto se debió a las condiciones variables del río Lerma, también a que las pruebas del primer experimento se fermentaron por un periodo de 15 días, mientras que las del segundo muestreo solo estuvieron una semana, también se le puede atribuir al contenido de materia orgánica más alto en el punto 1. En cuanto a las pruebas de extracción de gases se observó muy poca producción de CH_4 y CO_2, esto dependerá de igual manera de las condiciones del río Lerma y de los sedimentos presentes al momento de tomar las muestras.

Tabla 3.6. Relaciones de dilución de las pruebas realizadas

Muestreo	Muestra	Volumen desplazado (mL)	Volumen desplazado a 25°C (mL)	Volumen de N_2 inyectado (mL)	Volumen de N_2 inyectado 25°C (mL)	Volumen de dilución (mL)	Relación de dilución
1	R1	1024.000	1063.227	69.672	72.341	1135.567	1.068
	R2	952.000	988.469	69.672	72.341	1060.809	1.073
	Prueba 1	393.000	408.055	393.000	408.055	408.055	1.000
	Prueba 2	393.000	408.055	393.000	408.055	408.055	1.000
2	R1	399.000	414.285	69.672	72.341	486.625	1.175
	R2	148.000	153.670	69.672	72.341	226.010	1.471
	Prueba 1	393.000	408.055	393.000	408.055	408.055	1.000
	Prueba 2	393.000	408.055	393.000	408.055	408.055	1.000

En la tabla 3.7 se presentan las concentraciones obtenidas por cromatografía y las obtenidas al aplicar el factor de dilución, así como los volúmenes totales generados de biogás, de CH_4 y CO_2.

Tabla 3.7 Concentraciones de CO_2 y CH_4 y volúmenes de cada gas

Muestreo	Muestra	Concentraciones del cromatógrafo (% v/v)		Concentraciones reales (%v/v)		Volumen de gases generados y disueltos (mL)	
		CH_4	CO_2	CH_4 % v/v	CO_2 % v/v	CH_4	CO_2
1	R1	10.920	4.255	11.662	4.544	123.999	11.356
	R2	10.008	4.115	10.741	4.416	106.169	10.608
	Prueba 1	0.217	0.110	0.217	0.110	0.885	4.081
	Prueba 2	0.128	0.134	0.128	0.134	0.522	4.081
2	R1	6.425	2.211	7.546	2.598	31.264	4.866
	R2	7.335	2.691	10.788	3.958	16.578	2.260
	Prueba 1	0.158	0.668	0.158	0.668	0.645	4.081
	Prueba 2	0.143	0.626	0.143	0.626	0.584	4.081

Los resultados de las concentraciones de CH_4 del muestreo 1 son mayores en comparación con el muestreo 2. Esto se debe a las características propias del rio Lerma durante el muestreo, siendo en época de estiaje el muestreo 1 y en época de lluvias el muestreo 2 por lo que se obtuvo una mayor cantidad de CH_4 en el primer muestreo.

3.4. Medición de biogás extraído durante pruebas rápidas de calentamiento y comparación de concentraciones obtenidas

Se realizaron dos muestreos de sedimentos con el propósito de comparar los resultados obtenidos de muestras donde se había dragado el río con los resultados en un punto del río sin dragar. Las coordenadas del punto de muestreo son: 19°13'41.0"N, 99°30'58.8"W.

Las pruebas se realizaron por duplicado, consistieron en dos etapas y se utilizaron 800 g de sedimento dragado (hasta la línea de 1 L de capacidad del matraz y 80 mL

de head space). La primera consistió en el sistema de sílica y una solución acuosa de NaOH al 3 % para mitigar el efecto de la humedad presente en el sedimento y reducir el CO_2 en el biogás para aumentar la concentración de CH_4 en la muestra de biogás final. La segunda se realizó sin modificación alguna para comparar los resultados entre estas dos pruebas y conocer el efecto que tienen los procesos separación de sílica y de NaOH en la extracción de biogás en el sistema utilizado.

Las pruebas se realizaron mediante calentamiento en parrilla eléctrica Thermo Scientific modelo HP88857100 y un sistema eléctrico de agitación el cual consiste en un mini motor de corriente continua de 5 volts con una fuente reguladora de 3 a 12 volts, con una duración de 7 horas para cada réplica del experimento. El desarrollo experimental se muestra en la Figura 3.10.

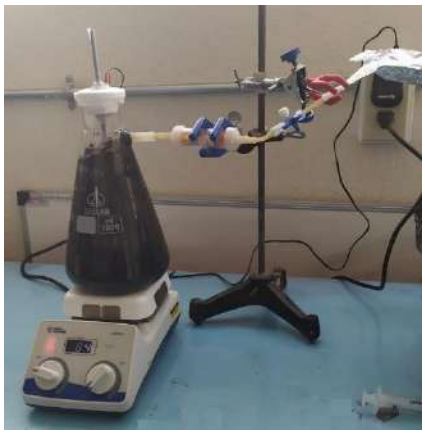

Figura 3.10. Sistema de extracción de biogás con agitación

En la tabla 3.8 se muestran los resultados promedio de las concentraciones y volúmenes de gases obtenidos durante las dos etapas del experimento. En los resultados de la primera etapa se observó una disminución en cuanto a la concentración de CO_2 y un aumento de CH_4 en comparación con los resultados de la etapa 2. Esto se debió al uso del NaOH el cual convirtió el CO_2 presente en el biogás en $NaCO_3$. Las reacciones químicas que se llevaron a cabo en este proceso fueron (Torres y Pérez, 2010):

$$H_2O + CO_2 \rightarrow H_2CO_3$$

$$H_2CO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + 2H_2O$$

$$CO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

La concentración final de CH_4 fue muy pequeña debido a que en el proceso de degradación de la materia orgánica en el sedimento ocurrieron procesos aerobios los cuales favorecieron una mayor concentración de CO_2. El propósito de estos experimentos fue extraer el biogás generado en las condiciones ambientales del río Lerma por lo que naturalmente este proceso es aerobio en la superficie del río y anaerobio a mayor profundidad. De la tabla se observa que la disminución total de CO_2 es de 6.172 % mientras que solo se logró purificar un 0.455 % de CH_4, así como la eficiencia del uso del sistema de separación de CO_2. Estos resultados fueron pequeños, pero en cantidades mayores de biogás puede ser significativo, como se muestra en la sección 3.5.

Tabla 3.8. Concentraciones y volúmenes promedio de CH_4 y CO_2

M	Etapa	Volumen desplazado a 25°C (mL)	Concentraciones del cromatógrafo (% v/v)		Relación de dilución	Concentraciones Reales (% v/v)		Volúmenes de gases generados (mL)		Remoción CO_2 (%)	Eficiencia (%)
			CO_2	CH_4		CO_2	CH_4	CO_2	CH_4		
1	1	64.894	10.686	1.1599	2.280	24.366	2.645	15.812	1.716	6.771	21.745
	2	70.605	14.306	1.0065	2.176	31.137	2.190	21.984	1.547		
2	1	72.554	11.728	2.224	2.334	27.373	5.190	19.860	3.765	9.192	25.076
	2	73.124	15.754	2.092	2.321	36.565	4.855	26.737	3.550		

M= muestreo

Al comprar los resultados obtenidos en estas pruebas con los resultados de muestreos anteriores de la tabla 3.9 (prueba 1 y 2) se observa que los experimentos de extracción rápida de biogás se obtuvieron mayores concentraciones de gases en sitios que no fueron dragados, por lo que para futuras pruebas se recomienda la utilización de una muestra al momento de iniciar el dragado.

La tabla 3.8 también muestran los resultados de un segundo experimento en las mismas condiciones, una etapa con sistemas de separación y otra etapa sin modificaciones. Las concentraciones de CH_4 y CO_2 se atribuyeron a un mayor

contenido de materia orgánica (Tabla 3.9), además que cuando se muestreó la columna de agua del río Lerma fue mayor que la del muestreo anterior. Se pudo observar una remoción mayor de CO_2 en comparación con los resultados del primer experimento, además de una eficiencia del 25 % en la remoción de este gas. A pesar de solo contar con datos de dos muestreos se observa que la eficiencia y remoción del proceso es mayor si se trabaja con una mayor cantidad de sedimento.

Tabla 3.9. Caracterización de sedimentos del Río Lerma

Muestreo	pH	CE (µS/cm)	HUMEDAD (%)	MO (%)	SVT (g/Kg)	ST (g/Kg)	DQO (mg/Kg)	Nitrógeno Total (%)	Lignina (%)	C/N
1	7.11	902	71.4	5.4	18.72	156.55	124	0.18	52.1	11.1
2	7.15	1120	78.24	14.91	21.12	600.15	162	0.35	80.1	29.4

3.5. Modelado y simulación del sistema de extracción de biogás por calentamiento

Para realizar el modelado del tanque o sistema de extracción de biogás por calentamiento se tomaron ciertas consideraciones de diseño y experimentales de acuerdo a los resultados obtenidos de concentraciones de CH_4. En la primera se consideró que el biogás, según la Red Mexicana de bioingeniería (2016) (Tabla 2.1) puede tener una concentración de CH_4 que oscila entre 45 % a 75%; tomando como referencia los resultados de $\%CH_4$, Tabla 3.8, obtenidos se procedió a realizar el escalamiento del volumen del tanque de extracción.

Cálculo de la concentración promedio de CH_4 obtenida durante los experimentos (Tabla 3.8):

$$\% \, \mathrm{CH_4} = \frac{1.716 + 1.547 + 3.765 + 3.550}{4} = 2.6445$$

El volumen utilizado en cada reactor en los experimentos de la sección 3.6 fue de 1 L que corresponde aproximadamente a 800 gr. de sedimento, aplicando cálculos de

proporcionalidad directa el volumen de sedimento a utilizar para alcanzar aproximadamente un 50% es:

$$\mathrm{V_{lodo}} = 50\%\ \mathrm{vol.}\left(\frac{1\ \mathrm{litro\ de\ lodo}}{2.6445\ \%\ \mathrm{vol.}}\right) = 18.9071\ \mathrm{L}$$

De acuerdo con Torres y Pérez (2010) se recomienda que el reactor o tanque a utilizar no sobre pase el 90 % de su capacidad, por lo que el volumen total del reactor (V_T) es:

$$\mathrm{V_T} = 100\ \%\mathrm{vol.}\left(\frac{18.9071\ \mathrm{L}}{90\ \%\ \mathrm{vol.}}\right) = 21\ \mathrm{L}$$

El modelado del tanque de calentamiento se presenta en la Figura 3.11.

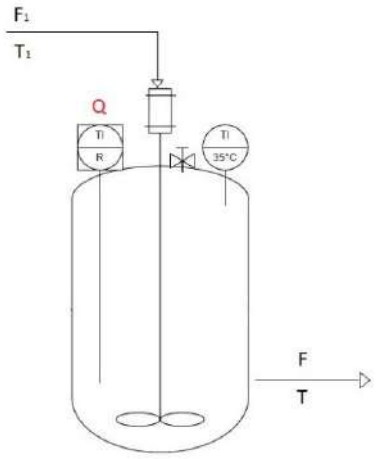

Figura 3.11. Representación gráfica del tanque de calentamiento para la extracción de biogás generado.

Donde:

F_1: es la corriente de entrada (m^3/h)

T_1: Temperatura de entrada (°C)

F: corriente de salida (m^3/h)

T_1: Temperatura de salida (°C)

Q: Flujo de calor alimentado al tanque

El volumen útil del tanque fue de 18.9071 L y la temperatura de operación se estableció en 35 °C, los cuales se mantuvieron constantes durante la operación de extracción dentro del tanque. El tiempo de operación fue el mismo que se empleó en los experimentos anteriores que fue de 7 horas y se tomaron las siguientes consideraciones para el modelado del tanque:

- La densidad y el Cp de la mezcla del sedimento se mantienen constantes.
- Volumen del tanque permanece constante.
- No hay reacciones químicas durante el proceso, solo la separación del biogás presente en el sedimento por acción de la agitación y el calentamiento.
- No hay crecimiento de microorganismos, por lo que se considera un tanque de mezcla completa y no como un bioreactor.
- No hay cambios de fases (evaporación, condensación).

Con las consideraciones anteriores se realizó el balance de materia y energía del tanque de calentamiento.

Balance de materia y energía

De la ecuación 3.1 del balance general de materia se tiene:

$$A = E - S + G - C \qquad \text{(Ecuación 3.1)}$$

Donde:
A: Acumulación de materia
E: Salida de materia
G: Generación de materia (con reacción química)
C: Consumo (reacción química)

No existió acumulación dentro del sistema debido a que el volumen del sistema fue constante y como no existieron reacciones químicas, tampoco se consideraron los

términos de generación y consumo de la ecuación anterior, por lo que el balance de materia es:

$$\text{A} = \text{E} - \text{S} + \text{G} - \text{C}$$

$$\frac{\text{dV}}{\text{dt}} = 0 \text{ (cambio de volumen con respecto al tiempo)}$$

$$\text{E} = \text{S}$$

Por lo tanto, se obtiene la ecuación 3.2

$$F_1 = F \qquad \text{(Ecuación 3.2)}$$

Como no ocurrieron reacciones químicas tampoco se consideraron los términos de generación y consumo en el balance de energía.

$$A = E - S$$

Por lo tanto, la ecuación 3.3 describe la acumulación de energía:

$$\frac{dE}{dt} = E_1 - E \qquad \text{(Ecuación 3.3)}$$

De acuerdo con la ecuación 3.4 la energía puede calcularse como:

$$E = mH \qquad \text{(Ecuación 3.4)}$$

La entalpía de un sistema puede expresarse como se indica en la ecuación 3.5:

$$H = \int_{TR}^{T} Cp\ dT \qquad \text{(Ecuación 3.5)}$$

Donde:

E_1: energía entrada

E: energía de salida

H: entalpía

m: masa

Cp: capacidad calorífica a presión constante

T_R: temperatura de referencia

Resolviendo la integral de la ecuación 3.5 se obtiene la ecuación 3.6:

$$H = Cp\ (T - T_R) \qquad \text{(Ecuación 3.6)}$$

Sustituyendo el valor de H en la ecuación 4 y suponiendo que la temperatura de referencia (T_R) es igual a cero, se obtiene la ecuación 3.7:

$$E = mCpT \qquad \text{(Ecuación 3.7)}$$

De acuerdo con la ecuación 3.8 la masa puede ser calculada a partir del cálculo de la densidad de la materia.

