



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Evaluación del proceso de digestión anaeróbica de vinaza pretratada con procesos avanzados de oxidación como alternativa energética de implementación tecnológica en un proceso de producción de etanol a partir de caña de azúcar

Juan Carlos Clavijo Salinas

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería y Administración, Departamento de Ingeniería
Palmira, Colombia
2015

Evaluación del proceso de digestión anaeróbica de vinaza pretratada con procesos avanzados de oxidación como alternativa energética de implementación tecnológica en un proceso de producción de etanol a partir de caña de azúcar

Juan Carlos Clavijo Salinas

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ingeniería Agroindustrial

Directoras:

M.Sc. Judith Rodríguez Salcedo

Ph.D. Irma Janeth Sanabria Gómez

Línea de Investigación:

Biocombustibles

Grupo de Investigación:

Eficiencia Energética y Energías Alternativas (GEAL)

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería y Administración, Departamento de Ingeniería

Palmira, Colombia

2015

A mi familia, en especial a mis padres, por su valioso apoyo y paciencia.

A Johana, por inspirarme a dar siempre lo mejor de mí.

:

.

Agradecimientos

Doy las gracias en primer lugar a Dios, porque estoy vivo, estoy bien y tengo la posibilidad de enfrentar retos como éste para superarme.

A mis directoras de tesis, las profesoras Judith Rodríguez Salcedo y Janeth Sanabria Gómez. Les agradezco profundamente a ambas por su apoyo y orientación en el desarrollo de esta tesis, por guiarme en mis primeros pasos en la investigación y, sobretodo, por su valiosa amistad. Cada una, de manera especial, contribuyó en mí para crecer como persona y como profesional.

También agradezco a los profesores Héctor Mario Gutiérrez, Fiderman Machuca y Nilson Marriaga, de la Universidad del Valle, por su valiosa asesoría en los momentos decisivos de esta tesis.

Agradezco al Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación (COLCIENCIAS) y su programa Jóvenes Investigadores, por el apoyo financiero otorgado a este trabajo. También al Grupo de Investigación en Eficiencia Energética y Energías Alternativas (GEAL) de la Universidad Nacional de Colombia – Sede Palmira y al Grupo de Investigación en Procesos Avanzados para Tratamientos Químicos y Biológicos (GAOX) de la Universidad del Valle, por todo el apoyo brindado.

Agradezco especialmente a mis compañeros de trabajo Marcela Nández y Juan Camilo León, sin su ayuda no hubiese sido posible llevar a cabo tantas tareas. Gracias a Luis Andrés Betancourt, Dany Mercedes Acevedo y todos los tesistas del grupo GAOX, así como a M^a Isabel Gutiérrez, Natalia Perea, Jeny Iburgüen y Jorge Angulo por parte del grupo GEAL. A todos ellos les agradezco profundamente por compartir sus ideas, brindarme sus consejos, su apoyo y valiosa amistad.

Finalmente, el agradecimiento más profundo y sentido es para mi familia, en especial a mis padres Elizabeth y Juan Carlos, por su ejemplo de lucha y tenacidad, quienes me han apoyado siempre y vivieron conmigo las dichas y las angustias durante estos años de estudio. También agradezco de manera especial a mi tía Nubia y a mi abuelo José por su valioso apoyo durante todo este tiempo, y a Johana, por estar siempre a mi lado. Gracias a todos por el amor y la paciencia que me han tenido, esto lo hago por ustedes.

Resumen

Colombia produce diariamente 1,250,000 litros de etanol a partir de la caña de azúcar, generando entre 9 y 14 veces su equivalente en vinaza, un efluente con pH ácido y alto contenido de materia orgánica, que se concentra con calor, consumiendo alrededor de 600 kWh y emitiendo 291.4 kg CO₂ por cada m³ de vinaza. En este trabajo se evaluó la digestión anaeróbica (DA) continua de vinaza pretratada con 4 procesos avanzados de oxidación (PAO): foto-Fenton, H₂O₂/Luz solar, O₃ y O₃/H₂O₂ como alternativa energética al proceso industrial de concentración. El sistema de DA consistió en cinco Filtros Anaeróbicos de Flujo Ascendente (FAFA) idénticos, empacados con estopa de coco. El acople O₃ – DA incrementó el potencial de metano en un 45.27% respecto a la vinaza sin pretratar. El análisis de implementación tecnológica arrojó un potencial de disminución del consumo energético y de emisiones de CO₂ del 99.74% y 99.83%, respectivamente, concluyendo que esta es una alternativa potencial para la valorización de la vinaza.

Palabras clave: *vinaza, eficiencia energética, digestión anaeróbica, procesos avanzados de oxidación, implementación tecnológica.*

Abstract

Colombia produces 1,250,000 liters of ethanol per day from sugar cane, generating between 9 and 14 times its equivalent to vinasse, an effluent with acid pH and high organic matter content, which is concentrated with heat, consuming about 600 kWh and releasing 291.4 kg CO₂ per m³ of vinasse. In this work, continuous anaerobic digestion (AD) of vinasse pretreated with 4 oxidation advanced processes (OAP): photo-Fenton, H₂O₂/Sunlight, O₃ and O₃/H₂O₂ as energetic alternative to concentration industrial process. AD system consisted of 5 identical Upflow Anaerobic Filters (UAF), packed with coconut coir. O₃-AD coupling increased methane yield in 45.27% respect to untreated vinasse. Technologic implementation analysis showed an energy consumption and CO₂ emission decreasing of 99.74 % and 99.83 %, respectively, concluding that this is a potential alternative for vinasse valorization.

Key words: *Vinasse, energetic efficiency, anaerobic digestion, advanced oxidation process, technologic implementation.*

Contenido

	Pág.
Resumen	IX
Lista de figuras.....	XIII
Lista de tablas	XV
Introducción	1
1. Definición del problema.....	3
1.1 Preguntas de investigación	5
2. Objetivos.....	7
2.1 Objetivo general.....	7
2.2 Objetivos específicos	7
3. Hipótesis.....	9
4. Marco teórico.....	11
4.1 Análisis energético en procesos productivos industriales.....	11
4.1.1 Sistemas de gestión energética	12
4.1.2 Equipos de alta eficiencia.....	16
4.1.3 Aprovechamiento energético de residuos.....	17
4.2 Digestión anaeróbica de compuestos orgánicos	18
4.2.1 Fases de la digestión anaeróbica	20
4.2.2 Factores de la digestión anaeróbica	24
4.2.3 Inhibidores de la digestión anaeróbica	25
4.2.4 Sistemas modernos de digestión anaeróbica	27
4.3 Procesos avanzados de oxidación.....	28
4.3.1 Procesos fotoquímicos	30
4.3.2 Procesos no fotoquímicos	32
5. Marco contextual.....	35
5.1 El proceso de generación y concentración de vinaza	35
5.2 La vinaza como sustrato para la digestión anaeróbica.....	37
5.3 Antecedentes de investigación	40
6. Materiales y métodos	45
6.1 Localización de los experimentos	45
6.2 Fase 1: Evaluación del pretratamiento de vinaza con diferentes PAOs.	45
6.2.1 Recolección y conservación de la vinaza	45

6.2.2	Unidad experimental.....	45
6.2.3	VARIABLES EXPERIMENTALES.....	49
6.2.4	Modelo estadístico de análisis y elección de los PAOs para la etapa biológica50	
6.3	Fase 2: Evaluación de los acoples PAO - anaeróbico	50
6.3.1	Unidad observacional	50
6.3.2	VARIABLES OBSERVACIONALES	55
6.4	Fase 3: Comparación energética entre procesos actuales y prospectivos.....	55
6.4.1	Selección del proceso industrial de referencia	55
6.4.2	Diagnóstico de recorrido del proceso industrial de referencia	56
6.4.3	Diseño de la implementación tecnológica del proceso propuesto	57
7.	Resultados y discusiones	59
7.1	Caracterización de la vinaza.....	59
7.2	Fase 1: Pretratamiento de vinaza con PAOs	59
7.2.1	Variación de parámetros fisicoquímicos en PAOs fotoquímicos.....	60
7.2.2	Variación de parámetros fisicoquímicos en PAOs con ozono	64
7.2.3	Comentarios finales sobre los experimentos con PAOs	67
7.3	Fase 2: Digestión anaeróbica de vinaza pretratada con PAOs	68
7.3.1	Aclimatación de los reactores	69
7.3.2	Operación de los reactores FAFA en continuo.....	70
7.4	Fase 3: Comparación energética entre el proceso propuesto y el proceso industrial de referencia para el aprovechamiento de vinazas	82
7.4.1	Elección del proceso industrial de referencia	82
7.4.2	Diagnóstico de recorrido del proceso industrial de referencia	86
7.4.3	Diseño de la implementación tecnológica de la digestión anaeróbica en el proceso industrial de producción de alcohol carburante	89
8.	Conclusiones y recomendaciones	99
8.1	Conclusiones.....	99
8.2	Recomendaciones.....	100
A.	Anexo: Datos de operación de un proceso de concentración de vinaza en dos etapas – 1 mes	103
B.	Anexo: Protocolos de análisis fisicoquímicos	105
	Bibliografía	109

Lista de figuras

	Pág.
Figura 4-1 . Ejemplo de una etapa en un diagrama energético productivo.....	13
Figura 4-2 . Fases de la digestión anaerobia	20
Figura 4-3 . Clasificación de los procesos avanzados de oxidación.....	29
Figura 5-1 . Diagrama del proceso de obtención de alcohol carburante y concentración de vinaza.....	35
Figura 6-1 . Cámara de simulación solar SUNTEST - XLS	46
Figura 6-2 . Montaje experimental para las pruebas con ozono: a) columna empacada y b) generador de ozono.	48
Figura 6-3 . Espectrofotómetro utilizado en los análisis	49
Figura 6-4 . Esquema del reactor FAFA.....	51
Figura 6-5 . Bomba peristáltica utilizada en el montaje de los reactores FAFA.....	53
Figura 6-6 . Montaje de un reactor FAFA.....	54
Figura 7-1 . Variación de parámetros fisicoquímicos en vinaza tratada con PAOs fotoquímicos.....	61
Figura 7-2 . Variación de parámetros fisicoquímicos en vinaza tratada con procesos que involucran ozono	65
Figura 7-3 . Características de las vinazas seleccionadas para el acople biológico.....	69
Figura 7-4 . Remoción diaria de DQO en diferentes acoples PAO - anaeróbico	71
Figura 7-5 . Producción de biogás en los acoples PAO-anaeróbico.....	72
Figura 7-6 . Concentración de metano en el biogás producido en los acoples PAO-anaeróbico	73
Figura 7-7 . Producción de metano en acoples PAO – anaeróbico: a) producción de metano, b) potencial de metano	74
Figura 7-8 . Comparación entre la DQO total removida y el metano total producido en los cinco acoples PAO-anaerobio evaluados por 70 días.....	75
Figura 7-9 . Concentración de ácidos grasos volátiles (AGV) en el efluente.....	79
Figura 7-10 . Consumo de energía en un proceso de concentración de vinaza en una etapa	84
Figura 7-11 . Consumo de energía en un proceso de concentración de vinaza en dos etapas	85
Figura 7-12 . Diagrama de bloques del proceso de concentración de vinaza en dos etapas	87
Figura 7-13 . Diagrama energético - productivo del proceso de producción de alcohol carburante con concentración de vinaza en dos etapas	88