$$\rho = \frac{m}{v} \qquad \text{(Ecuación 3.8)}$$

La ecuación 3.9 se obtiene despejando la masa de la ecuación anterior:

$$m = \rho v \qquad \text{(Ecuación 3.9)}$$

Sustituyendo el valor de m de la ecuación anterior en la ecuación 3.7 se obtiene la ecuación 3.10:

$$E = \rho vCpT \qquad \text{(Ecuación 3.10)}$$

Sustituyendo el valor de E en la ecuación 3.3 y cambiando la variable V por F ya que se trabaja con flujo volumétrico en la entrada y salida, considerando el flujo de calor que recibe el tanque por medio de la resistencia:

$$\frac{d\rho vCp(T)}{dt} = \rho F_1 Cp T_1 + Q - \rho FCpT \qquad \text{(Ecuación 3.11)}$$

La ecuación 3.12 se encuentra considerando que la densidad, el flujo de entrada y el Cp son constantes y factorizando términos comunes, se tiene:

$$\rho vCp\frac{dT}{dt} = \rho FCp(T_1 - T) + Q \qquad \text{(Ecuación 3.12)}$$

Despejando las constantes que están a un lado de la derivada de la temperatura con respecto al tiempo se obtiene la ecuación 3.13:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\rho FCp}{\rho VCp}(T_1 - T) + \frac{Q}{\rho VCp} \qquad \text{(Ecuación 3.13)}$$

Finalmente se obtiene la ecuación diferencial 3.14 del modelo de calentamiento:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{F}{V}(T_1 - T) + \frac{Q}{\rho VCp} \qquad \text{(Ecuación 3.14)}$$

Para calcular el valor del calor que recibe el tanque por medio de la resistencia (Q) se iguala a cero la ecuación 3.14 para obtener la ecuación 3.15.

$$0 = \frac{F}{V}(T_1 - T) + \frac{Q}{\rho VCp} \qquad \text{(Ecuación 3.15)}$$

La ecuación 3.16 se obtiene al despejar Q de la ecuación anterior:

$$Q = -F(T_1 - T)\rho Cp \qquad \text{(Ecuación 3.16)}$$

Considerando el flujo volumétrico que se alimenta al tanque de 1 L/h, la densidad de 1 kg/L, el Cp de 1 Kcal/K °C, se tiene el valor de Q al sustituir los valores la ecuación 16.

$$Q = -\left(\frac{1\ L}{h}\right)(20\ °C - 35\ °C)\frac{1\ Kg}{L}\frac{1Kcal}{K\ °C} = 15\ Kcal/h$$

El resultado anterior del calor indica que, para que el proceso sea estable, requiere de un flujo de calor de 15 Kcal/h en las condiciones descritas. Para comprobar estos resultados se realizó la simulación del proceso con MATLAB 2020a. La ecuación diferencial (ecuación 3.14) se resuelve por medio del método de Euler empleando los siguientes datos:

- Tiempo de operación: 420 min (0 < t < 420 min)
- T_1 = 20°C, T= 35°C, Q = 15 Kcal/h
- F = 1 L/h, V_{lodo} = 18.9071 L, ρ = 1 Kg/L, Cp= 1 Kcal/Kg °C
- dt = 0.001 (Tamaño de paso de integración)

Con esta información se obtuvieron los datos de la tabla 3.10 que muestra los resultados de la integración de la ecuación diferencial, que es el comportamiento de la temperatura con respecto al tiempo. La Figura 3.12 muestra la estabilidad del proceso durante 420 min, es una línea recta la cual indica que la temperatura se mantuvo constante durante los 420 min, esto se logra si el proceso se mantiene a temperatura constante, volumen constante y recibe 15 Kcal/h durante todo el proceso.

Tabla 3.10. Cambio de la temperatura con respecto al tiempo

Tiempo (t) min	Temperatura °C
0	35
60	35
120	35
180	35
240	35
300	35
360	35
420	35

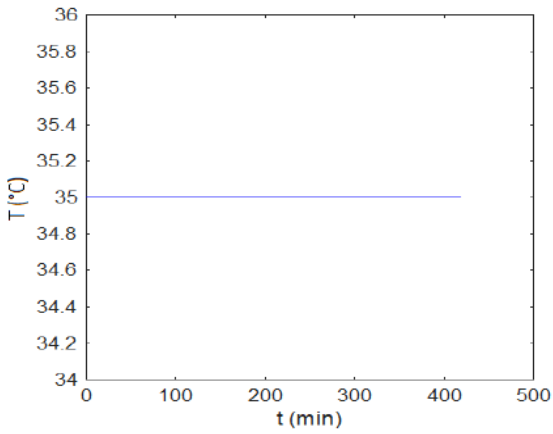

Figura 3.12. Estabilidad del proceso

Por otro lado, si la temperatura cambia durante el proceso, afectaría al flujo de calor que recibe el tanque durante el experimento. Con estas condiciones, con una temperatura inicial de 20 °C, una temperatura de operación entre 30 °C y 35 °C durante 420 min y un flujo de calor de 10 Kcal/h debido a la perdida por transferencia de calor con el entorno, se obtiene una gráfica con descenso en la temperatura, como se muestra en la Figura 3.13 y sus valores se muestran en la tabla 3.11.

Tabla 3.11. Disminución de la temperatura con respecto al tiempo

Tiempo (t) min	Temperatura °C
0	35
60	30.2489
120	30.0124
180	30.0006
240	30
300	30
360	30
420	30

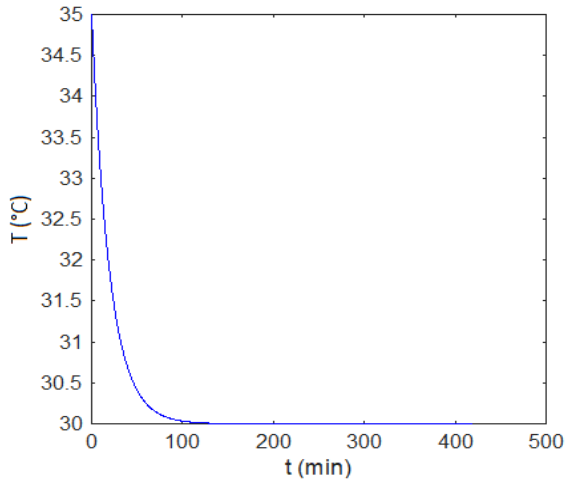

Figura 3.13. Representación gráfica de la disminución de temperatura del proceso

En la tabla 3.11 se observa que la temperatura comienza a ser constante a los 180 minutos de operación y esto se representa de manera gráfica en la Figura 3.13 donde se muestra una curva de enfriamiento durante el proceso. Las fluctuaciones de temperatura pueden generar este tipo de comportamiento que solo representan una inestabilidad en el proceso de agitación, fallas en el control de temperatura o que el sistema no se encuentra aislado y existen perdidas de calor significativas.

3.6. Implementación y uso del tanque de agitación para pruebas con estiércol y residuos orgánicos

Después de concluir los experimentos con sedimentos, se decidió trabajar directamente con el tanque de agitación, funcionando este como reactor anaerobio para obtener una mayor producción de metano. Las pruebas se realizaron con

residuos orgánicos domésticos (carne, grasa, pan y restos de verdura) y estiércol vacuno. Para el estudio de la producción de biogás a partir de estos materiales se construyó el tanque de agitación anaerobio de acero inoxidable de la sección 3.8 (Figura 3.14). El tanque de agitación se utilizó como reactor anaerobio para la producción de biogás, para la detección de fugas en este equipo y para la posterior purificación del CH_4 obtenido. Este sistema se integra con los siguientes accesorios:

a) Motor eléctrico marca WEG de110 V, ¼ Hp, 1700 rpm
b) Válvula de purga y toma de muestra de sedimento de ½ pulgada
c) Válvula y reducción de ¼ de pulgada para toma de muestra y salida de biogás
d) Resistencia de calentamiento 120 V, 60 Hz, 1000W
e) Termostato digital programable para control de temperatura marca Bayite 1100 W, 110 V. Rango de temperatura: -58 ~ 110 °C
f) Aspa de agitación
g) Empaques de neopreno internos para evitar fugas

Figura 3.14. Sistema de agitación con control de temperatura

Para producir biogás a partir de los materiales, se utilizó una proporción de 50 % estiércol vacuno y 50 % residuos orgánicos caseros. Al tanque anaerobio se adicionaron 12.8 Kg de mezcla de estiércol y residuos, además de 3.2 L de agua desionizada con solución de nutrientes (descrita en la tabla 2.3) con el propósito de

acondicionar la mezcla sólida para ser agitada dentro del tanque, obteniendo una composición final de 80 % sólidos y 20 % agua.

3.7. Medición de biogás acumulado y concentraciones de gases

La duración de la producción de biogás fue de 43 días con una temperatura de operación constante de 35 °C, en la cual se monitoreo de forma diaria la producción de volumen de biogás y las concentraciones de CH_4 y CO_2. La medición del volumen generado se realizó con ayuda de una bureta graduada de 50 mL y desplazamiento de líquido, como se describió en la sección 3.3 (Figura 3.9). Los resultados del volumen de biogás acumulado se presentan en la Figura 3.15, donde se observa una mayor producción del biogás a partir de día 35 y teniendo un valor máximo de volumen en el día 43 con un valor de 4.59 L. Esto quiere decir que la producción de biogás pudo continuar aun después de los 43 días y de acuerdo con la gráfica en los primeros 25 días la curva presentó un escalonamiento que se debió al periodo de aclimatación o fase de adaptación de los microorganismos anaerobios en la mezcla de residuos.

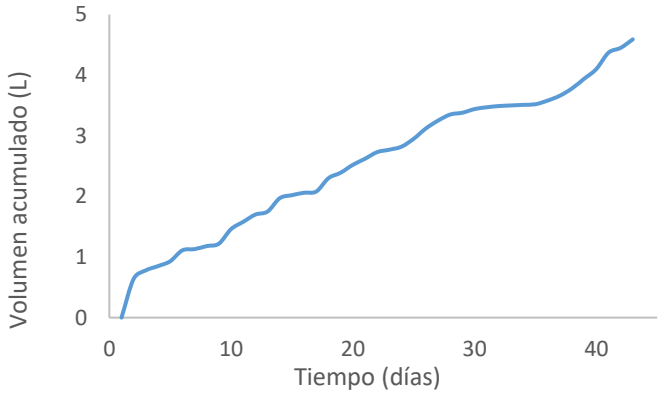

Figura 3.15. Volumen acumulado de biogás durante 43 días.

Tanto el porcentaje de CH_4 como el de CO_2 se determinaron por medio de un analizador de gases con detector infrarrojo. El analizador de biogás Crowcon®, modelo Triple Plus IR, que se observa en la Figura 3.16, fue utilizado para medir el CH_4. Este dispositivo presenta un rango de medición de CH_4 de 0-100 % (v/v), y

también permitió determinar la cantidad de CO_2, ya que lo detecta en un rango entre 0-100 %. La medición de estos dos parámetros se realizó de manera consecutiva. En primer lugar, se midió el volumen de biogás acumulado, enseguida teniendo una muestra de 50 mL de biogás en la bureta fue que se utilizó el medidor portátil para conocer la composición de los gases.

Figura 3.16. Analizador Triple Plus IR utilizado para determinar el porcentaje de metano del biogás.

Durante el periodo de digestión, por seguridad, se monitorearon de manera continua los valores del límite inferior de explosividad (LEL) y el límite superior de explosividad (UEL) con ayuda del equipo Crowcon® Triple Plus IR que tiene la función de alarma si el valor de LEL de la mezcla gaseosa se encuentra al 100 % del valor de LEL, que en este caso corresponde al 5% en volumen de CH_4. El valor de LEL es la concentración mínima de gases, vapores o nieblas inflamables en aire por debajo de la cual la mezcla no es explosiva, mientras que el UEL es el valor por el cual la mezcla de gases en aire no es explosiva. La Figura 3.17 muestra los valores de explosividad de una mezcla gaseosa acompañada con CH_4.

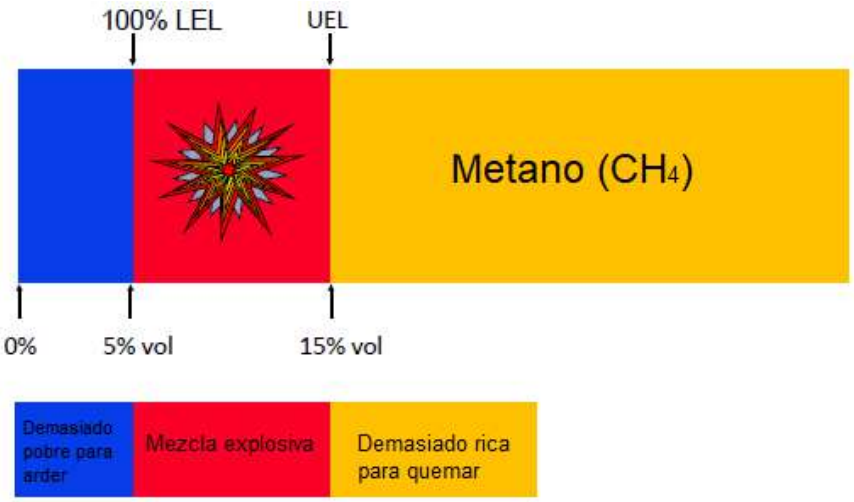

Figura 3.17. Valores de LEL y UEL para una mezcla gaseosa que contiene CH_4

Las mediciones de LEL se realizaron hasta una distancia alejada y alrededor del reactor de 2 metros, en las cuales el equipo no activó la alarma, con lo que se pudo verificar que no existieron fugas de biogás en el reactor.

Los resultados de las mediciones de concentraciones de CH_4 y CO_2 se presentan de manera gráfica en la Figura 3.18 y en la tabla 3.12 los valores de concentración de CH_4 durante los 43 días de operación.

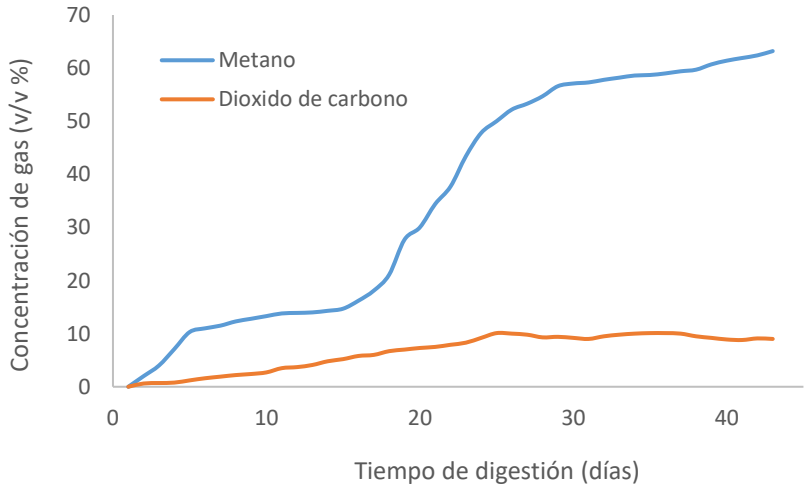

Figura 3.18. Producción de CH_4 y CO_2 en función del tiempo de digestión

La curva de la Figura 3.18 muestra una inclinación máxima a partir del día 15 hasta el día 29 que indica la disminución de la pendiente de esta misma curva. Esto puede deberse a las fases de crecimiento de los microorganismos donde se tiene una fase de adaptación y una fase de crecimiento exponencial. La producción máxima de metano se observa en el día 43 con un valor de 63.2 %. En relación con el CO_2, la curva no presenta producción de este gas de manera significativa en comparación con el CH_4, pero si una disminución de la producción de este gas en el momento en el que la generación de CH_4 es mayor que comprende el rango del día 15 al día 29.