Figura 7-14 . Diseño de la implementación tecnológica del proceso de digestión anaeróbica de vinaza en un proceso industrial - base de cálculo de 1 día	91
Figura 7-15 . Sistema propuesto para el acondicionamiento del biogás	93
Figura 7-16 . Esquema de un ciclo combinado de generación y potencia	95
Figura 8-1 . Sistema de desplazamiento para la medición del volumen de biogás	108

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 4-1 . Organización de datos de consumo energético.....	15
Tabla 4-2 . Composición aproximada del biogás en función del sustrato utilizado	19
Tabla 4-3 . Concentraciones de compuestos orgánicos inhibitorios del proceso anaeróbico	26
Tabla 4-4 . Potenciales REDOX de algunos agentes oxidantes	30
Tabla 5-1 . Composición química de la vinaza resultante del proceso de obtención de etanol con diferentes composiciones del sustrato.....	38
Tabla 6-1 . Diseño experimental para los tratamientos fotoquímicos.....	47
Tabla 6-2 . Diseño experimental para los tratamientos con ozono	48
Tabla 6-3 . Descripción de las variables de respuesta en los pretratamientos	49
Tabla 6-4 . Descripción de las variables de respuesta en los procesos biológicos	55
Tabla 7-1 . Caracterización fisicoquímica de la vinaza cruda utilizada en este estudio ..	59
Tabla 7-2 . Pretratamientos escogidos para el acople biológico.....	68
Tabla 7-3 . Rangos de valores de los parámetros en el proceso anaeróbico durante la aclimatación	70
Tabla 7-4 . Potencial promedio de producción de metano en los acoples PAO-anaeróbico evaluados.....	76
Tabla 7-5 . Comparación de resultados en el proceso de digestión anaeróbica de vinaza en la literatura y en el presente estudio	77
Tabla 7-6 . Comparación de la eficiencia de obtención de metano en un proceso de digestión anaeróbica de vinaza en régimen batch y continuo	82
Tabla 7-7 . Identificación de energéticos utilizados en los procesos de producción de alcohol carburante.....	83
Tabla 7-8 . Consumo de energía en un proceso de concentración de vinaza en una etapa - base de cálculo de 1 día	84
Tabla 7-9 . Consumo de energía en un proceso de concentración de vinaza en dos etapas - base de cálculo de 1 día.....	85
Tabla 7-10 . Balance de masa y energía del proceso de ozonización de vinaza	90
Tabla 7-11 . Balance de masa y energía en el proceso de digestión anaeróbica propuesto para la industria - base de cálculo de 1 día	92
Tabla 7-12 . Tecnologías de almacenamiento de biogás	94
Tabla 7-13 . Balance de masa y energía del acondicionamiento y almacenamiento del biogás - base de cálculo de 1 día	94
Tabla 7-14 . Estimación de la energía eléctrica entregada por el proceso propuesto.....	96
Tabla 7-15 . Balance de energía de los procesos propuestos integrados.....	97

Introducción

En el proceso de producción de bioetanol uno de los subproductos con mayor importancia es la vinaza, debido a su cantidad y composición química. En promedio se producen entre 9 y 14 litros de vinaza por cada litro de etanol (Jiménez, Borja, & Martín, 2003; Ribeiro & Silva, 2009; J. Rodríguez, 2009). En los cinco ingenios productores de etanol en el Valle del Cauca se adoptó una tecnología proveniente de la India, con la cual se producen entre 2 y 4 litros de vinaza mediante procesos de reciclaje a fermentación y concentración en una y dos etapas (Larrahondo, 2007).

Los actuales usos a la vinaza concentrada en el país son el fertirriego en suertes cañeras, y la hidratación en compostaje. No obstante, la evaporación parcial del agua contenida en la vinaza durante el proceso de concentración es una operación de elevado costo energético, y prácticas como el compostaje y la fertilización líquida tienen inconvenientes que pueden limitar su uso en el largo plazo (J. Rodríguez, 2009).

Debido al alto contenido de materia orgánica de la vinaza, 65 a 150 g DQO mL⁻¹ (Gil, 2012; Martín, 2002; Pinto, 1999; Siles, García-García, Martín, & Martín, 2011), la digestión anaeróbica (DA) es una opción tecnológica atractiva para su aprovechamiento, como productor de energía de uso final (biogás rico en metano) y de un compuesto mineralizado con potencial fertilizante (Ribeiro & Silva, 2009). La producción de metano en la DA puede alcanzar valores de 0.3 a 0.5 m³ de metano por Kg de DQO (Tewari et al. 2007; Grisi et al. 2011). No obstante, al ser un proceso llevado a cabo por bacterias, el pH, la temperatura y la composición del sustrato, entre otras, son de vital importancia para su crecimiento y producción de biogás (Grisi et al., 2011).

La presencia de compuestos orgánicos fenólicos en la vinaza son capaces de inhibir el crecimiento de las bacterias anaeróbicas y por tanto reducir la eficiencia del proceso (Martín, 2002; Sunil Kumar, Gupta, & Singh, 2007). Por esta razón, para usar la vinaza como sustrato para bacterias anaeróbicas, es preciso degradar previamente estos

compuestos. Una manera de hacerlo es utilizando procesos avanzados de oxidación (PAOs), los cuales pueden desestabilizar la estructura de estos compuestos y hacer de la vinaza un sustrato más asimilable para las bacterias anaeróbicas (Litter, 2005).

Los PAOs como paso previo a procesos biológicos tanto aerobios como anaerobios, para el tratamiento y/o aprovechamiento de diferentes efluentes industriales, se han aplicado en la vinaza (Javier Benitez, Real, Acero, Garcia, & Sanchez, 2003; Martín, 2002; Mosteo, Ormad, & Ovelleiro, 2007; Siles et al., 2011), aguas de lavado en la extracción de aceite de oliva (El-Gohary, Badawy, El-Khateeb, & El-Kalliny, 2009), aguas de uso agrícola contaminadas con pesticidas (Lapertot, Ebrahimi, Dazio, Rubinelli, & Pulgarin, 2007), lixiviados de rellenos sanitarios (Vilar et al., 2011) entre otros.

Países como España, India, Suiza, Portugal y Argentina son pioneros en estas aplicaciones. Para el caso colombiano, el Grupo de Investigación en Procesos Avanzados de Oxidación para Tratamientos Biológicos y Químicos (GAOX) de la Universidad del Valle, lidera en el ámbito nacional la investigación en el empleo de los PAOs acoplados a procesos biológicos con un enfoque de valorización de residuos agroindustriales, tales como la vinaza procedente de los ingenios productores de alcohol carburante del suroccidente del país. No obstante, hasta el momento no se han evaluado comparativamente acoples PAO-biológico en régimen continuo para el aprovechamiento de vinazas procedentes de los ingenios de la región.

En este documento se presenta un trabajo de investigación donde se evaluó, a escala de laboratorio, el efecto de diferentes (PAOs) sobre la eficiencia de la digestión anaeróbica de manera acoplada en régimen continuo, utilizando vinaza como sustrato, y se determinó la rentabilidad energética y ambiental de dicho acople frente a los procesos actuales de tratamiento y disposición final de este efluente. Los PAOs evaluados fueron: foto-Fenton, peróxido de hidrógeno en presencia de luz solar, ozonización y ozonización en presencia de peróxido de hidrógeno

1. Definición del problema

La vinaza es el efluente principal en el proceso de destilación de etanol. Procesos productivos demuestran que es normal generar entre 9 y 14 Litros de vinaza diluida por cada litro de etanol obtenido (Jiménez et al. 2003; Ribeiro & Silva 2009; Rodríguez 2009). Por otra parte, la vinaza se caracteriza por su elevado contenido de materia orgánica, 65 a 150 g DQO mL⁻¹, y su bajo pH, 3.7 a 4.57 (Pinto 1999; Martín 2002; Ribeiro & Silva 2009; Siles et al. 2011; Gil Molano et al. 2012); además presenta altos contenidos de sustancias inorgánicas como nitrógeno, potasio, fosfatos, calcio y sulfatos (Acharya, Mohana, & Madamwar, 2008; Mohana, Desai, & Madamwar, 2007) y otros compuestos como fenoles, melanoidinas, antocianinas y taninos (Kumar et al., 1997). Esta complejidad química dificulta el tratamiento y disposición final de la vinaza.

Ante esta realidad, y con el fin de satisfacer sosteniblemente la creciente demanda nacional de etanol impulsada por la ley 693 de 2001 (Ministerio de Minas y Energía, 2001), las industrias destiladoras del Valle del Cauca implementaron una tecnología desarrollada por la compañía hindú Praj Industries Ltda., la cual consiste en reciclar de la vinaza hacia la etapa de fermentación y posteriormente concentrarla, logrando así producir de 2 a 4 litros de vinaza por cada Litro de etanol (Larrahondo, 2007). De este modo, si en Colombia se producen 1.075.000 Litros de etanol por día (Fedebiocombustibles 2010), se pueden generar alrededor de 3.225.000 litros de vinaza en el mismo periodo. Esta tecnología implementada por los ingenios vallecaucanos incluye procesos de concentración de vinaza por evaporación en una y dos etapas, para luego utilizarlas en la producción de compost y fertilizantes líquidos, respectivamente. No obstante, la concentración de la vinaza por evaporación representa un elevado costo energético para estas industrias (J. Rodríguez, 2009).

La digestión anaeróbica (DA) es una opción tecnológica atractiva para el aprovechamiento de vinazas, como productor de energía (biogás) de uso final y de un agente fertilizante (Ribeiro & Silva, 2009) utilizable en el compostaje. La producción de metano en la DA

- 4 Evaluación del proceso de digestión anaeróbica de vinaza pretratada con PAOs como alternativa energética de implementación tecnológica en un proceso de producción de etanol a partir de caña de azúcar
-

puede alcanzar valores de 0.3 a 0.5 m³ de metano por Kg de DQO (Grisi et al., 2011; Tewari et al., 2007). No obstante, la eficiencia de la DA, expresada en este estudio como el volumen de metano producido en relación con la cantidad de vinaza alimentada, se asocia con el diseño y operación del reactor, la colonia bacteriana y la presencia de inhibidores en el sustrato (Grisi et al., 2011). Así, la complejidad química de la vinaza representa un desafío para la implementación de la DA, ya que contiene compuestos orgánicos persistentes como los fenoles, los cuales pueden afectar el crecimiento de las bacterias productoras de metano (Martín, 2002).