Tabla 3.12. Concentraciones de CH_4 durante el periodo de digestión sin purificar

Día	CH_4 %vol.	Día	CH_4 %vol.	Día	CH_4 %vol.	Día	CH_4 %vol.
1	0	12	13.9	23	43.4	34	58.6
2	1.8	13	14	24	47.8	35	58.7
3	3.7	14	14.3	25	50	36	59
4	7.1	15	14.7	26	52.2	37	59.4
5	10.3	16	16.2	27	53.3	38	59.7
6	11	17	18.1	28	54.7	39	60.7
7	11.5	18	21.1	29	56.6	40	61.4
8	12.3	19	27.7	30	57.1	41	61.9
9	12.8	20	30	31	57.3	42	62.4
10	13.3	21	34.4	32	57.8	43	63.2
11	13.8	22	37.7	33	58.2		

3.8. Sistema de depuración de biogás producido

El sistema de producción de biogás diseñado se conformó de dos procesos; el tanque de agitación que fue usado como reactor anaerobio y el sistema de depuración de biogás. Para llevar a cabo la reacción química con el CO_2 presente en el biogás, se utilizó una columna de vidrio; de 30 cm de alto y 8 cm de diámetro interno. Se llenó hasta un 70 % de su capacidad con anillos Rasching de porcelana, de forma semicircular, con dimensiones de aproximadamente de 2 cm de largo, 2 cm de ancho y 0.5 cm de diámetro. Este sistema se presenta en la Figura 3.19 el cual está compuesto por el tanque agitador (A), columna de reacción (B), recipiente

de recirculación del absorbente (C), una bomba peristáltica para dosificar el NaOH (D) y una bolsa de polietileno metalizada para almacenar el biogás producido (E). El absorbente consistió en una solución acuosa de 2.5 M de NaOH con un pH de 10.54 con indicador rojo de metilo para observar el cambio de pH al saturar la solución con el CO_2 absorbido.

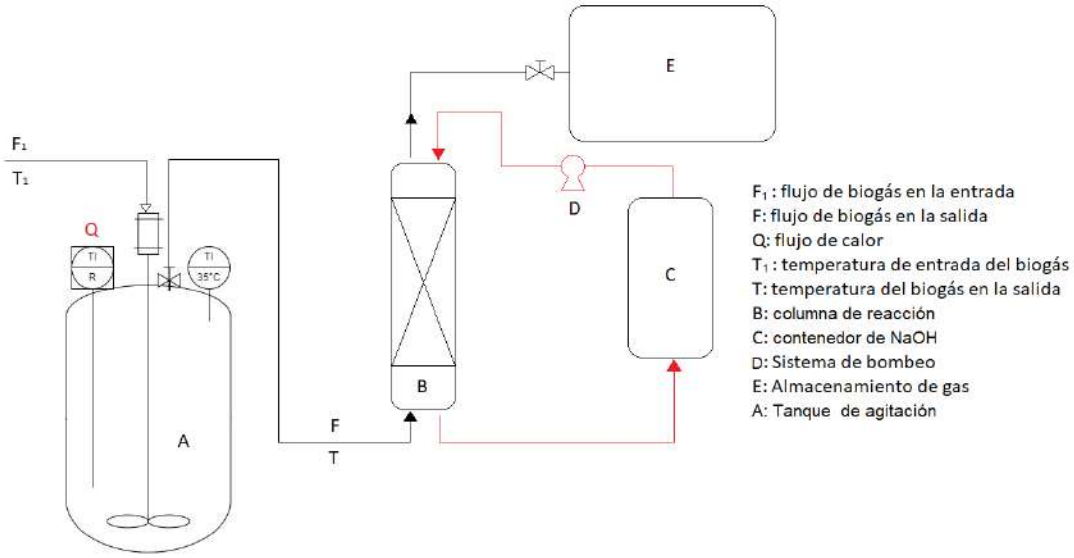

Figura 3.19. Sistema propuesto para la producción y purificación del biogás de un biodigestor a escala

En la Figura 3.19, la columna de reacción química diseñada tiene la característica de ser a contracorriente, por presentar un flujo contrario del biogás y el absorbente. Al igual se diseñó para ser una columna empacada, a la que se le adaptó un contenedor con el absorbente, de forma que también se lograra la recirculación de éste.

Otros aspectos que se deben señalar sobre el funcionamiento de la columna son el flujo de biogás y el flujo del absorbente con el que se trabajó. El flujo de biogás se determinó en base a su producción, la cual se midió en 4.54 mL/h y permitiendo el llenado del biodigestor y se tenga este mismo caudal de biogás. Por otro lado, como se ilustra en la anterior (Figura 3.19), el absorbente se logró transportar a la parte

superior de la columna por medio de una bomba peristáltica la cual se utilizó para regular el flujo del absorbente.

Para conocer el flujo óptimo de absorbente y flujo de biogás a purificar, se realizó una simulación de la torre de reacción con ayuda del software COCO ChemSep con el módulo COFE de licencia libre, el cual contiene una base de datos amplia en las que se encuentran los gases a estudiar con el absorbente seleccionado. La Figura 3.20 muestra el diagrama del proceso simulado con ayuda del software y la tabla 3.13 el resumen del balance de materia y energía.

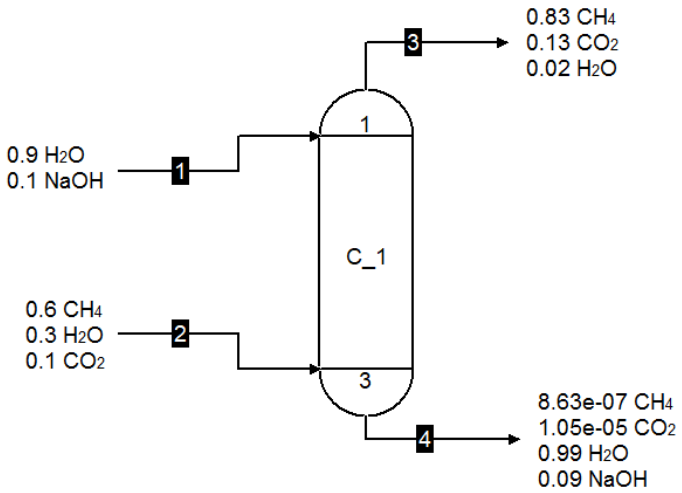

Figura 3.20. Simulación del proceso de reacción química del CO_2 con NaOH 10 % (2.5 M)

La columna por simular fue un absorbedor simple empacado a 1 atm de presión. Se trabajó con esta presión para desarrollar un modelo sencillo y fácil de operar aun sabiendo que la solubilidad de los gases aumenta con la presión de igual manera la elección del NaOH como absorbente fue por su fácil manejo a esa concentración en comparación con otras especies químicas absorbentes.

En los ensayos realizados con el simulador se observó que la cantidad absorbida de CO_2 está en función con el flujo del absorbente. Se encontró que a 8 g/min de NaOH la remoción de CO_2 fue mayor al 80 %, por lo que para manejar cifras exactas de flujos se decidió dejar en 83 % la concentración teórica alcanzada de CH_4. Se

fijó como 30 % de contenido de agua en el biogás de acuerdo a lo establecido con Consuelo *et al.,* 2002.

Tabla 3.13. Resumen de corrientes y balances de materia de la columna de reacción

Parámetro	Corriente				Unidad
	1	2	3	4	
Presión	1	1	1	1	atm
Temperatura	25	35	25.1295	27.8628	°C
Flujo	8	2	1.47953	8.52047	g / min
Frac. Molar H_2O	1	0.3	0.02701	0.99999	
Frac. Molar CO_2	0	0.1	0.13894	1.05698×10^{-05}	
Frac. Molar CH_4	0	0.6	0.83404	8.5738×10^{-07}	

La eficiencia teórica de la torre fue de 90.99 % ya que removió una fracción molar de H_2O de 0.2729 del biogás a las condiciones dadas de operación, lo que permitió incrementar la concentración de CH_4, pero aumentó la del CO_2 en la corriente de salida de gas purificado. De acuerdo con los resultados obtenidos de la simulación se espera una alimentación de biogás de 2 g/min. Para calcular el flujo volumétrico de esta corriente de alimentación se utilizó la ecuación de la densidad. Para la determinación de la densidad de manera experimental se utilizó una bolsa de polietileno metalizada de capacidad máxima de 1 L, la cual se pesó llena y vacía para obtener el peso del gas, por lo que la densidad del biogás es 1.248 g/L. Con este resultado se calculó el flujo de volumen por minuto que se alimenta la torre de reacción, el cual es de 1.6025 L/min. La densidad determinada experimentalmente del NaOH al 10 % fue de 1100 g/L, así el flujo másico fue de 480g/h que corresponde a 436.300 mL/h alimentados a la torre. Debido al bajo flujo de producción de biogás, el tanque anaerobio no puede estar conectado de manera continua a la columna de reacción, esto es porque la presión que se encuentra dentro del tanque no será suficiente para generar un flujo de 1.6025 L/min de biogás ya que solamente se producen 4.54 mL/h por lo que para los experimentos con la torre se decidió utilizar el volumen total generado de biogás para realizar 3 mediciones. El volumen total acumulado fue de 4.59 L por lo que se destinó 1.53 L para las mediciones. Los

resultados de las pruebas realizadas se compararon con los últimos resultados de CH_4 y CO_2 tras los 43 días de digestión. Estos resultados se muestran en la tabla 3.14.

Tabla 3.14. Concentraciones de CH_4 y CO_2 después de la reacción con NaOH

Compuesto	Composición %		Remoción %	Enriquecimiento %	Eficiencia %
	Inicial	Final			
CH_4	63.2	74.4 ± 2	NA	11.2	NA
CO_2	10	8.34 ± 2	1.66	NA	16.6

Los resultados de la tabla 3.14 muestran que no hay una reducción significativa de CO_2, por lo que el incremento de la concentración de agua puede deberse a la condensación del agua contenida en el biogás y el arrastre de este vapor por la solución del absorbente.

3.9. Uso y comparación de dos tanques agitados en la producción de CH_4

Con el fin de obtener más información y resultados de las pruebas anaerobias se construyó un segundo tanque de agitación con las mismas especificaciones mencionadas en el punto 3.6. Las pruebas con los tanques se realizaron de manera simultánea con una duración de 46 días. La temperatura se mantuvo constante a 35 °C, así como la agitación de la mezcla residuos orgánicos. La Figura 3.21 muestra los dos tanques de agitación en funcionamiento.

Figura 3.21. Pruebas anaerobias utilizando dos tanques de agitación

La Figura 3.22 muestra los resultados obtenidos de las concentraciones de CH_4 obtenido durante el periodo de prueba. Las gráficas de ambas replicas son muy parecidas debido a que se trata de la misma mezcla de residuos estiércol utilizados, se observan variaciones pequeñas a la mitad de las pruebas que corresponden a los días 20 a 30.

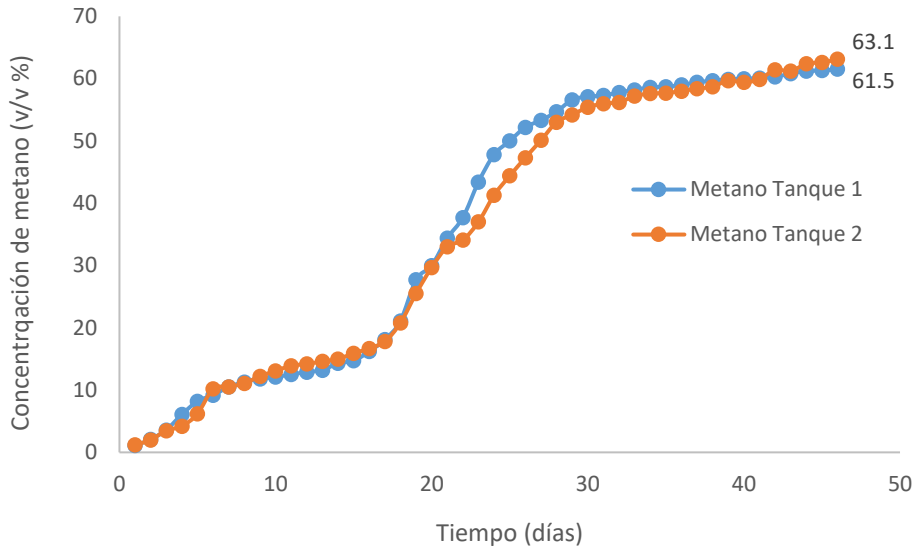

Figura 3.22. Concentraciones de CH_4 obtenidas durante 46 días de prueba

Al finalizar las pruebas anaerobias se obtuvo un volumen total de biogás producido de 5.1 L con una concentración de CH_4 de 61.5 %, mientras que para el tanque 2 el volumen acumulado de biogás fue de 5.08 L con una concentración final de CH_4 de 63.1 %. La diferencia en cuanto a concentración de CH_4 es de 1.6 %, que en términos para esta experimentación esa diferencia es pequeña, por lo que indica que los tanques de agitación trabajaron de manera correcta. En las dos gráficas de las concentraciones de CH_4 se observa la disminución de la pendiente de ambas curvas lo que indica que la producción de biogás para los días 35 a 46 fue mínima, en los cuales sólo se reportó un 0.2 % en promedio de incremento de CH_4. Estos mismos resultados indicaron que la etapa de crecimiento exponencial de los microorganismos anaerobios había terminado, iniciando la etapa de crecimiento estacionario. En la tabla 3.15 se indican las concentraciones de CH_4 reportadas diariamente.