Los Procesos Avanzadas de Oxidación (PAOs) son tratamientos de descomposición química basados en la liberación de radicales libres con elevado poder oxidante, que representan una opción para convertir esta clase de compuestos persistentes (inhibitorios y refractivos) en moléculas más simples y de bajo peso molecular, fácilmente utilizables por microorganismos anaeróbicos (Litter, 2005). Estos tratamientos han sido empleados en la degradación de compuestos refractivos en efluentes industriales, arrojando resultados satisfactorios (Al Momani, Shawaqfeh, & Shawaqfeh, 2007; Martín, 2002; Shawaqfeh & Al Momani, 2010; Siles et al., 2011).

En la mayoría de los estudios consultados, el poder oxidante de los PAOs ha sido empleado en la reducción de la materia orgánica en diferentes efluentes industriales y domésticos y, en menor medida, como proceso preliminar acoplado a procesos biológicos para mejorar su eficiencia (Martín et al., 2002, Siles et al., 2011). Sin embargo, para el caso de la vinaza, no se ha realizado a la fecha un estudio comparativo de diferentes acoples PAO – anaeróbico en régimen continuo, en términos de producción de metano.

Es pertinente, por lo tanto, evaluar el efecto de los PAOs sobre la eficiencia de la digestión anaeróbica como alternativa de aprovechamiento de la vinaza, a fin de conocer si el acople entre estas dos tecnologías resulta en un incremento en la tasa de producción de metano tal, que haga de esta propuesta una alternativa energéticamente atractiva para los ingenios productores de etanol en Colombia.

1.1 Preguntas de investigación

¿Pueden los procesos avanzados de oxidación (PAOs) transformar químicamente la vinaza sin disminuir significativamente su contenido de materia orgánica?

¿Los acoples PAO-digestión anaeróbica permiten aumentar la producción de metano? De ser cierto, ¿cuál es el acople que permite alcanzar la mayor producción de metano?

¿Es el acople PAO - biológico una alternativa energética competitiva frente a las tecnologías actuales de disposición de vinazas?

2. Objetivos

2.1 Objetivo general

Evaluar el proceso de digestión anaeróbica de vinaza pretratada, mediante procesos avanzados de oxidación (PAOs), como alternativa energética de implementación tecnológica en un proceso de producción de etanol a partir de caña de azúcar”.

2.2 Objetivos específicos

- Evaluar la eficiencia del pretratamiento de vinaza mediante cuatro procesos avanzados de oxidación.
- Evaluar la producción de metano en el proceso de digestión anaeróbica de vinaza pretratada con cuatro procesos avanzados de oxidación (PAO).
- Comparar energéticamente el acople PAO – anaeróbico seleccionado por mayor producción de metano con la tecnología de disposición actual de vinaza en un proceso de producción de etanol a partir de caña de azúcar.

3.Hipótesis

- HA1: Los procesos avanzados de oxidación pueden cambiar las características fisicoquímicas en la vinaza, sin disminuir significativamente su contenido de materia orgánica.
- HA2: Es posible incrementar la producción de metano en un proceso de digestión anaerobia de vinaza en régimen continuo, tratándola previamente con un proceso avanzado de oxidación.
- HA3: La digestión anaeróbica de vinaza pretratada con un proceso avanzado de oxidación es una alternativa energética favorable frente a la tecnología de disposición actual de vinaza en un proceso de producción de etanol a partir de caña de azúcar.

4.Marco teórico

4.1 Análisis energético en procesos productivos industriales

El uso de la energía es un componente de enormes implicaciones técnicas, económicas y ambientales para cualquier proceso industrial. Por ello la importancia de que las organizaciones cuenten con herramientas para gestionar la energía eficientemente; siendo la normatividad la primera referencia práctica para este fin.

En el ámbito internacional la normatividad contempla estándares de gestión enfocados a diferentes aspectos clave de las organizaciones, tales como las ISO1 9000, que se enfocan en los estándares de calidad; las OSHAS 18000, que se relacionan con la seguridad y salud laboral; y las ISO 14000, orientadas a la disminución del impacto ambiental de los procesos industriales, siendo ésta el caso más representativo en relación al uso de la energía. No obstante, este tema se encuentra inmerso en otros aspectos de la norma como las emisiones a la atmósfera, vertidos al agua, descargas al suelo, uso de materias primas y recursos naturales, emisiones de calor, radiación, vibración, residuos y subproductos, y propiedades físicas como color, tamaño, forma, apariencia (ICONTEC, 2004).

El estándar internacional de desempeño ambiental es amplio, dejando en muchos casos de lado la gestión energética. Todo lo anterior motivó a la creación de un sistema dedicado exclusivamente a la gestión de la energía, dando como resultado la ISO 50001, la cual fue publicada en 2011 y especifica los requerimientos para establecer, implementar, mantener y mejorar un sistema de administración de la energía.

¹ International Organization for Standardization

En Colombia, la administración de la energía ya contaba con soporte legal diez años antes, mediante la Ley 967 de 2001, la cual establece el Uso Racional de la Energía (URE). En el artículo 3 de esta ley, el URE se define como el aprovechamiento óptimo de la energía en todas las cadenas energéticas, desde la selección de la fuente energética, su producción, transformación, transporte, distribución y consumo, incluyendo su reutilización cuando sea posible, buscando en todas y cada una de las actividades de la cadena el desarrollo sostenible.

En resumen, la ley contempla tres campos estratégicos para el URE: sistemas de gestión energética, equipos de alta eficiencia y nuevas fuentes de energía (aprovechamiento de residuos). A continuación se describen cada una de ellas.

4.1.1 Sistemas de gestión energética

La gestión energética se puede definir como un esfuerzo organizado y estructurado para alcanzar la máxima eficiencia en el suministro, conversión y uso de la energía, sin perjuicio del confort, productividad y calidad de la producción. Este es un aspecto que toda empresa debe considerar, sobre todo si el costo de la energía supone un porcentaje importante de sus costos de operación, lo que conllevará a mejorar su rentabilidad (Campos-Avella et al., 2007).

Una parte esencial en la gestión energética de una organización es la disponibilidad y aplicación de herramientas que permitan determinar los indicadores de eficiencia energética, su comportamiento, los equipos involucrados, las metas de reducción de consumo y los potenciales de ahorro energético a corto, mediano y largo plazo. A continuación se describen las herramientas de análisis energético contempladas por la Unidad de Planeación Minero Energética.

- Diagnóstico de recorrido

Antes de tomar cualquier decisión relacionada con el desempeño energético de un proceso productivo, es indispensable conocer aspectos fundamentales como los principales energéticos y los equipos involucrados en el proceso, esto con el fin de encontrar los

puntos críticos de ineficiencia energética. Algunos de los puntos comúnmente encontrados son:

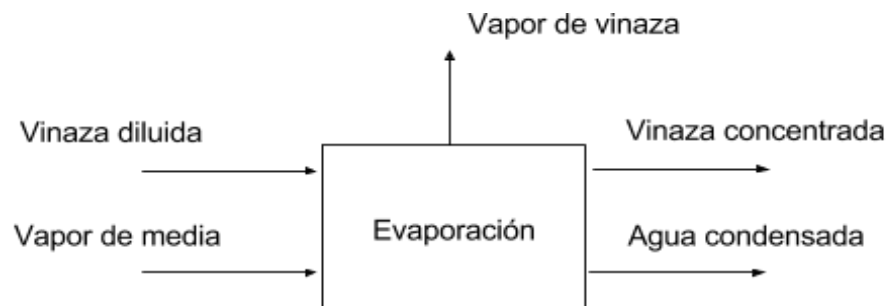
Cuellos de botella productivos. Esto ocurre cuando en una misma línea de producción hay equipos con diferentes capacidades de producción, lo que ocasiona ciclos de trabajo sub cargados o intermitentes.

Equipos sobrediseñados. Cuando se emplean equipos con mayor capacidad de la requerida en el proceso, éstos deben operar en el punto de eficiencia mínima, generando un gasto energético innecesario.

- Diagrama energético – productivo

Esta herramienta consiste en un diagrama de bloques de los principales procesos productivos, donde se incluyen las diferentes etapas y sus respectivos balances de masa y energía (Figura 4-1; **Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). Esto permite identificar de manera rápida cuáles son las etapas de mayor consumo energético, así como los puntos de mayor generación de materiales residuales y efluentes energéticos² (Campos-Avella et al. 2007).

Figura 4-1 . Ejemplo de una etapa en un diagrama energético productivo



Fuente: autor

² Entiéndase como las formas de energía que emanan de algunas etapas del proceso, y que son susceptibles de aprovechamiento. El principal ejemplo es el calor.

Lo anterior tiene como finalidad mostrar las posibilidades de mejorar la eficiencia energética global del proceso, bien sea mediante cambios en las prácticas en el uso de recursos o mediante implementación de diferentes tecnologías.

Otro término asociado al diagrama energético productivo es la **Producción Equivalente**, la cual se define como el producto entre la suma de cada subproducto o producto generado en el proceso y la tasa de consumo energético (Campos-Avella et al. 2007). Generalmente, la producción equivalente se calcula para los energéticos más importantes del proceso, y se puede probar mediante un diagrama de correlación entre el consumo y la producción equivalente.

- Caracterización energética

En la caracterización energética se utiliza toda la información recolectada en los pasos anteriores para identificar potenciales de ahorro energético, bien sea mediante cambios en la gestión de la producción, o cambios tecnológicos. Así, esta metodología constituye un criterio de decisión para determinar a qué nivel es necesario modificar el proceso productivo.

En primer lugar, es necesario tener en cuenta que en todo proceso productivo existen equipos y áreas, cuyo consumo energético es representativo dentro de la empresa. Por esta razón, y con el fin de dirigir eficazmente la caracterización energética de la empresa, es necesario identificarlos. Esto se logra mediante la realización de un **Censo de carga**, que consiste fundamentalmente en medir, con instrumentos especializados, la potencia consumida por los diferentes equipos asociados al proceso, en un determinado periodo de tiempo.

Luego se utiliza un **Diagrama de Pareto**, una herramienta estadística que permite identificar el 20% de las causas que provoca el 80% de los efectos en cualquier fenómeno estudiado. Para elaborar el Diagrama de Pareto, partiendo de la información proporcionada en el censo de carga, se procede a organizar en una tabla los equipos de acuerdo a la

potencia consumida de mayor a menor. En seguida se calculan los porcentajes de consumo individual y acumulado, como se muestra en la **Tabla 4-1**.

Una vez organizados los datos de consumo, se procede a elaborar el diagrama, el cual consta de barras verticales por categorías (equipos) en orden de consumo descendente. El eje vertical izquierdo corresponde a los consumos energéticos absolutos y el eje vertical derecho, a los consumos energéticos relativos.

Cuando se caracterizan procesos productivos demasiado grandes o estructurados, es conveniente realizar primero un Diagrama de Pareto general que incluya todos los portadores energéticos empleados en el proceso. Después de identificar el portador que genera el 80% del consumo energético del proceso, se procede a elaborar otro Diagrama de Pareto para identificar el 20% de las áreas asociadas a ese portador que generan el 80% del consumo.

Tabla 4-1 . Organización de datos de consumo energético

Equipo	Potencia nominal unitaria (KW)	Consumo energético mensual absoluto (KJ)	Consumo energético mensual relativo (%)	Consumo energético mensual relativo acumulado (%)
E ₁	P ₁	C ₁	R ₁	RA ₁
E ₂	P ₂	C ₂	R ₂	RA ₂
E ₃	P ₃	C ₃	R ₃	RA ₃
...
E _n	P _n	C _n	R _n	RA _n

Fuente: Campos – Avella et al, 2007

Después se procede a elaborar nuevamente un Diagrama de Pareto en esas áreas para identificar el 20% de los equipos responsables del 80% del consumo energético. Este proceso se llama **Estratificación**.

Esta herramienta permite conocer, con una precisión aún mayor, hacia dónde se deben dirigir los esfuerzos en la caracterización energética, de modo que las medidas que se

tomen tengan el mayor impacto posible en la reducción del consumo energético del proceso productivo en general.

Una manera alternativa de representar el comportamiento del consumo energético de cada portador, área o equipo priorizado dentro del proceso productivo, es el **Gráfico de consumo y producción en el tiempo (C-P vs. t)**, el cual muestra la variación simultánea del consumo energético y la producción en un determinado período de tiempo. Esto tiene como principal utilidad la identificación de períodos de consumo energético anormal respecto a la producción, así como sus posibles causas.

Existe otro gráfico que permite un análisis más detallado de la variación del consumo y la producción, denominado **Gráfico de consumo – producción (C vs. P)**. Esta herramienta permite no sólo correlacionar matemáticamente estas dos variables, sino también el establecimiento de la línea base de consumo energético y el potencial de ahorro energético, a través de la identificación de consumos energéticos no asociados a la producción.

Otras herramientas de especial utilidad para el análisis energético de procesos productivo son el **Diagrama índice de consumo – producción (IC vs. P)** y el **Gráfico de tendencias o de sumas acumulativas (CUSUM)**, los cuales ayudan a evaluar la eficiencia energética en un periodo dado y de forma acumulada, respectivamente.

4.1.2 Equipos de alta eficiencia

En la búsqueda del mejoramiento de la eficiencia energética de un proceso productivo, es posible encontrar que se requieren medidas de gestión en la producción, pero también es posible determinar que, sin importar cuán afinadas sean las estrategias de gestión, el proceso mismo desde su concepción representa una limitante para su desempeño energético.

Se hace necesario, por lo tanto, comenzar a evaluar estrategias de reconfiguración tecnológica que conduzcan a una mejora en la eficiencia energética del proceso productivo industrial. Entre las estrategias de reconfiguración tecnológica más documentadas para

mejorar la eficiencia energética de los procesos, se menciona la cogeneración, que se define como un proceso de producción combinada de energía eléctrica y energía térmica, que hace parte integrante de una actividad productiva, destinadas ambas al consumo propio o de terceros y destinadas a procesos industriales o comerciales (CREG, 1996). La cogeneración incluye una serie de tecnologías probadas, confiables y rentables que tienen una contribución importante, tanto para la demanda mundial de calor y electricidad, como para la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero – GEI (IEA, 2008). A nivel mundial, Dinamarca es el país líder mundial en porcentaje de cobertura de la demanda nacional de energía eléctrica mediante cogeneración, con más del 50% (FENERCOM, 2010).

4.1.3 Aprovechamiento energético de residuos

La generación de residuos es una consecuencia directa de cualquier tipo de actividad desarrollada por el hombre y su manejo constituye uno de los mayores problemas ambientales a los que se enfrentan las ciudades, puesto que su generación aumenta conjuntamente con la urbanización y la industrialización y con el aumento de la población.

La industria particularmente ha tenido una evolución desde un enfoque de ingeniería sanitaria, en los años 60, en la cual las emisiones eran controladas con filtros, tratamientos de efluentes y depositar los residuos sólidos, sin cuestionar su volumen o peligrosidad. Ya hacia los años 80, el enfoque se orientó hacia la reutilización y reciclaje de los residuos generados, para luego evolucionar hacia el objetivo de la prevención y minimización de los residuos generados en los procesos industriales, trabajando en la mejora de los procesos y procedimientos, la tecnología y la gestión (Acuña, 1997). No obstante, el camino hacia un proceso con cero emisiones, requiere una estrategia sólida y contundente que permita dar valor a cada componente que no hace parte del producto principal del proceso. Esto es, aprovechar y valorizar eficientemente cada residuo, un enfoque que ha marcado una tendencia mundial, al permitir obtener productos o subproductos que puedan ser reintroducidos en los ciclos económicos. Esto trae varias ventajas como (MAVDT, 2008):

- Reducción en la demanda de recursos naturales
- Disminución en el consumo de energía
- Reducción de la contaminación ambiental
- Aumento de la vida útil de los sitios de disposición final de residuos
- Beneficios económicos por la venta de materiales recuperados

Para el diseño de un sistema de aprovechamiento y valorización de residuos, se debe tener en cuenta que exista un consenso entre los generadores, transformadores y consumidores del residuo a aprovechar y valorizar. Además, dependiendo del proceso a implementar, el producto final deberá tener un precio y su comercialización estará sujeta a los efectos de la oferta y demanda (MAVDT 2008).

La generación de energía renovable, en particular, reúne los beneficios anteriormente mencionados, convirtiéndola en una de las alternativas más atractivas para el aprovechamiento y valorización de residuos en general (Eriksson, Bisailon, Haraldsson, & Sundberg, 2014; Hosseini Koupaie, Barrantes Leiva, Eskicioglu, & Dutil, 2014; IPCC, 2012; Ribeiro & Silva, 2009).

4.2 Digestión anaeróbica de compuestos orgánicos

La digestión anaeróbica o biodigestión de compuestos orgánicos es un proceso biológico en el cual un grupo de bacterias específicas descomponen la materia orgánica en ausencia de oxígeno molecular (O_2). Los productos obtenidos son fundamentalmente tres: un efluente estabilizado con bajo contenido de materia orgánica, un digestato mineralizado (N, P, K, Ca y otros compuestos) y el biogás (una mezcla de CH_4 , CO_2 , H_2 , H_2S , entre otros). La composición del biogás se relaciona directamente con el tipo de sustrato y el proceso, como se aprecia en la **Tabla 4-2**.

Tabla 4-2 . Composición aproximada del biogás en función del sustrato utilizado

Componente	Residuos ganaderos	Residuos agrícolas	Lodos de depuradora	Residuos industriales	Gas de vertedero
Metano	50-80%	50-80%	50-80%	50-70%	45-65%
CO ₂	30-50%	20-50%	20-50%	30-50%	34-55%
Agua	Saturado	Saturado	Saturado	Saturado	Saturado
Hidrógeno	0.2%	0-2%	0-5%	0-2%	0-1%
SH ₂	0-1%	100-700ppm	0-1%	0-8%	0.5-100ppm
NH ₃	Trazas	Trazas	Trazas	Trazas	Trazas
CO	0.1%	0-1%	0-1%	0-1%	Trazas
Nitrógeno	0-1%	0-1%	0-3%	0-1%	0-20%
Oxígeno	0-1%	0-1%	0-1%	0-1%	0-5%
Compuestos orgánicos	Trazas	Trazas	Trazas	Trazas	5 ppm (terpenos, ésteres...)

Fuente: (Wheatley, 1990)

La digestión anaeróbica puede ser vista como un ecosistema complejo en el cual grupos de microorganismos fisiológicamente diversos operan e interactúan en asociaciones simbióticas, sinérgicas, competitivas y antagónicas (Mohana, Acharya, & Madamwar, 2009).

Los tratamientos anaeróbicos como la biodigestión tienen ventajas frente a los aeróbicos, ya que no necesitan aireación y el biogás generado puede ser utilizado con fines energéticos. No obstante, la digestión anaeróbica es un proceso complejo que requiere un alto nivel de control para garantizar su correcto funcionamiento (Ortega, 2006).

La tecnología de digestión anaeróbica tiene aplicación en diferentes contextos, tales como en el tratamiento de residuos agropecuarios en una finca, el tratamiento de aguas servidas en una ciudad, o efluentes industriales de elevada peligrosidad. En todos ellos, existen objetivos comunes como: la obtención de energía, el mantenimiento de condiciones de salubridad y la estabilización de residuos de alta peligrosidad.

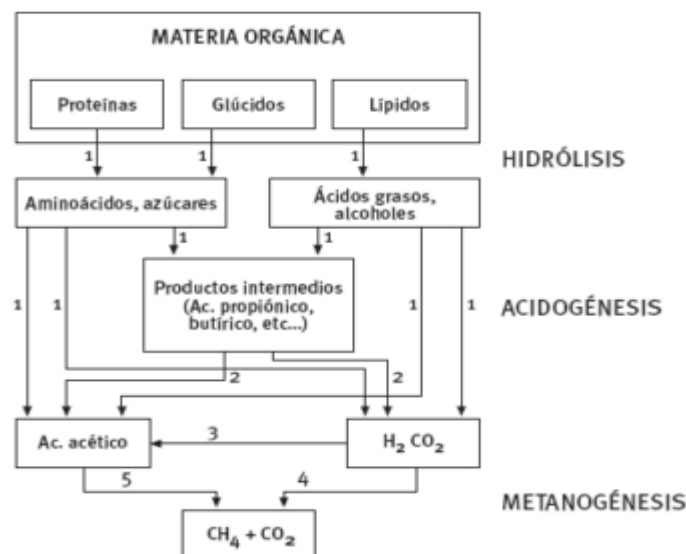
4.2.1 Fases de la digestión anaeróbica

El proceso de digestión anaeróbica involucra numerosas reacciones bioquímicas, muchas de las cuales ocurren simultáneamente. Estudios en el tema agrupan estas transformaciones en cuatro fases principales: hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis.

En primera instancia ocurre una hidrólisis de las partículas y moléculas complejas tales como polisacáridos, lípidos y proteínas, por la acción de enzimas extracelulares de las bacterias acidogénicas o fermentativas. Los productos de esta fase (mono y oligosacáridos, aminoácidos, ácidos grasos, etc.) son asimilados por estas bacterias dando lugar a moléculas de menor peso molecular como alcoholes, hidrógeno, dióxido de carbono, ácidos grasos de cadena corta, entre otros compuestos intermedios.

Finalmente, los ácidos grasos de cadena corta son transformados, por las bacterias acetogénicas, en ácido acético, hidrógeno y dióxido de carbono. A partir de estas moléculas, las bacterias metanogénicas producen metano. Un esquema general de este proceso se muestra en la Figura 4-2.