Tabla 3.15. Concentraciones de CH_4 obtenidos durante el periodo de prueba utilizando dos tanques de agitación

Tanque 1							
Día	CH_4 %vol.	Día	CH_4 %vol.	Día	CH_4 %vol.	Día	CH_4 %vol.
1	1.1	13	13.2	25	50	37	59.4
2	2.1	14	14.3	26	52.2	38	59.7
3	3.6	15	14.7	27	53.3	39	59.9
4	6.1	16	16.2	28	54.7	40	60
5	8.2	17	18.1	29	56.6	41	60.1
6	9.2	18	21.1	30	57.1	42	60.3
7	10.5	19	27.7	31	57.3	43	60.8
8	11.3	20	30	32	57.8	44	61.2
9	11.8	21	34.4	33	58.2	45	61.3
10	12.1	22	37.7	34	58.6	46	61.5
11	12.5	23	43.4	35	58.7		
12	12.9	24	47.8	36	59		
Tanque 2							
1	1.2	13	14.6	25	44.4	37	58.4
2	2	14	15	26	47.3	38	58.7
3	3.5	15	15.9	27	50.1	39	59.7
4	4.2	16	16.7	28	53	40	59.4
5	6.2	17	17.8	29	54.2	41	59.9
6	10.2	18	20.8	30	55.4	42	61.4
7	10.5	19	25.5	31	56	43	61.2
8	11.1	20	29.7	32	56.2	44	62.4
9	12.2	21	33	33	57.2	45	62.6
10	13.1	22	34.1	34	57.6	46	63.1
11	13.9	23	37	35	57.7		
12	14.2	24	41.3	36	58		

De la misma manera en la que se desarrolló la primera prueba con el primer tanque de agitación se realizó la operación de depuración del biogás obtenido en los dos tanques de agitación. La producción de biogás para el tanque 1 fue de 4.5 mL/h y para el tanque 2 de 4.52 mL/h las cuales no permiten un desplazamiento del biogás por presión hacia la columna de reacción por lo que se decidió utilizar el volumen total generado de biogás para realizar 3 mediciones, tal como se realizó en el punto 3.8.

Los resultados de las pruebas realizadas se compararon con los últimos resultados de CH_4 y CO_2 tras los 46 días de digestión. Estos resultados se muestran en la tabla 3.16.

Tabla 3.16. Concentraciones de CH_4 y CO_2 después de la reacción con NaOH

Tanque	Compuesto	Composición %		Remoción %	Enriquecimiento %	Eficiencia %
		Inicial	Final			
1	CH_4	63.1	70.0 ± 2	NA	6.9	NA
	CO_2	10	7.47 ± 2	2.53	NA	25.3
2	CH_4	61.5	69.3 ± 2	NA	7.8	NA
	CO_2	9.5	7.11 ± 2	2.39	NA	25.15

Las eficiencias en la remoción o el CO_2 que reaccionó con el NaOH en ambas pruebas fueron cercanas al 25 % lo cual indica que las torres de reacción trabajaron de manera similar. En comparación con los resultados obtenidos en la primera prueba con solo tanque, se observa que bajo estas condiciones de operación y utilizando el equipo señalado en la sección 3.6 se puede obtener una concentración de CH_4 cercana al 60 % el cual puede ser depurado hasta una concentración de alrededor 74 % utilizando el sistema de reacción propuesto. El resultado de concentración final dependerá de cuanta cantidad de NaOH se encuentre disponible para reaccionar con el CO_2, por lo que es importante realizar mediciones de pH a la solución de NaOH para no permitir un cambio de pH básico a pH neutro (Terreros, 2014).

3.10. Pruebas de depuración del biogás

Se realizaron pruebas de depuración del biogás obtenido en las cuales se utilizaron 3 materiales; carbón activado, anillos cerámicos y sílica gel, así como la solución de NaOH al 10 %. Para el desarrollo de estas pruebas se optó por producir biogás tal como se describió en el punto 3.9 utilizando dos tanques de agitación. La Figura 3.23 muestra el arreglo del tanque conectado a la columna de acrílico por la cual pasa el biogás para estar en contacto con los distintos materiales.

Figura 3.23 Sistema de producción y depuración de biogás

Las pruebas tuvieron una duración de 42 días, en las cuales se realizó el monitoreo de las concentraciones de CH_4 y CO_2 contenidas en el tanque de agitación, así como del gas acumulado dentro de la columna de reacción. Los resultados del incremento de la concentración de CH_4 se presentan en la Figura 3.24, donde se puede observar que en ambos tanques se obtuvieron concentraciones similares teniendo una concentración máxima de CH_4 en el tanque 1 de 60.5 % y de 59.8 % en el tanque 2. Esta similitud en los resultados se debe a que se utilizó la misma proporción de residuos orgánicos y excretas en ambos tanques, además de operar a las mismas condiciones de temperatura y agitación.

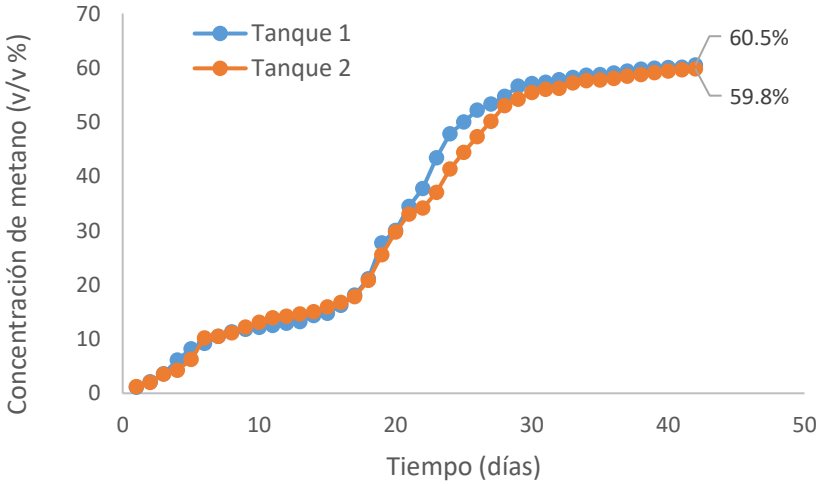

Figura 3.24 Concentraciones de CH_4 obtenidas

El biogás obtenido en el tanque 1 presentó una concentración de CH_4 de 60 % y 12 % de CO_2. La Figura 3.25 muestra los resultados de las pruebas del biogás generado en el tanque 1 con los diferentes tipos de materiales para remover el CO_2 del biogás, así como las concentraciones de CH_4 durante 20 horas de prueba. Los mejores resultados se obtuvieron con el uso de la solución de NaOH con la cual se logró obtener el CH_4 a una concentración del 73.1 % y la concentración de CO_2 pase de 12 % a 7.7 %. Se observaron resultados similares en cuanto al uso del carbón activado, los anillos cerámicos y la sílica. De los tres materiales sólidos empleados, el carbón activado mostró el mayor aumento en la concentración de CH_4 que fue de 65% como concentración final. De acuerdo con Fernández y Montalvo (1998) la eficiencia de estos materiales está en función de la presión del sistema al momento de realizar el contacto sólido-gas, obteniendo mejores resultados a partir de los 13 KPa de presión manométrica. El desarrollo de estas pruebas fue a presión atmosférica por lo que el poco rendimiento de estos materiales se atribuye a la presión de operación.

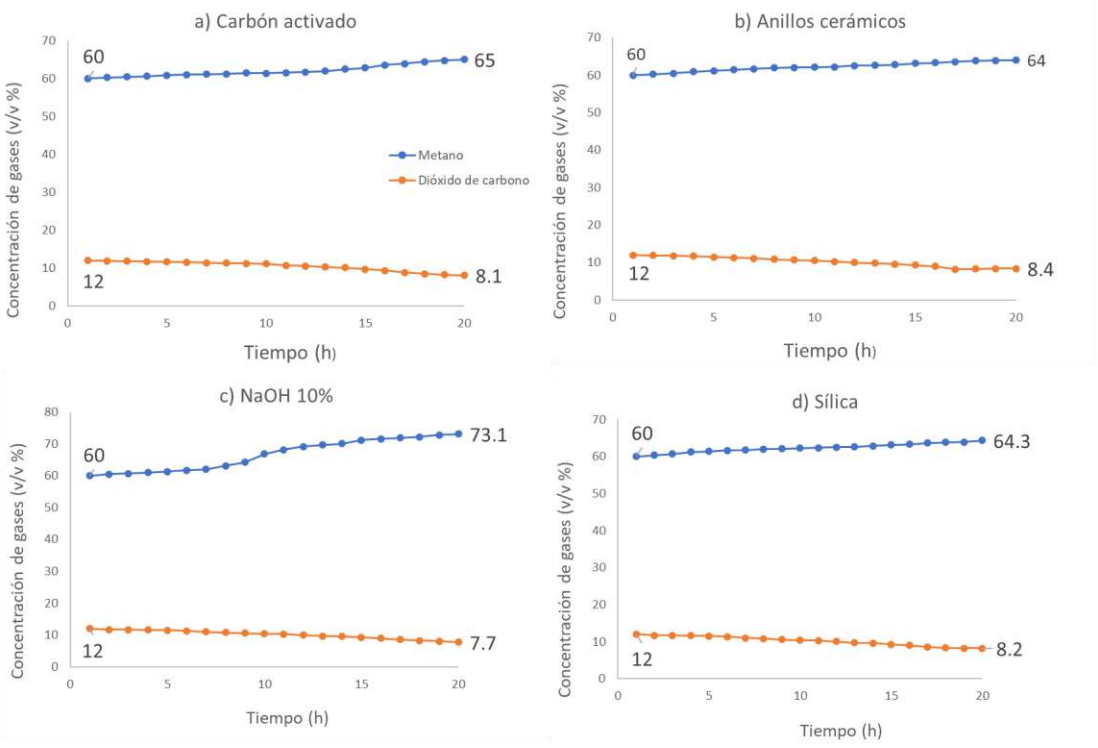

Figura 3.25 Concentraciones de CH_4 y CO_2 del tanque 1 con: a) carbón activado, b) anillos cerámicos, c) NaOH al 10 %, d) Sílica

Se presentan los resultados del segundo lote de pruebas que corresponden al tanque 2, la Figura 3.26, muestra resultados similares a los del tanque 1 debido a que se trabajó bajo las mismas condiciones de operación de CH_4 paso de 61.2 % a 73.5 % y una concentración final de CO_2 del 7.7 %. Los resultados de concentraciones de los gases utilizando los materiales sólidos son similares a los del tanque 1. En este caso el carbón activado y los anillos cerámicos presentaron concentraciones casi iguales, solo con una variación del 0.1 %. Los resultados de la concentración de CH_4 con carbón activado fue de 64.7 % mientras que para los anillos fue de 64.6 %.

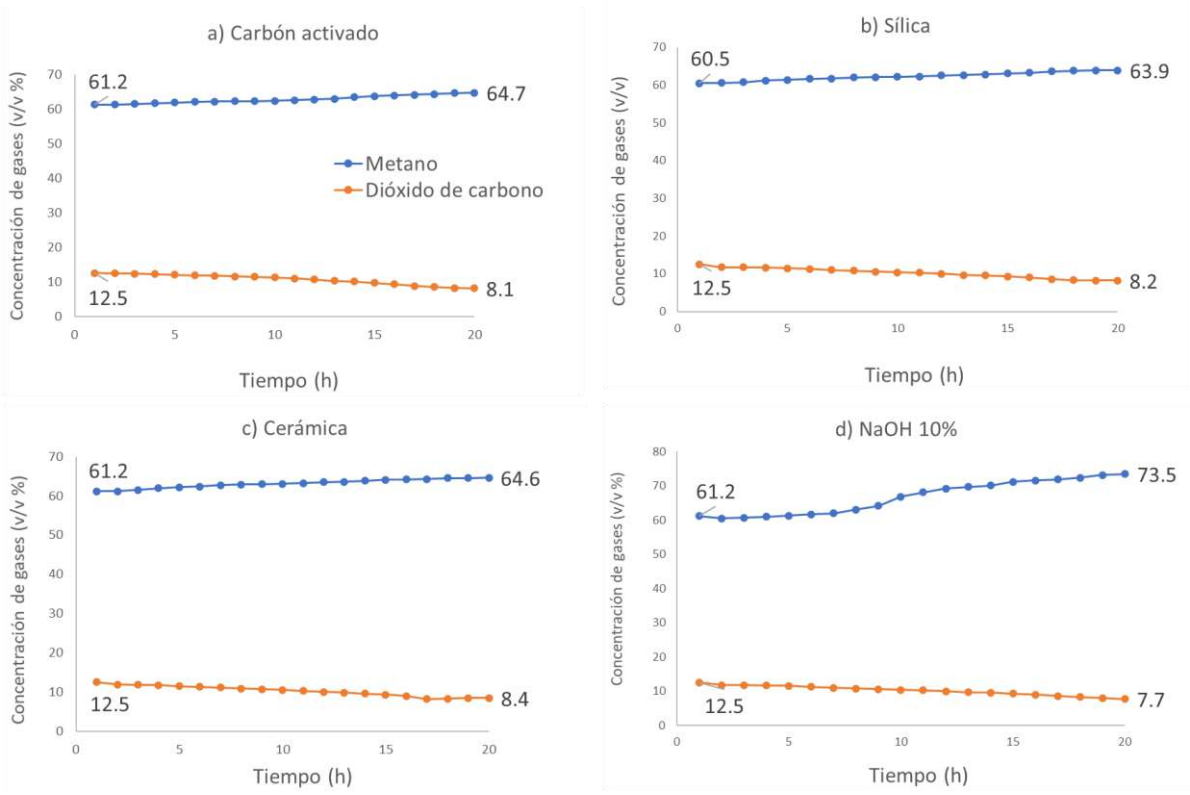

Figura 3.26 Concentraciones de CH_4 y CO_2 del tanque 2 con: a) carbón activado, b) Sílica, Anillos cerámicos, d) NaOH 10 % distintos materiales

Las concentraciones de gases del tanque 2 fueron de 61.2 % de CH_4 y 12.5 % de CO_2. De la misma manera que los resultados anteriores del tanque 1 se obtuvieron

los mejores resultados con el uso de la solución de NaOH con la cual la concentración.

3.11. Mejora del sistema de depuración de biogás

En estas pruebas finales de depuración de biogás se utilizó la solución de NaOH al 10% debido a que se obtuvieron mejores resultados con este material en las pruebas realizadas al comparar los distintos materiales evaluados en la sección 3.10. Pruebas de depuración de biogás. Para tener mejores resultados en la separación del CO_2, se realizaron las pruebas con un lavado del biogás utilizando la solución de NaOH a presión y así mismo presurizando el biogás ya que es una técnica sencilla, económica y eficiente. Como lo muestra la tabla 3.17 la cantidad del dióxido de carbono disuelto en solución acuosa aumenta a altas presiones y bajas temperaturas (Ortiz, 2011). Es de esperar también que, a mayor caudal de agua, mayor sea la cantidad de dióxido de carbono disuelto. De este modo se puede aprovechar la solubilidad del CO_2 para ser separado del biogás.