Figura 4-2 . Fases de la digestión anaerobia



Fuente: (Gil Molano, Sanabria Gómez, & Baena, 2012)

A continuación se describen con mayor detalle cada una de las fases del proceso de digestión anaeróbica, según lo describe Ortega (2006):

- **Hidrólisis**

Esta fase ocurre de manera extracelular, en la cual, las enzimas hidrolíticas producidas por bacterias fermentativas descomponen las moléculas complejas a fin de obtener otras de menor tamaño que puedan atravesar su pared celular y así poder ser asimiladas. De este modo, en la hidrólisis es donde se producen los sustratos orgánicos para las demás etapas de la digestión anaeróbica. Cuando hay un alto contenido de sólidos en el sustrato, la hidrólisis se convierte en la etapa limitante en la velocidad global del proceso. También depende de la temperatura del proceso, del tiempo de retención hidráulica, de la composición del sustrato, del tamaño de las partículas, del pH, de la concentración de NH_4^+ y de la concentración de productos de la hidrólisis.

La composición general de cualquier residuo orgánico incluye tres tipos básicos de macromoléculas: polisacáridos, lípidos y proteínas. Entre las estructuras moleculares presentes en la materia orgánica, los compuestos lignocelulósicos como la lignina, celulosa y hemicelulosa son los más difíciles de degradar por los microorganismos anaeróbicos. Esto es lo que limita la velocidad de la hidrólisis y por tanto de todo el proceso de digestión anaeróbica. Los principales productos de la hidrólisis de la celulosa son celobiosa y glucosa; en el caso de la hemicelulosa, son pentosas, hexosas y ácidos urónicos.

En el caso de los lípidos, la acción de enzimas hidrolíticas denominadas lipasas provocan la ruptura del enlace éster de los triacilglicéridos, dando lugar a la producción de glicerol y ácidos grasos de cadena larga.

Las proteínas son fuente de carbono y energía para los microorganismos anaeróbicos. Al ser degradadas por la acción de enzimas proteolíticas llamadas proteasas, dan lugar a la formación de aminoácidos con elevado valor nutricional utilizado por los microorganismos principalmente para la construcción de nuevo material celular. Una pequeña parte de los aminoácidos también es posteriormente degradada a ácidos grasos volátiles, dióxido de carbono, hidrógeno, amonio, y sulfuro de hidrógeno.

▪ **Acidogénesis o fermentación**

En esta etapa se da la formación de compuestos utilizables directamente por las bacterias metanogénicas (ácido acético, ácido fórmico, H_2) y otros compuestos orgánicos más reducidos (ácido propiónico, butírico, valérico, láctico y etanol, entre otros) que luego son oxidados por bacterias acetogénicas en la siguiente etapa del proceso. Las bacterias involucradas en esta etapa cuentan con diferentes mecanismos para la fermentación de carbohidratos, aminoácidos y ácidos grasos.

El principal producto de la hidrólisis de los carbohidratos, la glucosa, es fermentada por la ruta metabólica de Embden – Meyerhof o glucólisis, que tiene como principal intermediario el piruvato. Los principales microorganismos asociados a la degradación anaeróbica de la glucosa son los del género *Clostridium*, los cuales la convierten en ácido butírico, ácido acético, CO_2 y H_2 .

Los ácidos grasos de cadena larga son oxidados a otros de cadena corta a través de la β -oxidación al interior de las células bacterianas. El principal producto de esta ruta metabólica es el ácido acético.

En condiciones anaeróbicas, la ruta de la β -oxidación es termodinámicamente desfavorable y su velocidad se limita además por la presión parcial del hidrógeno en el reactor. Por esta razón, resulta de gran importancia la presencia de microorganismos metanogénicos para que consuman el hidrógeno producido en otras reacciones de esta etapa.

La fermentación de aminoácidos, en comparación con los dos anteriores, es relativamente rápido y no limita la velocidad de degradación de compuestos protéicos. Los principales microorganismos que participan en esta etapa son las bacterias proteolíticas de los géneros *Clostridium*, *Peptococcus* y *Bacteriodes*, cuyos principales productos son ácidos grasos de cadena corta, ácido succínico, ácido aminovalérico y H_2 .

▪ Acetogénesis

Los productos de la fermentación que no pueden ser asimilados directamente por las bacterias metanogénicas tales como etanol, ácidos grasos volátiles como valeriato, butirato, propionato, y algunos compuestos aromáticos, deben ser convertidos en productos más sencillos como el ácido acético y H_2 , a través de bacterias acetogénicas, como las de los géneros *Syntrophomonas* y *Syntrophobacter*.

En condiciones estándar ($pH=7$, $T=25^\circ C$, $P=1$ atm) las reacciones acetogénicas no son termodinámicamente posibles. Sin embargo, a presiones parciales de H_2 bajas, esta condición termodinámica cambia y se posibilita la síntesis de ATP y el crecimiento bacteriano. Por esto se afirma que el H_2 es un inhibidor de la acetogénesis, ya que el aumento de su concentración produce la acumulación de sustratos. Una manera de controlar la presión parcial de H_2 , es a través del uso de bacterias homocetogénicas (como las de los géneros *Acetobacterium* y *Clostridium*), las cuales a diferencia de las demás bacterias acetogénicas, en lugar de producir H_2 , lo consumen, produciendo ácido acético. Otro grupo de bacterias que también tienen esta cualidad son las metanogénicas hidrogenotróficas.

▪ Metanogénesis

Es la última etapa de la digestión anaeróbica, en la cual se da la formación de metano a partir de sustratos mono o bicarbonados como el acetato, H_2/CO_2 , formato, metanol y algunas metilaminas. Los organismos metanogénicos se clasifican dentro del dominio *Archea* y se caracterizan especialmente por poseer coenzimas especiales que las distinguen del resto de procariontes, como la coenzima M, esencial para la formación del metano. En la metanogénesis participan dos grandes grupos de microorganismos: los hidrogenotróficos, que consumen H_2/CO_2 y ácido fórmico; y los acetoclásticos, que consumen acetato, metanol y algunas aminas.

4.2.2 Factores de la digestión anaeróbica

▪ Temperatura y agitación

Este parámetro afecta de manera proporcional la velocidad de crecimiento de los microorganismos, y por ende la velocidad del proceso biológico. Se distinguen tres rangos de temperatura en los cuales pueden crecer los microorganismos anaeróbicos: psicrófilo (<25°C), mesófilo (25 - 45°C) y termófilo (>45°C), siendo el mesófilo el más estudiado a la fecha, pero recientemente hay un interés creciente por el rango termófilo, por permitir mayores velocidades de proceso. Dentro de cada rango existe un intervalo de velocidad máxima de crecimiento.

Por otra parte, la solubilidad de los gases disminuye con el aumento de la temperatura, favoreciendo la transferencia líquido-gas y la separación de ciertos gases tóxicos del seno del fluido donde crecen los microorganismos anaerobios. Sin embargo, al provocar la menor solubilidad de gases como el CO₂, se produciría un aumento del pH que puede afectar el crecimiento de los microorganismos por la presencia de NH₃.

Por otra parte, la velocidad de agitación debe ser lo suficientemente fuerte para asegurar una correcta homogenización, pero su exceso puede romper los agregados bacterianos.

▪ Potencial de hidrógeno (pH)

El proceso de digestión anaeróbica se desarrolla exitosamente a pH entre 6.5 y 7.5. Cuando el pH está por debajo de 6, el gas producido es muy pobre en metano y por ende, de menor riqueza energética.

El pH es una variable controlada tradicionalmente en sistemas anaeróbicos. Sin embargo, resulta complicado diagnosticar el estado del proceso a partir de esta variable, puesto que se ve afectada por diversos fenómenos como por ejemplo, la tasa de producción y consumo de ácidos grasos volátiles. Estos cambios a su vez traen consecuencias en el sentido en que ocurren varias reacciones en la digestión anaeróbica, favoreciendo la formación de diferentes compuestos.

- **Nutrientes**

Los principales nutrientes necesarios para los microorganismos de la digestión anaeróbica son el carbono, nitrógeno y fósforo, y elementos minerales como S, K, Na, Ca, Mg y Fe que deben estar presentes a nivel de trazas.

Velocidad de carga orgánica y Tiempo de retención hidráulica

Estos dos son los principales parámetros de diseño, definiendo el volumen del reactor. El tiempo de retención hidráulica (TRH) debe ser suficientemente largo para asegurar el crecimiento de la población bacteriana. Para condiciones mesofílicas, normalmente 15-20 días. Así, se incrementa el nivel de degradación de la materia orgánica y por ende, la producción de metano.

Por otra parte, la velocidad de carga orgánica (VCO) corresponde a la cantidad de materia orgánica ingresada diariamente al reactor, por unidad de volumen, y se relaciona con la concentración del sustrato y el TRH definido para la operación. Se espera que, en ausencia de inhibidores, una alta VCO conlleve a una alta producción de biogás, pero se corre el riesgo de generar sobrecargas que se reflejan en la acidificación del reactor (Ortega, 2006).

4.2.3 Inhibidores de la digestión anaeróbica

La presencia de este tipo de compuestos en el proceso anaerobio altera la cinética de degradación de la materia orgánica y la magnitud de dicho efecto depende de la naturaleza y concentración de la sustancia inhibitoria (Villagómez, Vázquez, & Martínez, 2002). De un modo general, la digestión anaeróbica de cualquier tipo de biomasa se ve limitada por la presencia de los siguientes compuestos:

- **Cationes y metales pesados**

Cuando se alcanzan elevadas concentraciones de metales pesados solubles en el reactor anaeróbico, la producción de biogás se puede detener completamente. Los metales solo tienen poder inhibitorio cuando se encuentran en su forma iónica (soluble) y a ciertas concentraciones, como se muestra en la **Tabla 4-3**. (Fernández, Vázquez, & Martínez, 2002).

- 26 Evaluación del proceso de digestión anaeróbica de vinaza pretratada con PAOs como alternativa energética de implementación tecnológica en un proceso de producción de etanol a partir de caña de azúcar

Tabla 4-3 . Concentraciones de compuestos orgánicos inhibitorios del proceso anaeróbico

Elemento	Concentración (mg/L)	
	Moderadamente inhibitoria	Fuertemente inhibitoria
Na+	3500-5500	8000
K+	2500-4500	12000
Ca ²⁺	2500-4500	8000
Mg ²⁺	1000-1500	3000
Cu	200	200 (total) 0.5 (soluble)
Cr ⁶⁺	--	50-70 (total) 3 (soluble)
Cr ³⁺	--	200-260 (total)
Ni	--	180-420 (total) 2 (soluble)
Zn	--	30 (total) 1 (soluble)

Fuente: Gene, 1996, citado en Fernández et al. 2002

Una manera de mitigar la toxicidad de los metales pesados es precipitarlos en forma de sales de sulfato y carbonato (Fernández et al., 2002).

▪ **Ácidos grasos volátiles**

Más que inhibidores, los AGV son indicadores de la estabilidad del proceso de digestión anaeróbica. Un aumento en su concentración indican inestabilidades en el reactor, tales como fallos en los microorganismos metanogénicos por sobrecargas, variación del pH en la alimentación, falta de nutrientes o la presencia de sustancias tóxicas (Sanz, 2007).

▪ **Hidrógeno**

Su acumulación en el reactor inhibe la Acetogénesis y, como consecuencia, ocasiona el aumento de la concentración de ácidos grasos volátiles con más de dos carbonos (Ortega, 2006)

▪ **Nitrógeno amoniacal**

Pese a que el amonio es un compuesto importante para la estabilización del pH en reactores anaeróbicos, cuando alcanza concentraciones elevadas puede inhibir la degradación de aguas residuales con altas concentraciones de proteínas, aminoácidos o úrea (Sanz, 2007).

▪ **Sulfatos y sulfuros**

Pueden inhibir particularmente la Metanogénesis. Cuando hay sulfatos en el medio, las bacterias metanogénicas y sulfato-reductoras compiten por el acetato e hidrógeno. Las bacterias sulfato-reductoras normalmente exhiben ventajas termodinámicas y cinéticas sobre las metanogénicas, por lo cual se afecta finalmente la proporción de ácido sulfhídrico y metano en el biogás. Por otra parte, a pH y temperaturas bajos se genera la forma no ionizada de los sulfuros, que resulta ser toxica para las bacterias metanogénicas (Ortega, 2006).

▪ **Fenoles**

Para el caso de las aguas residuales industriales, como el caso de la vinaza, se han identificado compuestos orgánicos como los fenoles, que inhiben el crecimiento de los microorganismos anaeróbicos según lo reportado en la literatura (García-García, Bonilla Venceslada J. L., Peña Jiménez, & Ramos Gomez, 1997; Martín, 2002; Parnaudeau, Condom, Oliver, Cazevielle, & Recous, 2008; Santana & Fernandes Machado, 2008; Siles et al., 2011). Estructuralmente, los fenoles resultan del reemplazo de al menos uno de los hidrógenos de un hidrocarburo aromático por un grupo hidroxilo (-OH). Su constante de acidez es menor que la de los ácidos orgánicos, pero superior a la de los alcoholes y el agua, además tienen un comportamiento reductor, lo que los hace tóxicos a la mayoría de microorganismos presentes en los procesos de tratamiento de aguas residuales (Siles et al., 2011).

4.2.4 Sistemas modernos de digestión anaeróbica

Todos los procesos modernos de biometanización de alta tasa se basan en el concepto de mantener un alto volumen de biomasa viable dentro del reactor empleando algún medio para inmovilizar el lodo bacteriano. Esto permite una mayor estabilidad en el proceso, además ofrece ventajas en el tratamiento anaerobio de sustancias con elevada concentración de materia orgánica como la vinaza, entre otros (Acharya et al., 2008; Rajeshwari, Balakrishnan, Kansal, Lata, & Kishore, 2000; Ruiz, 2002; Zaiat, Rodrigues, Ratusznei, Camargo, & Borzani, 2001).

El trabajo de Acharya et al. (2008) es una de las pocas referencias encontradas a la fecha sobre digestión anaeróbica de vinaza en un reactor con un material de inmovilización. Ellos estudiaron el proceso de digestión anaeróbica de vinaza en un reactor de lecho fijo

alimentado con flujo ascendente, empleando diferentes medios de soporte (carbón, estopa de cono y fibras de nylon) y diferentes tiempos de retención hidráulica y velocidades de carga orgánica. El mejor resultado se obtuvo con la estopa de coco, usando un tiempo de retención hidráulica de 8 días y una velocidad de carga orgánica de $23.25 \text{ kg DQO m}^3 \text{ d}^{-1}$, obteniendo una remoción de DQO del 64% y una producción de biogás de $7.2 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$, todo lo anterior sin realizar ningún pretratamiento a la vinaza.

Ferreira Ribas (2006), en su tesis doctoral, evaluó el tratamiento anaeróbico de vinaza en condiciones termofílicas (55°C) y mesofílicas (35°C) en un reactor batch secuencial (ASBBR) empacado con espuma de poliuretano, el cual fue inoculado con lodo granular procedente de un reactor UASB que trataba aguas residuales de una empresa avícola, operando a 35°C . Se encontró que las condiciones mesofílicas arrojaron mejores remociones de DQO en comparación a las termofílicas.

El presente trabajo es el primero que integra el pretratamiento de vinazas mediante procesos avanzados de oxidación con un proceso de digestión anaeróbica en régimen continuo, aprovechando las ventajas de un material de inmovilización bacteriana.

4.3 Procesos avanzados de oxidación

En general, las aguas contaminadas por actividades humanas pueden ser tratadas por medios biológicos, operaciones de separación o tratamientos químicos convencionales, como la oxidación. No obstante, estos tratamientos no siempre logran una completa degradación de los contaminantes, que cumplan los requerimientos legales o del uso que se le desea dar al efluente tratado.

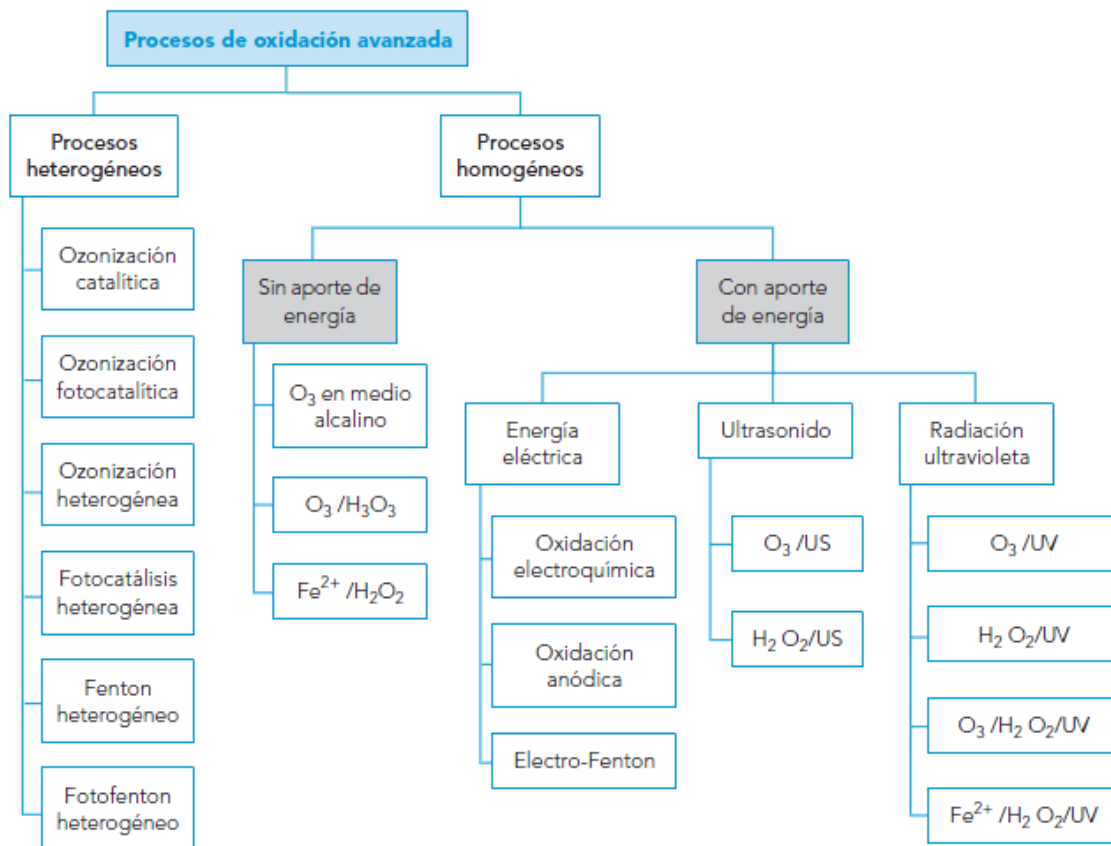
Los procesos avanzados de oxidación (PAOs) consisten en métodos oxidativos que ocurren en fase acuosa, basados en la intermediación de especies altamente reactivas como los radicales hidroxilo OH^\cdot , permitiendo la rápida degradación de una amplia gama de contaminantes. Debido a la gran diversidad de tecnologías existentes y a sus diferentes áreas con potencial de aplicación, los PAOs han sido objeto de numerosas investigaciones durante los últimos 30 años (Cominellis et al., 2008a). Estos procesos se pueden clasificar

en dos grandes categorías: homogéneos y heterogéneos, como se muestra en la Figura 4-3. Otra manera de agrupar los PAOs es en procesos fotoquímicos y procesos no fotoquímicos (Litter, 2005).

Entre los PAOs más estudiados se incluyen: fotocatalisis homogénea y heterogénea con luz solar y ultravioleta, electrolisis, ozonización, Fenton, ultrasonido y oxidación con aire húmedo. Estudios recientes incluyen además radiación ionizante, microondas, plasma pulsada y reactivo ferrato (Comninellis *et al.* 2008).

Normalmente, los PAOs se han caracterizado por su alto costo, pero esto se puede minimizar mediante el reciclaje de catalizadores, la integración de tratamientos químicos y biológicos y el uso de fuentes renovables de energía, como la luz solar (Al Momani *et al.* 2007).

Figura 4-3. Clasificación de los procesos avanzados de oxidación



Fuente: (J. J. Rodríguez et al., 2012)

Un aspecto interesante de los PAOs es que son particularmente útiles como pretratamiento antes de un tratamiento biológico para contaminantes de difícil biodegradación (Martín 2002; Siles et al. 2011; Gil Molano et al. 2012; Arce 2012). Su poder reactivo se debe a que son favorables termodinámicamente y poseen una gran velocidad de reacción por la presencia de los radicales hidroxilo. Este grupo prácticamente puede atacar cualquier tipo de compuesto orgánico y reaccionar entre 10^6 y 10^{12} veces más rápido que otras sustancias oxidantes, como el ozono (O_3) (Litter 2005). Esta velocidad de reacción es sensiblemente afectada por el potencial REDOX del sistema (Tabla 4-4).

Tabla 4-4 . Potenciales REDOX de algunos agentes oxidantes

Especie	E_0 (V, 25°C)
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical perhidroxilo	1.70
Permanganato	1.68
Dióxido de cloro	1.57
Acido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	0.54

Fuente: (Legrini, Oliveros, & Braun, 1993).

4.3.1 Procesos fotoquímicos

Los PAOs fotoquímicos se caracterizan por aprovechar una fuente luminosa, natural o artificial, a diferentes longitudes de onda.

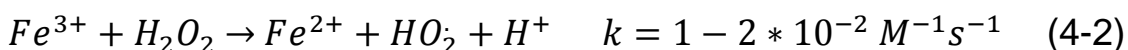
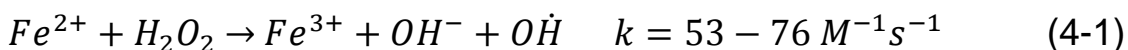
La luz solar, como fuente renovable de radiación, ha sido ampliamente estudiada para la remoción de contaminantes en el agua. No obstante, en el proceso existen factores como la temperatura, el pH, la intensidad de la luz solar y la composición del agua a ser tratada.