Tabla 3.17. Solubilidad del CO_2 en fracción molar para diferentes temperaturas y presiones (Carroll *et al.,* 1991)

Temperatura °C	Presión total kPa			
	50	101	200	500
10	0.48	0.96	1.90	4.68
20	0.34	0.70	1.40	3.47
25	0.29	0.61	1.22	3.02
30	0.25	0.53	1.07	2.66

Para la remoción de H_2S, se utilizó óxido de hierro (III) (Fe_2O_3), debido a que reacciona con este gas para formar sulfuro de hierro (III) (Fe_2S_3) insoluble en un proceso que se puede revertir al exponer el precipitado al oxígeno del aire para formar finalmente, azufre elemental de acuerdo con la reacción:

$$Fe_2O_3 + 3H_2S \rightarrow Fe_2S_3 + 3H_2O$$

$$2Fe_2S_3 + 3O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 6S$$

Nuevamente el biogás fue producido bajo las mismas condiciones de operación, teniendo como concentración final de metano en el tanque 1 de 61.0 % y en el tanque 2 de 60.1 %. Los resultados de las mediciones se muestran en la Figura 3.27.

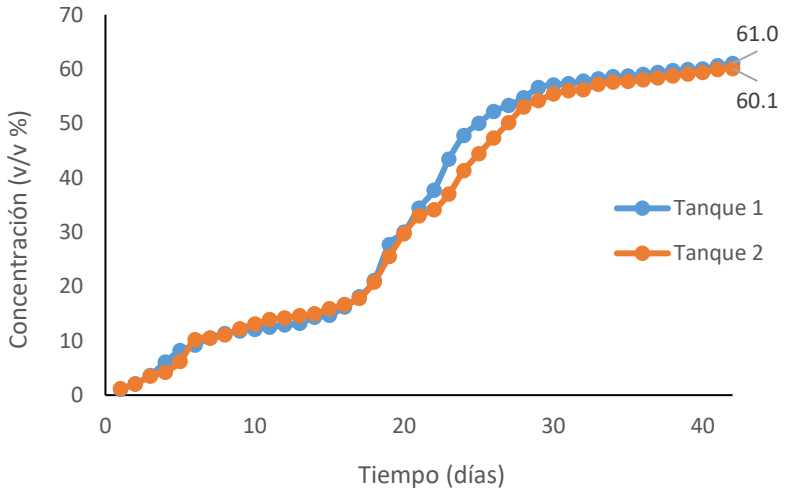

Figura 3.27 Concentraciones de CH_4 en biogás en pruebas finales de depuración

El proceso de depuración se describe de acuerdo a la Figura 3.28. Una vez producido el biogás, este se almacenó hasta acumular un total de 30 L de cada tanque para realizar las pruebas de depuración. Posteriormente el biogás se hizo pasar por una columna donde tuvo contacto con la solución de NaOH la cual ayuda a convertir el CO_2 a $NaCO_3$, reacción química que se detalló en la sección 3.4, esta solución fue inyectada a la columna por medio de una bomba de riego de 0.5 hp mientras que el biogás fue presurizado con un compresor de aire de 2.5 hp de potencia modelo Mikel's KNOEM-3. Los flujos de la solución acuosa de NaOH y biogás pueden ser regulados y se ajustaron a 5 L/min para el agua y 5 L/min para el biogás. El compresor fue previamente purgado con nitrógeno para disminuir el riesgo de explosión. Una vez lavado, el biogás pasa por una columna llena con 0.5 kg de óxido de hierro (III) el cual ayuda a la eliminación del H_2S que precipita como

sulfuro de hierro. Bajo estas condiciones, la presión del biogás dentro del sistema alcanza 200 kPa. Finalmente, el gas es almacenado en una bolsa inflable.

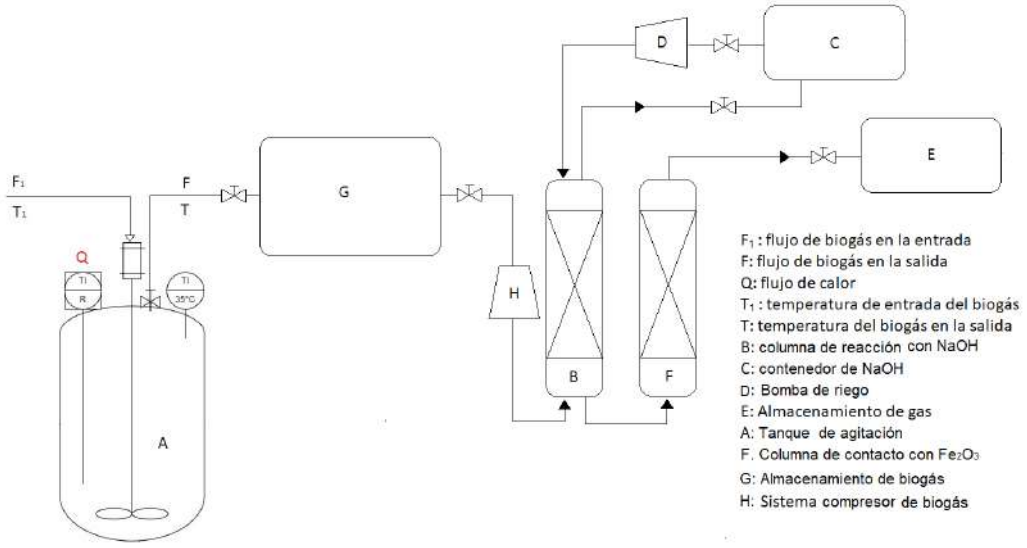

Figura 3.28. Sistema de generación y depuración de biogás

La Tabla 3.18 muestra las mediciones que se realizaron con el biogás obtenido con los dos tanques, se hicieron tres réplicas por tanque para medir la concentración de metano. Las mediciones se hicieron a diferentes temperaturas y a dos horas de diferencia entre cada una, esto para permitirle la solución de NaOH empleada en la purificación del biogás reaccionar con el dióxido de carbono y alcanzar el equilibrio.

Tabla 3.18 Concentraciones de metano antes y después de la depuración

Tanque	Réplica	Concentración inicial de CH_4 en el biogás sin depurar (%)	Concentración de CH_4 después de la depuración con NaOH (%)	Concentración de CH_4 después del contacto con Fe_2O_3 (%)	Temperatura (°C)
1	1	61	67	71	23
	2	61	68	71	24
	3	61	68	70	25
2	1	60.1	67	70	23
	2	60.1	66	70	24
	3	60.1	68	69	25

Las concentraciones finales de CH_4 después del contacto con Fe_2O_3 son similares y se encuentran en el rango de 69 a 71 solo con un 2 % de diferencia en las concentraciones de este gas, esto es debido a que se trabajó la digestión anaerobia con las mismas condiciones de operación y la misma cantidad y muestra de residuos orgánicos y estiércol.

Para el caso del H_2S, como ya se mencionó se utilizó el criterio de la reacción de este gas con el Fe_2O_3 para ser convertido a Fe_2S_3. La medición de H_2S se realizó con ayuda del medidor portátil SMART SENSOR modelo ST8900 que proporciona los resultados en ppm. La cuantificación de este gas se realizó con el biogás antes de estar en contacto con la solución de NaOH y después de haber pasado a la columna que contenía el Fe_2O_3. Estos resultados se presentan en la Tabla 3.19.

Tabla 3.19 Concentraciones de H_2S en biogás antes y después de la depuración

Tanque	Réplica	Concentración de H_2S en biogás sin depurar (%)		Concentración de H_2S después de la depuración (%)	
		v/v %	Ppm	v/v %	ppm
1	1	0.0400	400	0.0146	146
	2	0.0398	398	0.0144	144
	3	0.0401	401	0.0144	144
2	1	0.0405	405	0.0149	149
	2	0.0399	399	0.0151	151
	3	0.0397	397	0.0156	146

La pureza del biogás obtenida al final del proceso de depuración es adecuada para ser comprimido y la baja concentración de H_2S permite que sea utilizado en motores de combustión interna donde las tolerancias para este gas están usualmente por debajo de 200 ppm, aunque algunos equipos pueden tolerar hasta 1000 ppm (Greer, 2010).

3.12. Optimización del sistema de depuración de gases y sistema de almacenamiento

El sistema presentado en la sección 3.11 fue acondicionado con más etapas de contacto entre la solución de NaOH y el gas obtenido durante las experimentaciones descritas. En estas pruebas de optimización se utilizó una mezcla de gases comerciales adquirida de Grupo INFRA®, la cual está compuesta por 50 % de CH_4, 35 % de CO_2 y 15 % N. Se adicionaron dos etapas de contacto con NaOH con las cuales se garantiza el incremento de concentración de CH_4 del 50 % hasta obtener una concentración del 84.4 % en volumen de este gas. El diseño del sistema se muestra en la figura 3.29.

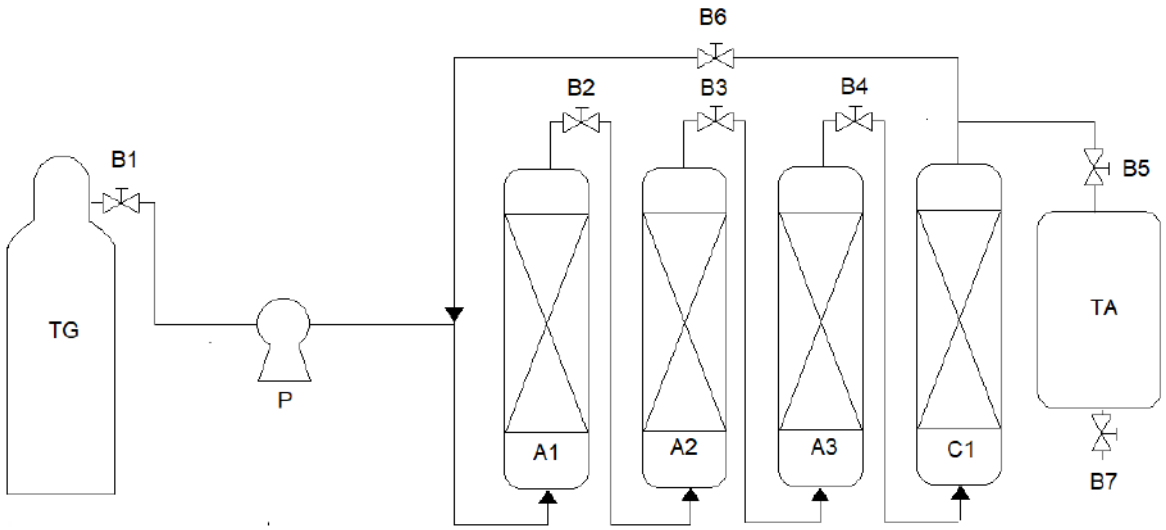

Figura 3.29 Sistema optimizado de depuración de gases

El sistema está diseñado para trabajar con una fuente de gas, ya sea de un cilindro tanque o el biogás obtenido por digestión anaerobia almacenado en bolsas inflables. Los componentes que conforman el sistema son el tanque de gas (TB), sistema de bombeo (P), tres columnas de contacto gas-NaOH (A1, A2 y A3) de acrílico de 16 cm de diámetro, por las cuales el flujo de gas pasa de manera consecutiva por cada columna, una columna de contacto con Fe_2O_3 (C1), un tanque de almacenamiento elaborado a partir de un bidón de 10 L de capacidad al cual se le instaló una manguera de polipropileno con una válvula de tres vías y un manómetro Bourdon

de 0-60 PSI para el ingreso del gas. Las válvulas B1, B2, B3, B4, B5, B6 y B7 son válvulas de tres vías, las cuales se ha comprobado su hermeticidad a prueba de fugas de gas con anterioridad. Para el diseño de las columnas de contacto estas se consideraron como reactores de columna de burbujeo, por lo que se determinaron los parámetros de operación como tiempo de residencia (t_r), flujo de gas (Q), Holdup (Ɛ) y la razón de operación (H/D) establecidas por Kantarci, N. y Col. (2005), Van Baten, J.M. y Krishna, R. (2004).

El tiempo de residencia es el tiempo que cierta cantidad de la fase gaseosa está en contacto con la fase líquida antes de que salga del reactor. Dicho valor se puede calcular con la ecuación 3.17:

$$t_r = \frac{D^2 \pi Hg}{4Q} \qquad \text{(Ecuación 3.17)}$$

En donde tr es tiempo de residencia, D es el diámetro del reactor, Hg es la altura del nivel dentro del reactor durante la operación y Q el flujo de biogás que se inyecta al reactor.

El flujo de biogás que es alimentado dentro del reactor de columna de burbujeo es evaluado con la ecuación 3.18:

$$Q = {}^{V}/_{t} \qquad \text{(Ecuación 3.18)}$$

Donde Q es el flujo de biogás, V es el volumen de biogás medido por el agua desplazada del tanque de medición de gases y t es el tiempo que transcurre en desplazar dicha cantidad de agua.

El Holdup expresa la fracción del volumen del reactor que corresponde a la fase gaseosa cuando está en operación. Una forma de calcularlo es midiendo los niveles del líquido antes del arranque y durante la prueba, como se muestra en la ecuación 3.19:

$$\varepsilon = \frac{H - Hg}{Hg} \qquad \text{(Ecuación 3.19)}$$

En donde ε es el Holdup, H la altura del nivel de la fase líquida dentro del reactor antes del arranque y Hg es la altura del nivel del líquido durante la operación del reactor.

El reactor se operó de forma semicontinua, la fase líquida se alimentó hasta una altura de 80 cm para cumplir con la razón de operación (H/D) que representa con la ecuación 3.20

$$\frac{\mathrm{H}}{\mathrm{D}} = 5 \qquad \text{(Ecuación 3.20)}$$

En donde H es la altura de la fase líquida y D es el diámetro del reactor. Con este valor se estableció la altura y diámetro de las columnas, teniendo una altura de 95 cm de altura y 16 cm de diámetro. De acuerdo con Van Baten *et., al* (2004), el valor del Holdup en los reactores de columna de burbujeo es despreciable cuando el diámetro del reactor es mayor de 15 cm. Por otro lado, Kantarci (2005) menciona que la relación longitud/diámetro más usado en estos sistemas de reacción es 5.

Utilizado la ecuación para la presión hidrostática (ecuación 21) se estimó con ayuda de la ecuación 3.21 la presión de gas necesaria para vencer la presión dada por el líquido dentro del reactor y el líquido dentro del tanque de almacenamiento de gases.

$$P = gH_I\rho \qquad \text{(Ecuación 3.21)}$$

En donde P es la presión del gas, g es la aceleración de la gravedad, H_l la altura total del líquido y ρ la densidad del líquido. La presión de entrada del gas que se utilizó en todas las pruebas fue de 13 kPa. Los resultados de los parámetros de operación se presentan en la tabla 3.20. Con estos resultados se ajustó el flujo de alimentación de gas a la primera torre de contacto, que fue de 0.73 L/min.