Además, se ha demostrado que la descomposición de los contaminantes se debe específicamente a la luz UV, la cual tiene longitudes de onda a las cuales se da la máxima absorción de las moléculas a degradar (Al Momani et al., 2007).

▪ Foto-Fenton

A finales del siglo XIX, el ingeniero químico británico Henry John Horstman Fenton (1854-1929) demostró que las soluciones de peróxido de hidrógeno y sales de hierro son capaces de oxidar diferentes compuestos orgánicos, en presencia y ausencia de luz ultravioleta. En la actualidad son los PAO más estudiados y con mayor número de publicaciones; sin embargo, el mecanismo exacto de las reacciones que se dan en estos procesos aún no han sido totalmente caracterizados (Malato, Fernández-Ibáñez, Maldonado, Blanco, & Gernjak, 2009).

Químicamente, el proceso Fenton se da cuando el peróxido de hidrógeno se descompone en agua y oxígeno en presencia de hierro en estado de oxidación +2 (Fe^{+2}). Luego, cuando el Fe^{+2} es reemplazado por Fe^{+3} el proceso se llama foto-Fenton, puesto que la luz provoca un cambio en el número de oxidación del hierro. Cuando hay materia orgánica en el sistema $Fe^{+2}/Fe^{+3}/H_2O_2$, ésta reacciona con el radical hidroxilo formado ($E = +2.8V$), dando como resultado su degradación. En la medida que se forman compuestos intermedios, se van formando también compuestos intermedios con el hierro, y la velocidad general de las reacciones decrecerá hasta detenerse, por tal razón, nunca se logrará una mineralización total de los compuestos orgánicos en este tipo de sistemas (Malato et al., 2009). Estos mismos autores han reportado las reacciones principales del proceso Foto-Fenton, mostradas en las ecuaciones 4-1 y 4-2.



El proceso Foto-Fenton se ve fuertemente influenciado por factores como el pH, la concentración y fuente de hierro, la temperatura, la irradiación, características del sustrato y del agente oxidante (H_2O_2) (Malato et al., 2009).

- **H₂O₂/Luz solar**

La combinación de luz ultravioleta con H₂O₂ resulta en la generación de radicales hidroxilo y representa también un PAO, el cual puede provocar la degradación de contaminantes ya sea por fotólisis directa o por la reacción con los radicales (Legrini et al., 1993).

En todos estos procesos generadores de radicales hidroxilo se puede alcanzar un elevado poder oxidante, pero estos radicales pueden ser secuestrados por la materia orgánica disuelta y los carbonatos/bicarbonatos (Lee & von Gunten, 2010).

4.3.2 Procesos no fotoquímicos

- **Ozonización**

El ozono es una especie química altamente oxidante ($E = +2.07 \text{ V}$) que puede reaccionar con la mayoría de especies que contienen múltiples enlaces, pero no es tan efectivo cuando se trata de enlaces simples. No obstante, el ozono reacciona muy bien con iones oxidables simples para formar oxianiones, ya que solo requieren entrar en contacto con el ozono para reaccionar. El mecanismo de acción del ozono depende del compuesto orgánico con el cual reacciona y del sistema empleado para provocar el contacto; se considera el ozono como un proceso avanzado de oxidación cuando el medio de reacción es alcalino, ya que es la condición que permite la generación de radicales hidroxilo (Martín Santos, Bonilla Venceslada, Martín Martín, & García García, 2005).

El uso del ozono, aparte de brindar un elevado poder oxidante, tiene otras ventajas como su solubilidad en el agua, disponibilidad inmediata y no supone la necesidad de remover subproductos formados en el proceso (Javier Benitez et al., 2003).

Algunos factores a tener en cuenta para la ozonización son: el pH del sistema, la presión parcial del ozono, el tiempo y la superficie de contacto, la presencia y concentración de secuestradores de ozono, temperatura de operación, presencia de catalizadores y la combinación con otros procesos de oxidación (Gogate & Pandit, 2004).

La optimización de la selectividad del ozono hacia los compuestos fenólicos implica el uso de reacciones que favorezcan el ataque del ozono molecular por encima de sus radicales libres. Esto excluye inmediatamente la adición de promotores de radicales libres al medio. Además, dado que las condiciones alcalinas favorecen la formación de radicales hidroxilo, y la reacción debería ser lo más selectiva posible, el medio ideal para la reacción entre el ozono y los fenoles es el ácido (M. S. Lucas, Peres, & Li Puma, 2010; Martín Santos et al., 2005).

- **Ozonización en presencia de H_2O_2**

Por otra parte, el uso combinado de ozono con promotores de radicales libres como el H_2O_2 promueve la conversión de O_3 a radicales hidroxilo, peróxido y superóxido, los cuales crean un efecto sinérgico en la remoción de la materia orgánica, reduciendo el tiempo de reacción requerido para la transformación de contaminantes (Acero & von Gunten, 2001) (M. S. Lucas et al., 2010).

Las diferencias en la selectividad del ozono molecular y los radicales libres hacia los polifenoles se asocian con los diferentes mecanismos de oxidación de esas especies. Mientras que el ozono ataca los sitios ricos en electrones de la molécula objetivo, los radicales libres reaccionan de forma no selectiva con todas las especies en la solución (M. S. Lucas et al., 2010).

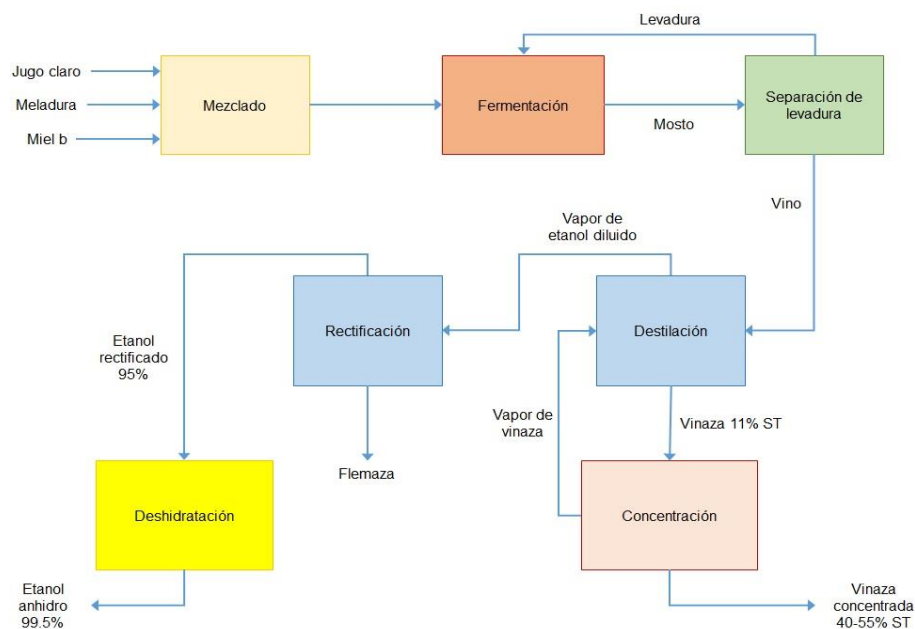
Finalmente, un aspecto que cabe resaltar de este método es su economía. Considerando el alto costo de generar ozono, su combinación con H_2O_2 puede hacer que el proceso sea económicamente factible (Alsheyab & Muñoz, 2006).

5. Marco contextual

5.1 El proceso de generación y concentración de vinaza

La vinaza es un residuo derivado de la producción de alcohol carburante. Las materias primas utilizadas en la fermentación para la obtención de bioetanol pueden ser de tres tipos: Jugo claro, Meladura y Miel B. Estas materias se mezclan y preparan a fin de lograr los requerimientos en cuanto al contenido de azúcares, sólidos y temperatura. Se debe tener en cuenta que en el proceso de producción de azúcar, el jugo de caña se clarifica con sulfato de calcio, el cual puede estar presente en la vinaza y actuar como inhibidor de microorganismos en la digestión anaeróbica. En la Figura 5-1 se muestra un proceso general de producción de alcohol carburante.

Figura 5-1 . Diagrama del proceso de obtención de alcohol carburante y concentración de vinaza



Fuente: Adaptado de (CENICAÑA, 2008)

La mezcla de alimento (jugo, meladura o miel b) entra a los fermentadores y se les adiciona agua, levadura activada y vinaza resultante en la etapa de destilación. El reciclaje de la vinaza, una práctica implementada por la empresa india Praj Industries Ltd., en las plantas de producción de alcohol carburante en Colombia, busca recuperar el agua y algunos nutrientes útiles para los microorganismos en la fermentación, y reducir el volumen de vinaza emitido al ambiente.

La fermentación es un proceso bioquímico efectuado por las levaduras (*Saccharomyces cerevisiae*) en el cual los azúcares presentes en la mezcla de alimento son transformados en etanol, dióxido de carbono y energía en forma de ATP, entre otros productos. En esta etapa se deben manejar condiciones específicas de temperatura, pH, concentración de azúcares y nutrientes, para el desarrollo y buen desempeño de las levaduras.

El producto de la fermentación es el mosto, una mezcla de diferentes compuestos, entre ellos etanol, levadura, agua y azúcares. Usualmente, los fermentadores se ubican en serie, alcanzando una concentración de etanol en el mosto entre el 7 y el 9%. Este mosto es bombeado hasta un separador donde se recupera la levadura en el fondo, mientras que el vino, correspondiente al sobrenadante, se almacena en un tanque hasta el momento de ser enviado a la etapa de destilación.

La destilación es una operación de separación de mezclas líquidas en sus constituyentes primarios, mediante diferencias de puntos de ebullición. Esta técnica aprovecha que cada sustancia evapora a una temperatura diferente de las otras. Se lleva a cabo en columnas donde la diferencia de temperaturas se logra adicionando calor en el fondo con equipos llamados rehervidores, mientras que por la parte superior o cima, las corrientes son retiradas y enfriadas con equipos denominados condensadores. La primera columna de destilación se denomina columna despojadora, en la cual el alcohol contenido en el vino es retirado por su menor punto de ebullición. En el fondo de esta columna se retira la vinaza, en una proporción de hasta 14 litros por cada litro de etanol recuperado en la parte superior.

La destilación logra concentrar el etanol hasta un 95%, por lo que es necesario emplear tecnologías de deshidratación para retirar el agua remanente en el alcohol y elevar su concentración por encima del 99.5%, como lo exige la norma colombiana para su mezcla con gasolina. Entre las técnicas de deshidratación se incluyen: destilación azeotrópica, destilación extractiva o pervaporación y adsorción por tamices moleculares, siendo esta última la más utilizada.