Tabla 3.20 Parámetros de operación de las columnas

Parámetro	Resultado
Tiempo total (min)	5.78
Flujo de gas (L/min)	0.73
Holdup	0.0244
Tiempo de residencia	22.58

Se realizaron 2 corridas en las cuales el gas pasó por las cuatro columnas de contacto, obteniendo un volumen total de 30 L de mezcla de gas tratado en cada réplica. Los resultados de las concentraciones de CH_4 y CO_2 se muestran en la figura 3.30.

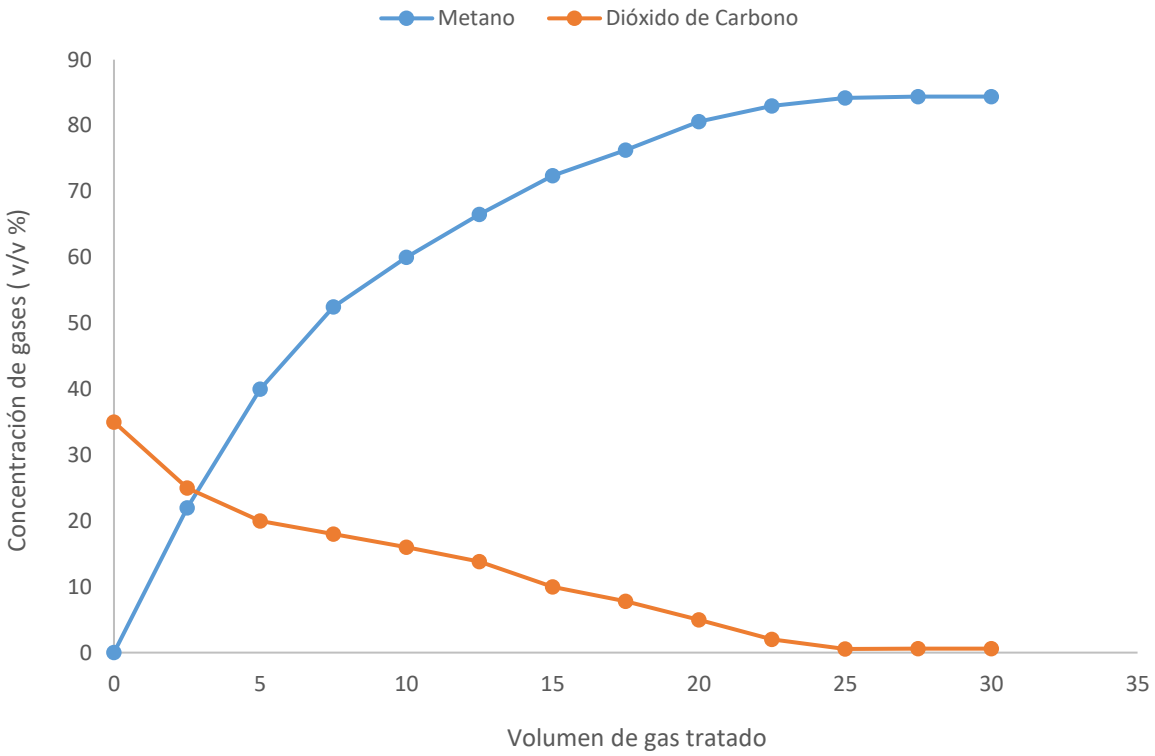

Figura 3.30 Concentraciones de gases en función del volumen de gas tratado

Se puede observar que la concentración de CH_4 aumenta conforme aumenta el volumen de gas tratado, estos valores se deben a la capacidad de la solución de NaOH para reaccionar con el CO_2 a las condiciones de operación presentadas. Se

logró reducir la concentración de CO_2 hasta un 0.6 % lo que representa un 98 % de remoción de este gas. No se puede enriquecer la concentración de CH_4 a valores más altos ya que la mezcla inicial de gas contiene 15 % de N y el sistema no fue diseñado para remover este gas. De acuerdo con lo anterior, pueden obtener mejores resultados si la mezcla solo es de CH_4-CO_2 ya que el propósito de esta experimentación es remover el CO_2 para aumentar la concentración de CH_4. No se consideró necesario medir la concentración de H_2S debido a que en experimentos anteriores la concentración de este gas fue muy baja, siendo 0.0156 % el valor más alto.

4. CONCLUSIONES

Los resultados fisicoquímicos indican una mayor cantidad de materia orgánica en el punto 1, que corresponde a un punto del CARL ubicado en la carretera Toluca-Naucalpan, se podría esperar mayor obtención de biogás, pero se debe tomar en cuenta el efecto inhibidor del Zn que supera los 30 mg/L. Se debe considerar el valor de relación C/N debido a que en este mismo punto presentó un valor cercano a 30 (C/N) teniéndose una degradación más lenta, debido al contenido alto de lignina en la muestra.

Los muestreos realizados en época de lluvias no presentaron variación en los parámetros fisicoquímicos, el punto 1 presenta mayor contenido de materia orgánica que el punto 2, por lo que en el punto 1 se puede esperar mayor producción de biogás, pero requiere más tiempo para que se lleve la degradación anaerobia debido al alto contenido de materia orgánica, en cambio el punto 2 se recomienda para pruebas anaerobias a corto plazo ya que la relación C/N se encuentra en el rango de 15 a 30.

Una vez realizados estos ajustes se puede esperar una mayor producción de metano. Los valores de la caracterización fisicoquímica del punto 2 en cuanto a metales pesados y C/N se encuentran dentro los límites sugeridos por lo que se espera que el proceso de degradación sea estable.

El uso del sistema de NaOH mostró una reducción del 6.17 % de CO_2 durante un periodo de 7 horas por lo que la solución del filtro podrá ser utilizada por más tiempo ya que el pH de esta fue superior a 10 al final de los experimentos.

De acuerdo a experimentos previos, se puede acelerar el proceso de extracción de biogás si se aumenta la temperatura, pero esto puede generar evaporación del agua

contenida en el sedimento y por consecuencia un mayor contenido de humedad, la cual puede saturar el sistema de separación de sílica gel.

Las pruebas realizadas con el tanque de agitación dieron resultados positivos en cuanto a la producción de CH_4 además de no presentar fugas, por lo que el equipo diseñado es adecuado para operar de manera eficiente y segura en periodos largos de pruebas sin presentar perdidas del producto. Puede ser necesario agregar un manómetro al equipo como propuesta de mejora para obtener más datos experimentales y hacer más estudios estadísticos.

El sistema de depuración de gases es adecuado para la remoción de vapor de agua ya que no se presentó disminución en el contenido de CO_2 en la corriente de gas purificado y la remoción de agua depende del flujo de NaOH alimentado a la torre, además se recomienda para trabajar con las concentraciones y con el volumen generado de biogás a partir de residuos orgánicos y estiércol. El flujo de biogás generado en estas condiciones no es suficiente para alimentar la torre de manera continua, el flujo de 1.6025 L/min por lo que se tiene que incrementar la producción de biogás para generar presión dentro del tanque o presurizar el biogás antes de ser alimentado a la torre de reacción química. Por esto, no se consideró necesario utilizar el sistema de sílica gel ya que necesitaría más presión el biogás para desplazarse por este sistema y por la torre de reacción.

El sistema de depuración con NaOH es aceptable debido a que se logró incrementar la concentración de CH_4 hasta un 73.5 % mientras que los sistemas basados en contacto gas-sólido deben mejorarse para incrementar su eficiencia. Esta concentración final de CH_4 es suficiente para poder utilizarse en aplicaciones energéticas principalmente en la generación de calor.

Las mejoras hechas al sistema de depuración dieron mejores resultados en comparación con las primeras pruebas donde se utilizaron diferentes materiales, así

como el uso de la solución de NaOH, esto se debe a que la solubilidad del CO_2 aumenta con la presión del sistema.

La remoción del CO_2 y del H_2S no es del 100 % debido a factores de diseño del equipo que incluyen tamaño de las columnas y tiempo de contacto. Estos valores se podrían mejorar aumentando el intercambio de gases y ampliando los caudales de gas y de solución acuosa de NaOH.

5. RECOMENDACIONES

Se recomienda que será mejor tomar muestra en el Río Lerma antes del proceso de dragado o cuando esté en marcha ya que se observan mejores resultados en la extracción de CH_4 y determinar la profundidad.

Para obtener mejores resultados con el uso del tanque de agitación y tener más información detallada sobre volúmenes y concentraciones producidas de CH_4 es necesario realizar más pruebas con este equipo ya que solo se realizaron dos pruebas por lo que ayudaría a la investigación correr más pruebas como la presentada en los resultados.

Es necesario realizar más experimentos utilizando mayor cantidad de sedimentos para obtener más datos que ayuden a comprobar la eficiencia del sistema de depuración de gases, esto permitirá un mayor rendimiento en cuanto a producción de metano, el cual podrá ser utilizado en diferentes aplicaciones energéticas.

Se necesita presurizar el biogás generado para tener buenos resultados con carbón activado, sílica y los anillos cerámicos, por lo que es necesario el uso de un compresor para mejorar la eficiencia de esta técnica.

6. REFERENCIAS

Abram F., Enright A.-M., O'Reilly J., Botting C.H., Collins G., O'Flaherty V. (2011). A metaproteomic approach gives functional insights into anaerobic digestion. Journal of Applied Microbiology. 110. 1550-1560.

Abatzoglou & Boivin, S. (2009). A review of biogas purification processes. DIO: 10.1002/bbb.117; Bioprod.Bioref.3:42-71

Acosta, Y. (2013). Degradación fotocatalítica heterogénea de contaminantes orgánicos en el agua. Universidad Autónoma de Querétaro. C.U. Santiago de Querétaro, Querétaro.

Adani, F., Calcaterra, E., Malagutti, L. (2001). Preparation of a test for estimating biogas production from pretreated urban waste. Actas del congreso "Sardinia 2001, Eight International Waste Management and Landfill Symposium". 1 – 5 de octubre de 2001. CISA, Centro de Ingeniería Sanitaria y Ambiental.Cagliari, Italia. pp. 571-578.

Allam, R., Bredsen, R., Drioti, E. (2003). "CO_2 Separation Technologies", Capítulo 2. En: *Carbon dioxide recovery and utilization*. Kluwer Academic Publishers, Holanda. pp. 53-118.

Angelidaki I., Alves M., Bolzonella D., Borzacconi L, Campos J. L, Guwy A. J., Kalyuzhnyi S., Jenicek P., van Lier J. B. (2009), Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. IWA Publishing 2009 Water Science Technology—WST | 59.5 | 2009.

APHA, AWWA, WPCF. (1992). American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Pollution Control Federation

(WPCF). Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. Ediciones de Santos. Madrid, España. pp. 720.

Amorena, A. (2001). Biometanización de fangos, estabilización e higienización. Servicios de la Comarca de Pamplona, S.A. Navarra, España.

Anderson, G., Yang, G. (1992). Determination of bicarbonate and total volatile acid concentration in anaerobic digestion using a simple titration. Water Environment. Resource. 64, pp. 53-59.

Andrés, F. (2012). Generación de energía eléctrica a partir de producción de biogás. Tesis de Licenciatura. Instituto Politécnico Nacional. México, D.F. pp. 25

Aquino, S., Chernicharo, C., Foresti, E., Florencio, M., Monteggia, L. (2007). Metodologías para determinar la Actividad Metanogénica Específica (AME) en lodos anaeróbicos. Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Argentina .12 (2). pp.192-201.

Arvizú, J.L., Huacuz, J.M. (2003). Evaluación del potencial energético de los rellenos sanitarios. Instituto de Investigaciones Eléctricas. Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales. Investigación, desarrollo y práctica. vol. 1, núm. 1.

Ariesyadi, H.D., Tsukasa, Ito, T., Okabe, S. (2007). Functional bacterial and archaeal community structures of major trophic groups in a full-scale anaerobic sludge digester. Water Research. 41: 1554-1568.

Barceló, Q. (2008). El problema ambiental de la Cuenca Alta del Río Lerma y la presa José Antonio Álzate: su importancia en el área química y fisicoquímica ambiental. Ed. Aleph. Suplemento Ambiental. México, D.F. año 12, vol. 4

Beggs, D. (1991). Production Optimization Using Nodal Analysis. Tulsa, Oklahoma: OGCI, Inc.

Bertanza, G., Cavallar, S., Collivignarell, C., Avanz, P. (2001). Characterization of waste extracted from MSW landfills: correlation between waste stabilization and characteristics of landfill emissions. Actas del congreso “Sardinia 2001, Eight International Waste Management and Landfill Symposium”. 1 – 5 de octubre de 2001, CISA, Centro de Ingeniería Sanitaria y Ambiental.Cagliari, Italia. pp. 179–188.

Baserba, M.G., Angelidaki, I., Karakashev, D. (2012). Effect of continuous oleate addition on microbial communities involved in anaerobic digestion process. Bioresource Technology. 106. 74-81.

Batista J., Castro L., Escalante H. (2015). Efecto de la carga orgánica de la gallinaza de jaula en el potencial de biometanización. Colomb. Biotecnol. Vol. XVII, 18-23 pp.

Böhnke, B., Bischofsberger, W., Seyfried C.F. (1993). Anaerobtechnik. Handbuch der anaeroben Behandlung von Abwasser und Schlamm. Editor: B. Böhnke, Berlin, Springer, 837 pp.

Callaghan, F., J., Wase D.A.J., Thayanithy K., Forster C.F. (1998), Co-digestion of waste organic solids: batch studies Bioresource Technology67 (1999) 117-122.

Carreño, C., Zarazúa, G., Fall, C., Ávila, P., & Tejeda, S. (2018). Evaluación de la toxicidad de los sedimentos del curso alto del río Lerma. Revista internacional de contaminación ambiental, 34 (1), 117-126.
DOI: 10.20937/RICA.2018.34.01.10

Carroll, J., Slupsky, D. & Mather, A. (1991). *Journal of Physical and Chemical Reference Data, 20*(5), 1201-1209.

Castro, C.; Valverde, M.; Paredes, O. (2009). Biocombustibles: biomasa lignocelulósica y procesos de producción. Ideas concyteg. Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Guanajuato. año 4, núm. 54. pp. 1246-1270.

Comisión de la Cuenca del Río Lerma. (2015). Diagnóstico de la Cuenca del Rio Lerma. Publicado por la Comisión de la Cuenca del Rio Lerma (CCRL). http://cuencalerma.edomex.gob.mx/diagnostico

Cirne, D.G., Lehtomäki, A., Björnsson, L., Blackall, L.L. (2007). Hydrolysis and microbial community analysis in two-stage anaerobic digestion of energy crops. Journal of Applied Microbiology. 103: 516-527.

Chernicharo, C. (1997). Principios de tratamiento biológico de aguas residuárias; reatores anaerobios. 1. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. UFMG. vol. 5.

Chen, Y., Cheng, J.J., Creamer, K.S. 2008. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. Bioresource Technology. 99. 4044–4064.

Ciccolotta, C. I. & Carrizo, A. J. (2008). Anaerobic biodigestión of coffee pulp. Proposal of environmental cleaning and power saving. ISSN 1690.3226 Enero, Junio Vol. VII. (13) 2008-76-83.

Colomer, F.J., Carlos, M., Gallardo, A., Bovea, M.D., Herrera, L. (2009). Biometanización a partir de lodos de EDAR y rechazos de planta de compostaje. Universitat Jaume I. España.

CONAGUA. (2011). Manual de Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento. Diseño de Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales Municipales: Reactores Anaerobios de Flujo Ascendente. Comisión Nacional del Agua (CONAGUA). Secretaría de Medio Ambiente y Recurso Naturales. México, D.F. Disponible en http://aneas.com.mx/wp-content/uploads/2016/04/SGAPDS-1-15-Libro28.pdf

(CONAGUA). Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. México, D.F. Disponible en http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Publicaciones/Publicaciones/SGP-36-12.pdf

CONAGUA. (2015). Atlas del agua en México. Comisión Nacional del Agua (CONAGUA). Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. México, D.F. Disponible en http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Publicaciones/Publicaciones/ATLAS2012.pdf

CONAGUA (2016). Planta de tratamiento de aguas residuales Atotonilco participa en Reto Mundial del Agua 2016. Comisión Nacional del Agua (CONAGUA). Disponible en http://www.gob.mx/conagua/articulos/planta-de-tratamiento-de-aguas-residuales-atotonilco-participa-en-reto-mundial-del-agua 2016.

Consuelo, M., Espitia, S., Molina, F. (2002). Digestión Anaerobia. Una aproximación a la tecnología. Bogotá, Colombia: Universidad Nacional de Colombia.

Cossu, R., Laraia, R., Adani, F., Raga, R. (2001): Test methods for the characterization of the biological stability of pretreated municipal solid waste in compliance with EU Directive. Actas del congreso “Sardinia 2001, Eight International Waste Management and Landfill Symposium”. 1 – 5 de octubre de 2001, CISA, Centro de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Cagliari, Italia. pp. 545–554.

Dávila, G., Vázquez, R. (2006). Enzimas ligninolíticas fúngicas para fines ambientales. Instituto de Biotecnología. Universidad Nacional Autónoma de México. Mensaje Bioquímico. vol. XXX.

Desiana, D., Setiadi, T. (2009). Effect of Ozonation and Sonication on Biochemical Methane Potential of Biosludge from Textile Mill Effluent. Water, Air & Soil Pollution: Focus journal.

Deublein, D., Steinhauser, A. (2008): Biogas from waste and renewable resources. An introduction. Weinheim, Germany, Wiley-VCH.

Díaz, M.C., Espitia, S.E.; Molina, F. (2002). Digestión anaerobia, una aproximación a la tecnología. Instituto de Biotecnología. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia.

Díaz, E.E., Stams, A.J.M., Amils, R., Sanz, J.L. (2006). Phenotypic properties and microbial diversity of methanogenic granules from a full-scale upflow anaerobic sludge bed reactor treating brewery wastewater. Applied and Environmental Microbiology. 72: 4942-4949

DOF. (2010). NORMA Oficial Mexicana NOM-059-SEMARNAT-2010, Protección ambiental-Especies nativas de México de flora y fauna silvestres-Categorías de riesgo y especificaciones para su inclusión, exclusión o cambio-Lista de especies en riesgo. Diario Oficial de la federación (DOF) el 30 de diciembre de 2010. México, D.F. Consultado el 22 de noviembre de 2017. Disponible en http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5173091&fecha=30/12/2010

DOF (2010). NORMA Oficial Mexicana NOM-002-SECRE-2010, Instalaciones de aprovechamiento de gas natural. Disponible en http://dof.gob.mx/normasOficiales/4290/sener/sener.htm

Drake, H.L., Küsel, K., Matthies, C. 2002. Ecological consequences of the phylogenetic and physiological diversities of acetogens. Antonie van Leeuwenhoek. 81 (1-4): 203-213

Dunlop, L., Chang, Ch.S.T. (1980). Cellulose degradation. In: Utilization and recycle of agricultural wastes and residues. CRC Press. Boca Ratón. U.S.A. pp. 20-59

Ekama, G., Wentzel, M. (2008). Biological Wastewater Treatment: Principles, Modelling and Design. Published by IWA Publishing. London, UK

Eyzaguirre, J. (2000). Lignocellulose biodegradation. Enzyme structure and function. Redes internacionales. Consultado el 15 de noviembre de 2017. Disponible en www. Bio.puc.cl/profs/jeyzag/jeyzag1.htm.

Fernández, J., Beascoechea, E. de M., Muñoz, J. de M., Fernández, M.D. (2014). Métodos Analíticos para aguas residuales. Manual de fitodepuración. Filtros de macrofitas en flotación. Editan Ayuntamiento de Lorca, Universidad Politécnica de Madrid, Fundación Global Nature. Obra social. Madrid, España.

Fernández, E. y Montalvo, S. (1998). Métodos económicos y ecológicamente viables para purificar gases contaminantes. Disponible en: http://www.bvsde.ops-oms.org/bvsaidis/caliaire/peru/cubpca004.pdf

Flores, D. (2011). Biometanización de residuos sólidos urbanos por adición de lixiviados de alta carga orgánica en régimen mesófilo. Tesis de maestría. Facultad de Biología MCIA, Universidad Michoacán de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán.

Franco, C. A. y Ojeda, E. D. (2008). Operaciones básicas. Tema 12: Absorción. Ingeniería Química, Universidad de Sevilla. Disponible en: http://ocwus.us.es/arquitectura-e-ingenieria/operacionesbasicas/contenidos/tema12/pagina_06.htm

Gabriel, D. y Deshusses, M.A. (2003). Retrofitting existing chemical scrubbers to biotrickling filters for H2S emission control. PNAS. 100(11): 6308-6312.

GEM (2017), Comisión de la Cuenca del Río Lerma. Ed. Gobierno del Estado de México. Consultado el 24 de noviembre de 2017. Disponible en www.cuencalerma.edomex.gob.mx

GEM (2011), Acciones realizadas para la recuperación ecológica de la cuenca del Río Lerma 2011. Secretaría del agua y obra pública. Disponible en www.cuencalerma.edomex.gob.mx

Gómez, F. (2008). Métodos secuenciales de pretratamiento químico y enzimático de residuos agrícolas para la producción de metano. Tesis de maestría en ciencias aplicadas. Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C. San Luis Potosí, San Luis Potosí.

Gourdon, R., Vermande, P. (1987). Effect of propionic acid concentration on anaeobic digestión of pig manure. Biomass, 13 (1), 1-12. https://doi.org/10.1016/0144-4565(87)90066-7. Consultado el 30 de junio de 2017. Disponible en: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0144456587900667).

Grady, C.P.L., Daigger, G.T., Lim, H.C. 1999. Biological wastewater treatment, 2nd Ed., Marcel Dekker, Inc. U.S.A., 1076 pp

Guerra, R., González, S., Trupiano, A., Figueroa, M., Seghezzo, L.; Cuevas, C. (2000). Perfiles de Actividad Metanogénica específica en un reactor UASB (Reactor Anaeróbico de Flujo Ascendente y manto de lodos) utilizados para el tratamiento de líquidos cloacales presedimentados. Universidad Nacional de Salta. Consejo de Investigación-INENCO. Laboratorio de Estudios Ambientales. Buenos Aires, Argentina.

Greer, D. (2010). Biogas conditioning and upgrading in action. Part II. *BioCycle, 51*(3),53-56.

Guo, B., & Ghalambor, A. (2005). Natural Gas Engineering. Handbook. Houston, Texas: Gulf Publishing Company.

Hadar, Y., Kerem, Z., Gorodecki, B. (1993). Biodegradation of lignocellulosic agricultural wastes by Pleurotus ostreatus Otto Warburg Center for Biotechnology in Agriculture. Faculty of Agriculture. The Hebrew University of Jerusalem. Rehovot, Israel.

Harries, R., Cross, J., Smith, R. (2001). Development of a biochemical methane potential (BMP) test and application to testing of municipal solid waste samples. Actas del congreso “Sardinia 2001, Eight International Waste Management and Landfill Symposium”. 1 – 5 de octubre de 2001, CISA, Centro de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Cagliari, Italia. vol. I, pp. 579–588.

HCO. (2014). Reforma Fiscal. H. Congreso de la Unión (HCO). México, D.F. Consultado el 05 de diciembre. Disponible en: https://www.pwc.com/mx/es/reforma-hacendaria-2014/archivo/2013-11-boletin-rf2014.pdf

Heerenklage, J, Stegmann, R. (2001). Comparison of test systems for the determination of the gas potential from waste. Actas del congreso “Sardinia 2001, Eight International Waste Management and Landfill Symposium”. 1 – 5 de octubre de 2001, CISA. Centro de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Cagliari, Italia. vol. I, pp. 563–570.

Henze, M., Loosdrecht Van, C., Ekama, A., Brdjanovic, D. (2008). Biological Wastewater Treatment: Principles Modelling and Design. Published by IWA Publishing. London, UK. pp.34-52.

Hernández, M.C. (2010). Estabilización acelerada de residuos sólidos urbanos mediante la recirculación de lixiviados. Tesis Doctoral en Ciencias Biológicas, Instituto de Investigaciones Agropecuarias y Forestales. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán.

Hernández, M.C, Mañón, M.C., Buenrostro, O., Sánchez, J.M, Márquez, L. (2014). Landfill leachate recirculation. Part I: Solid waste degradation and biogas production. Environmental Engineering and Management Journal. vol. 13, núm. 10, pp. 2687-2695.

Higuchi, T. (1990). Lignin biochemistry: Biosynthesis and biodegradation. Wood Sci.Technol. Kyoto University. Japan. pp. 24, 23-63.

Hinojosa, A. (2006). Diseño de una red de estratégica de monitoreo para el Curso Alto del Río Lerma y su utilización en el estudio espacial y temporal de los parámetros físico-químicos. Tesis de Maestría. Centro Interamericano de Recursos de Agua. Facultad de Ingeniería. Universidad Autónoma del Estado de México. Estado de México.

Horikawa, M.S., Rossi, F., Gimenes, M., Costa, C., Da Silva, M. (2004). Chemical Absorption of H2S for Biogas Purification. Brazilian Journal of Chemical Engineering. 21 (3): 415-422.

Izquierdo, M. (2010). Eliminación de metales pesados en aguas mediante bioadsorción, evaluación de materiales y modelación del proceso. Universidad de Valencia. España.

Julio, L., Peláez, C., Molina, F. (2016). Evaluación de la co-digestión anaerobio de lodos de aguas residuales municipales con residuos de alimentos. Universidad de Antoquia UdeA. Medellín, Colombia.

Kabasci, S. (2009). “Boosting Biogas with Heat Bonus: How Combined Heat and Power Optimizes Biogas Utilization”. Renewable Energy World Magazine. 12(5). Disponible en: http://www.renewableenergyworld.com/rea/news/article/2009/10/boosting-biogas-with-heat-bonus-how-combined-heat-and-power-optimizes-biogas-utilization.

Kantarci, N., Borak, F. y Ulgen, K. O., (2005), "Bubble column reactors","Process Biochemistry" Vol. 40, págs. 2263-2283

Kalia, V.C., Purohit, H. J. 2008. Microbial diversity and genomics in aid of bioenergy. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology. 35: 403-419.

Kleerebezem, R., Macarie, H. (2003). Treating Industrial Wastewater: Anaerobic Digestion. Comes of Age. Chemical Engineering. 110 (9), pp. 56-64.

Kapdi, S., Vijay, V., Rajesh, S., Prasad, R. (2004). Biogas scrubbing, compression and storage: perspectiva and prospectus in Indian context.

Laquidara, J., Leuschner, P., Wise, L. (1986). Procedure for determining potential gas quantities in an existing sanitary landfill. Water Science and Research, 18(12), pp. 151–162.

Lesteur, M., Bellon, V., Gonzalez, C., Latrille, E., Roger, J.M., Junqua, G., Steyer, J.P. (2010). Alternative methods for determining anaerobic biodegradability: A review. Process Biochem. pp. 431-440. DOI:10.1016/j.procbio.2009.11.018.

Lee Ch., Kim J., Gu Shin S. G., Hwang S. (2008) Monitoring bacterial and archaeal community shifts in a mesophilic anaerobic batch reactor treating a high-strength organic wasterwater. FEMS Microbiology Ecology 65 (3): 544-554.

Liu, Y., Whitman, W.B. (2008). Metabolic, phylogenetic, and ecological diversity of methanogenic archaea. Annals of the New York Academy of Science. 1125: 171-189.

Limón, J. G. (2013). Los lodos de las plantas de tratamiento de aguas residuales, ¿problema o recurso? Tesis para concluir especialidad en Ingeniería Química. Guadalajara, Jalisco.

Lin, S.Y. (1992). Commercial spent pulping liquors. In Methods in lignin chemistry. Springer. Berlin Heidelberg. New York, U.S.A. pp. 75-80, 369-383.

Lissens, G., Vandevivere, P., De Baere, L., Bley, E.M., Verstraete, W. (2001). Solid waste digesters: process performance and practice for municipal solid waste digestion. Water Science Technology. Laboratory Microbial Ecology and Technology, Ghent University, Gent, Belgium. pp 44:8, 91-102.

López, A., Serpa, J. (2007). Tratamiento de residuales por digestión anaerobia. Aplicación de la simulación de procesos. Estudio bibliográfico. Monografía. Universidad de Matanzas “Camilo Cienfuegos”. Facultad de Ingeniería Química-Mecánica. Matanzas, Cuba.

López, A. (2009). Valorización del estiércol de cerdo a través de la producción de biogás. Asociación Colombiana de porcicultores. Colombia. Consultado el 15 de Noviembre de 2016. Disponible en http://es.scribd.com/doc/136545255/3-2-ManualBiodigestor.

Lorenzo, Y., Obaya, M. C. (2005). La digestión anaerobia. Aspectos teóricos. Parte I. ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar, núm. 39. Ciudad de la Habana, Cuba. pp. 35-48

Macera, O., Coralli, F.; García, C., Riegelhaupt, E., Arias, T., Vega, J., Díaz, R.; Guerrero, G.; Cecotti, L. (2011). La bioenergía en México, situación actual y perspectivas. Red Mexicana de Bioenergía, A.C. México.

Mara, D., Horan, N.J. (2003). The handbook of water and wastewater microbiology. Academic Press. U.K

Martín, J., Potts, G. A. (2001). A micro-reactor model of solid-state digestion. Actas del congreso “Sardinia 2001, Eighth International Waste Management and Landfill Symposium”. 1 – 5 de octubre de 2001, CISA. Centro de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Cagliari, Italia. pp. 140–148.

Martínez, M. (2015). Producción potencial del biogás empleando excretas del ganado porcino en el estado de Guanajuato. Escuela de Ingeniería civil, mecánica e industrial, Universidad de La Salle Bajío. Revista electrónica Nova Scientia. vol. 7, núm. 15.

Mata, J., Macé, S., Lens, P., Hamelers, B., Hoitink, H., Bidlingmaier, W. (2004). Resource recovery and reuse in organic solid waste management. IWA Publishing, London, U.K.

Mawson, A., Earle R.L., Larsen, V.F. (1991). Degradation of acetic and propionic acids in the methane fermentation. Water Research. 25(1), pp.1549-1554.

McInerney, MJ., Sieber, JR., Gunsalus, RP. (2009). Syntrophy in anaerobic global carbon cycles. Current Opinion in Biotechnology 20:623-632.

Mendoza, F. J. (2012). Ahorro energético en el sector hotelero de Cozumel y la Riviera Maya (México). Tesis para obtener grado de Máster de Ingeniería en Energías Renovables de la UB-UPC. Universitat de Barcelona. España. pp. 33-34.

Metcalf & Eddy Inc. (2003). Wastewater Engineering, Treatment and Reuse. Mc Graw-Hill Higuer Education, fourth edition. New York, U.S.A.

Moeller, G. (1997). Biological Treatment of Municipal Sludge, Biotechnology for Water Use and Conservation the Mexico 96 Workshop, OECD, Cedex. Paris, France.

Müller, V. (2003). Energy conservation in acetogenic bacteria. Applied and Environmental Microbiology. 69(11): 6345- 6353.

Nielsen, H.B., Mladenovska, Z., Westerman, P., Ahring, B.K. (2004). Comparison of two-stage thermophilic (68 degrees C / 55 degrees C) anaerobic digestion with one-stage thermophilic (55 degrees C) digestion of cattle manure. Biotechnology and Bioengineering. 86(3): 291-300.

Nolasco, D.A. (2010). Desarrollo de proyectos MDL en plantas de tratamiento de aguas residuales. Ed. Banco Interamericano de Desarrollo. Nota técnica núm. 116. Washington, U.S.A.

Nopharatana, A., Pullammanappallil, P.C., Clarke, W. (2003). A dynamic mathematical model for sequential leach bed anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste. Biochemical Engineering Journal. pp.13:21-33.

Nozic, M. (2006). Removal of carbon dioxide from biogas. Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Lund, Suecia. Disponible en: http://www.docstoc.com/docs/14927528/Separation-of-carbon-dioxide-from-biogas.
Ocampo, A., Pérez, M. (2013). Operación y Mantenimiento de Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales con el Proceso de Lodos Activados. Manual de Procedimientos. Jalisco, México. pp. 9-18.

Orhon, D., Artan, N., Ates, E. (1994). A description of three methods for the determination of the initial inert particulate chemical oxygen demand of wastewater. In: Journal of Chemical Technology and Biotechnology. Universidad de Patras, Grecia. vol. 61, núm. 1, pp. 73-80.

Ortiz, V. (2011). Determinación de la actividad metanogénica específica (AME) de un fango anaerobio mediante el sistema oxitop. Influencia de las principales variables experimentales. Tesis de maestría. Universidad Politécnica de Valencia. España.

Owens, M., Chynoweth, P. (1993). Biochemical methane potential of municipal solid waste (MSW) components. Water Science and Technology. Ghent University, Gent, Belgium. 27(2), pp. 1-14.

Paniagua, L. A. (2013). Estudio de la producción y combustión de biogás. Generación de biogás a partir del desecho del café. Tesis doctoral. Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Instituto de energías renovables. Temixco, Morelos.

Park, J., Wang, J., Novotny, G. (1997). Wastewater characterization for evaluation of biological phosphorus removal. In: Research Report. vol. 174, pp. 1-26.

Pazmiño, A. I. (2012). Diseño, construcción e implantación de un digestor anaerobio de flujo continuo para el tratamiento de estiércol bovino en la finca “Rancho Santa Esther” del sector “La Delicia” Parroquia Tulcán, Cantón. Tesis de licenciatura. Escuela Politécnica del Ejército. Departamento de ciencias de la vida. Ingeniería en biotecnología. Sangolquí, Ecuador.

Pérez, P., Tejada, S., Zarazúa, G. (2003). La contaminación en el Curso Alto del Río Lerma. El Instituto Nacional de investigaciones Nucleares (ININ). Estado de México.

RECICLAGUA. (2015). Disposición de Lodos. Estado de México. RECICLAGUA Ambiental S.A. de C.V. Consultado el 08 de Enero de 2016. Disponible en http://reciclagua.edomex.gob.mx/mision_vision_objetivo.

Rodríguez, E. (2011). Aprovechamiento de gases residuales de tratamiento de agua en sistema de aguas negras de León, Guanajuato. Sistema de Agua Potable y Alcantarillado de León (SAPAL). León, Guanajuato.

Ryckebosch, E., Drouillon, M., Vervaeren H. (2011). Techniques for transformation of biogas to biomethane. Biomass and Bioenergy 35(2011) 1633-1645.

SAGARPA. (2012). Potencial energético de la biomasa residual agrícola y ganadera en Andalucía. Consejería de Agricultura y pesca. Secretaría General de Agricultura, Ganadería y Desarrollo rural (SAGARPA). México.

Sánchez, C., Patiño, J., Alcántara, J.L., Reyes, Y., Pérez, M. A., Ortiz, E. (2016). Determinación del Potencial Bioquímico de Metano (PBM) de residuos de frutas y verduras en hogares. Facultad de Ingeniería Química. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Puebla, Puebla.

Sánchez, M. (2011). Estudio y evaluación de plantas de tratamiento de aguas residuales por lodos activados de la Ciudad de México. Tesis de licenciatura. Universidad Autónoma Metropolitana. México, D.F. pp. 92.

SAOP. (2010). Acciones Realizadas para la Recuperación Ecológica de la Cuenca del Río Lerma 2010. Boletín anual. Secretaría del Agua y Obra Pública (SAOP). Comisión Coordinadora para la Recuperación Ecológica de la Cuenca del Río Lerma. Gobierno del Estado de México. México. de 2017. Disponible en: http://cuencalerma.edomex.gob.mx/sites/cuencalerma.edomex.gob.mx/files/files/Boletines%20PDF/Boletin%202010.pdf

SAOP. (2011). Acciones Realizadas para la Recuperación Ecológica de la Cuenca del Río Lerma 2011. Boletín anual. Secretaría del Agua y Obra Pública. (SAOP). Comisión Coordinadora para la Recuperación Ecológica de la Cuenca del Río Lerma. Gobierno del Estado de México. México. Consultado el 03 de diciembre de 2017. Disponible en:
http://cuencalerma.edomex.gob.mx/sites/cuencalerma.edomex.gob.mx/files/files/Boletines%20PDF/Boletin%202011.pdf

Schink, B. (1997). "Energetics of syntrophic cooperation in methanogenic degradation". Microbiology Molecular Biology Review. China. pp. 262-280.

Sekiguchi, Y., Kamagata, Y., Syutsubo, K., Kazuaki, S., Ohashi, A., Harada, H., Nakamura, K. (1998). Phylogenetic diversity of mesophilic and thermophilic granular sludges determined by 16S rRNA gene analysis. Microbiology. 144 (Pt 9): 2655-2665.

SEMARNAT. (2009). ¿Y el medio ambiente, problemas en México y el mundo? Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). México. Consultado el 14 de abril de 2017.
Disponible en:
http://biblioteca.semarnat.gob.mx/janium/Documentos/Ciga/libros2009/CG007297.pdf

SEMARNAT. (2013). Inventario nacional de emisiones de gases de efecto invernadero 1990-2010.Informe. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales

SEMARNAT. (2015). Guía de Programas de Fomento a la Generación de Energía con Recursos Renovables. Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales

SEMARNAT. (2017). Marco jurídico del sector medio ambiente. Normas mexicanas del sector ambiental. Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales

SENER. (2010). Estrategia Nacional de Energía. Secretaría de Energía (SENER) México. pp. 72. México, D.F. Consultado el 20 de abril de 2016. Disponible en www.energiaadebate.com/wp-content/uploads/2010/09/EstrategiaNacionaldeEnergia.pdf

SENER. (2014). Balance Nacional de Energía. Secretaría de Energía (SENER). México. pp. 24. México, D.F. Consultado el 20 de mayo de 2016. Disponible en; https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/44353/Balance_Nacional_de_Energ_a_2014.pdf

Shanmugam, P., Horan, N. J. (2009). Simple and rapid methods to evaluate methane potential and biomass yield for a range of mixed solid wastes. Bioresource Technology, 100(1), pp. 471–474. http://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.06.027

SMA. (2013). Registro de emisiones de gases de efecto invernadero del Distrito Federal 2012. Secretaria de Medio Ambiente (SMA). Gobierno del Distrito Federal. México, D.F. Consultado el 05 de diciembre de 2017. Disponible en https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/164905/carbonn-registro-gei2012.pdf

Sosa, C.A. (2013). Aplicación de un tratamiento biológico a las aguas residuales provenientes de una destilería de alcohol de caña, utilizando un reactor UASB. Universidad Politécnica de Madrid, España. pp. 18-25.

Speight, J. G. (2007). Natural Gas: A Basic HandBook. Huston, Texas: Gulf Publishing Company.

Thauer, R.K., Kaster, A.K., Seedorf, H., Buckel, W., Hedderich, R. (2008). Methanogenic archaea: ecologically relevant differences in energy conservation. Nature Reviews Microbiology. 6: 579-591.

Terreros, J. (2014). Digestión anaerobia en dos etapas de lodos primarios y secundarios con reactores anaerobios de flujo ascendente. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma Metropolitana. Unidad Iztapalapa. México, D.F.

Torres, P., Pérez, A. (2010). Actividad Metanogénica Específica: una herramienta de control y optimización de sistemas de tratamiento anaerobio de aguas residuales. Ingeniería de Recursos Naturales y del Medio Ambiente. Universidad del Valle. Cali, Colombia.

Truong, L.V.A., N. Abatzoglou. (2005). A. H_2S reactive adsorption process for the purification of biogas prior to its use as a Bioenergy vector. Biomass & Bioenergy 29(2005) 142-151.

Van Baten, J. M. y Krishna, R., (2004), "CFD Modelling of Bubble Coluumn Reactor Including the Influence of Gas Contraction", "Chemical Engineering Technology" Vol. 27, pp. 1302-1308.

Varnero, M.T. (2011). Manual del Biogás. Ed. Ministerio de Energía, Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo, Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, Global Environment Facility. Santiago de Chile ISBN 879-95-306892-92-0.

Vavilin, V.A., Fernández, B., Palatsi, J., Flotats, X. (2008). Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: An overview. Waste Management. 28 (6): 939-951.

Velásquez, M.E. (2005). Calcio y Magnesio, acidez y alcalinidad del suelo. En: Fertilidad de Suelos y Fertilización de Cultivos. Ed HE Echeverría y FO García, Ed. INTA. Buenos Aires, Argentina. pp. 161-188.

Velázquez, J. L. (2007). Sistema de Generación de Energía Eléctrica con Combustible Biogás. Seminario Taller: Tecnologías de Biodigestores: Avances, variantes y aplicabilidad. EARTH, Costa Rica.

Veyna, S. (2007). Efecto de control de pH, temperatura y adición de Nitrógeno sobre la digestión anaerobia de residuos hortícolas. Tesis de maestría. Instituto Politécnico Nacional. Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología. México, D.F.

Vicario, A., Ochoa, J. R., Gil-Rio, S., Gómez, O. (2010). Purification and upgrading of biogas by pressure swing adsorption on synthetic and natural Zeolitas. Microporous and Mesopourous Materials 134(2010) 100-107.

Vijay, V., Chandra, R., Subbarao, P., Kapdi, S. (2006). Biogas Purification and Bottling into CNG Cylinders: Producing Bio-CNG from Biomass for Rural Automotive Applications. The 2nd Joint International Conference on “Sustainable Energy and Environment”, pp.1-6.

Volke, T., Velazco, A. (2002). Tecnologías de remediación para suelos contaminados. Instituto Nacional de Ecología-Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. México, D.F. Consultado el 25 de junio de 2017. Disponible en http://www.inecc.gob.mx/descargas/publicaciones/372.pdf

Wellinger, W. y Lindberg, A. (2000). Biogas upgrading and utilisation. IEA Bioenergy, Task 24: Energy from biological conversion of organic waste. Disponible en: http://www.iea-biogas.net/Dokumente/Biogas%20upgrading.pdf

WEF. (2010). Design of Municipal Wastewater Treatment Plants. Water Environment Federation. Quinta edición. Alejandría, Virginia, Estados Unidos.

Wills, B., Castro, C., Londoño, J., Morales, F. (2005). Efecto de los metales pesados cadmio y níquel sobre la producción de metano de un lodo anaerobio a escala de laboratorio. Gestión y Ambiente. Universidad Nacional de Colombia. Medellín, Colombia.

Wise, L.E., Murphy, M., D'Adieco, A. (1946). Chlorite holocellulose, its fractionation and beating on summative wood analysis and on studies on the hemicelluloses. Paper Trade Journal 122, pp. 35-45.

Yadvika, S., Sreekrishnan, T.R., Kohli, S., Ranal, V. (2004). Enhancement of Biogas Production From Solid Substrates Using Different Techniques a Review. Bioresource Technology. pp. 10–20.

ZAFAR, S. (2006). A Case Study to Bottle the Biogas in Cylinders as Source of Power for Rural Industries Development in Pakistan. World Applied Sciences Journal. 2: 127-130.

Zarazúa, G. (2008). Evaluación de las contribuciones naturales y antropogénicas de los metales pesados Cr, Fe, Cu, Zn, Hg y Pb y su distribución en el agua y sedimento en el Curso Alto del Río Lerma, Tesis doctoral en Ciencias del Agua. Centro Interamericano de Recursos del Agua. Facultad de Ingeniería. Universidad Autónoma del Estado de México. Estado de México. pp. 37.

Zarazúa, G., Tejeda, S.; Ávila, P., Carapia, L., Carreño, C., Balcázar, M. (2011). Metal content and elemental composition of particles in cohesive sediments of the Lerma River, México. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), Gerencia de Ciencias Ambientales. Estado de México.