La vinaza generada en la columna destiladora es recirculada en un 55 - 65% a los fermentadores, mientras que el 35 – 45% restante es enviado a un proceso de concentración, que consiste en una batería de diferentes intercambiadores de calor Flubex que utilizan vapor de escape como fluido de calentamiento y presiones de vacío, con el fin de evaporar la mayor cantidad posible de agua contenida en la vinaza y reducir su volumen final. No obstante, la experiencia de la industria indica que las operaciones de evaporación de agua conllevan un elevado costo energético, además los equipos involucrados en estas operaciones requieren altas frecuencias de mantenimiento.

El proceso descrito logra concentrar la vinaza desde 8% y 15% hasta 25% y 45% mediante evaporación del agua contenida en la corriente, utilizando como fluido calefactor el vapor de escape de calderas.

5.2 La vinaza como sustrato para la digestión anaeróbica

La vinaza es un líquido café oscuro, de naturaleza ácida, generado en la etapa de destilación de etanol. Su olor va desde astringente hasta nauseabundo, y los residuos azucarados presentes en la vinaza comienzan a descomponerse tan pronto ésta es descargada (Ribeiro y Silva, 2009).

La vinaza se caracteriza por su elevado contenido de materia orgánica (Siles et al, 2011) y su bajo pH (Ribeiro y Silva, 2009). Presenta altos contenidos de sustancias inorgánicas como nitrógeno, potasio, fosfatos, calcio y sulfatos (Mohana et al, 2007; Acharya et al, 2008) y otros compuestos como fenoles, melanoidinas, antocianinas y taninos (Kumar et al., 1997; Pandey et al., 2003).

Esta composición varía de acuerdo al tipo de sustrato y al proceso de concentración aplicado como tratamiento de disposición, como se puede apreciar en la Tabla 5-1. También se ha demostrado el efecto del clima (Rodríguez, 2009). Por lo anterior, es necesario reportar estas condiciones en el momento de tomar muestras de vinaza.

Tabla 5-1. Composición química de la vinaza resultante del proceso de obtención de etanol con diferentes composiciones del sustrato

Componente (mg/l)	Martín <i>et al.</i> , 2002	Siles <i>et al.</i> , 2011	García-García <i>et al.</i> , 1997	Cortez <i>et al.</i> , 1996	Domínguez & Besosa 1992		Melaza/Jugo de Caña/Vinaza recirculada	
				Melaza de caña	Jugo de caña	Melaza + Jugo	Vinaza Diluida al 22%	Vinaza Concentrada al 47,1%
DQO total	-	68,560	75,000	65,000	15,000 - 33,000	45,000	-	-
DQO soluble	97,500	55,830	-	-	-	-	-	-
DBO5	42,228	29,700	-	25,000	6,000 - 16,000	19,800	-	-
Carbono orgánico total soluble	36,275	20,160	32,000	63,400	19,500	38,000	104,000- 270,000	306,000
Sólidos suspendidos totales	3,900	-	11,000	-	-	-	-	-
Sólidos suspendidos volátiles	-	15,860	9,000	-	-	-	-	-
Fenoles	477	450	469	-	-	-	-	-
Nitrógeno total	-	-	975	450 - 1,600	150 - 700	480 - 710	4,500	81,00
Fósforo total	-	-	20	100 - 290	100 - 210	90-200	5400	700
Potasio	-	-	-	3,740 - 7,830	1,200 - 2,100	3,340 - 4,600	67	130
Calcio	-	-	-	450 - 5,180	130 - 1,540	1,330 - 4,570	2,000	3,000
Magnesio	-	-	-	420 - 1,520	200 - 490	580 - 700	2,000	1,000
Sulfato	-	-	-	6,400	600 - 760	3,700 - 3,730	-	-
Carbono	-	-	-	11,200 - 22,900	5,700 - 13,400	8,700 - 12,100	88,000	12,700
Relación C/N	-	-	-	16-16.27	19.7- 21.0	16.4- 16.43	19,56	1,57
pH	4.4	3.54	4.4	4.2 - 5.0	3.7 - 4.6	4.4 - 4.6	4,67	5,05

Fuente: Adaptado de Rodríguez, 2009

Si bien el contenido de materia orgánica representa una oportunidad para la valorización de la vinaza mediante procesos biológicos, la presencia de compuestos orgánicos recalcitrantes como los fenoles pueden disminuir la producción de metano y afectar la estabilidad del proceso, esto ha limitado la aplicación industrial de la digestión anaeróbica. Ante esta situación, se hace necesario aplicar pretratamientos para mejorar su biodegradabilidad. Es allí donde los procesos avanzados de oxidación pueden ser de gran utilidad (Siles et al., 2011).

De acuerdo a lo reportado por varios autores (Arce, 2012; Gil, 2012), el objetivo de los pretratamientos (como los PAOs) es mejorar la biodegradabilidad de la vinaza con la menor reducción posible de la DQO, a fin de asegurar una mayor cantidad de sustrato disponible para los microorganismos. Un indicador de biodegradabilidad de la vinaza es la disminución en la concentración de fenoles (Siles et al, 2011; Martin et al, 2007); no obstante, la vinaza contiene otros tóxicos e inhibidores del proceso anaerobio a parte de los fenoles como melanoidinas, antocianinas y taninos (Kumar et al, 1997; Pandey et al, 2003). Por esta razón, puede resultar de gran interés medir la concentración de otro tipo de compuestos orgánicos a parte de los fenoles, con el fin de tener una idea más precisa de qué tan biodegradable es la vinaza tras los pretratamientos de oxidación.

En procesos oxidativos, principalmente aquellos que involucran el ozono, se han reportado efectos sobre la materia orgánica natural tales como: ligera eliminación de la materia orgánica total, eliminación del color y la absorbancia UV, disminución de las fracciones de mayor peso molecular, incremento de la acidez y la polaridad, descenso en la aromaticidad de los compuestos (aumento de compuestos alifáticos) (Rodríguez, 2003). Esto sugiere que los procesos oxidativos pueden provocar la generación de sustancias de menor pesos molecular, posiblemente más asimilables por los microorganismos, tales como compuestos reductores, lo cual se esperaría que contribuyera a explicar el desempeño de un proceso biológico posterior a un tratamiento oxidativo. Por esta razón se decidió hacer también seguimiento a la concentración de azúcares reductores durante los PAO evaluados.

5.3 Antecedentes de investigación

La concepción de aplicar la digestión anaeróbica de vinaza, como alternativa de aprovechamiento energético y tratamiento de este efluente del proceso de producción de etanol, ha sido estudiada por varios investigadores:

Harada et al. (1996), estudiaron el tratamiento anaeróbico de la vinaza obtenida a partir de melaza de caña de azúcar, mediante un sistema UASB en condiciones termofílicas (55°C), con una velocidad de carga orgánica de 28 kg DQO m⁻³ d⁻¹, por un período de 430 días. Se obtuvo una reducción de la DQO entre el 39 - 67% y más del 80% para la DBO. La pobre degradación de la DQO fue atribuida a las características de la vinaza.

Nandy et al. (2002), estudiaron la aplicación de tres técnicas de manejo de aguas residuales industriales acopladas en serie en una planta productora de etanol a partir de melaza en la India: digestión anaeróbica para la recuperación de energía, evaporación de vinaza en múltiples efectos y compostaje, a fin de reducir la emisión de este efluente al ambiente. Para el sistema evaluado, que utiliza 42 millones de toneladas de caña anuales, se encontró que el costo de operación anual es estimado en US\$ 0.58 millones, mientras que la tasa de retorno para el mismo periodo es de US\$ 0.53 millones, logrando una reducción casi total de la emisión de efluentes del proceso de destilación.

Acharya et al. (2008), estudiaron la digestión anaeróbica de vinaza de una industria destiladora en un reactor de lámina fija con flujo ascendente y alimentación continua, utilizando diferentes materiales de soporte tales como carbón, estopa de coco y fibras de nylon, y con diferentes tiempos de retención hidráulica y velocidades de carga orgánica. La estopa de coco, con un tiempo de retención hidráulica de 8 días y una velocidad de carga orgánica de 23.25 kg DQO m⁻³ d⁻¹, conllevó a un reducción del 64% de la DQO y una producción de biogás de 7.2 m³ m⁻³ d⁻¹ alcanzando un alto rendimiento de metano.

Nguyen et al. (2010), en un estudio de caso de una industria azucarera en Tailandia y con la metodología de análisis de sistemas, identificaron oportunidades para la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero. Entre las opciones evaluadas, se encontró que el aprovechamiento energético de la vinaza incrementa significativamente el beneficio

potencial en todo el proceso. El modelo bio-refinería propuesto conlleva a una reducción global potencial de 14 millones de t CO₂ año⁻¹, en las emisiones de gases de efecto invernadero.

En la búsqueda de mejorar la eficiencia de la digestión anaeróbica de vinaza, hay algunos estudios sobre la aplicación de Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAOs) como pretratamiento de la vinaza, con el fin de degradar compuestos fenólicos presentes en este efluente, a los cuales se atribuye gran parte de la inhibición de la digestión anaeróbica:

Martín et al. (2002), realizaron un estudio cinético comparativo de la digestión anaeróbica de vinaza cruda y pretratada con ozono, ozono con luz ultravioleta y ozono con luz ultravioleta en presencia de dióxido de titanio como catalizador. Se observó que la vinaza tratada con ozono por 2 h, aunque no exhibió una mejora apreciable en la cinética de la digestión anaeróbica, sí mostró una leve disminución en la DQO y el COT y presentó un incremento en el coeficiente de producción de metano (mL CH₄/mg COT) respecto a la vinaza sin tratar. La adición del dióxido de titanio además incrementó la rata específica de producción de metano (mL CH₄/g Sólidos Suspendidos Volátiles • h).

Martín Santos et al. (2005), evaluaron la selectividad del ozono en la remoción de polifenoles en la vinaza, como alternativa para mejorar su biodegradabilidad anaeróbica. Se encontró que las constantes cinéticas del ozono en reacción con los compuestos fenólicos son hasta 20 veces superiores en comparación con el resto de la carga orgánica presente en la vinaza, y que esta selectividad aumenta de manera proporcional a la concentración de fenoles.

Siles et al. (2011), estudiaron la digestión anaeróbica de vinaza, con una DQO de $68.56 \pm 8.17 \text{ g L}^{-1}$, en reactores de laboratorio tipo batch a temperatura mesofílica (35°C). La vinaza fue sometida a un pretratamiento corto de ozonización (15 min) en el cual se observó una reducción de compuestos fenólicos de más del 50% y un mayor nivel de biodegradabilidad anaeróbica (alrededor del 80%) y estabilidad, permitiendo la obtención de una mayor cantidad de metano (284mL CH₄/g DQO adicionada, a 1 atm y 0°C) en comparación con la vinaza sin tratar. Se encontró que el pretratamiento de ozonización puede permitir la reducción del volumen del reactor, disminuyendo los costos y mejorando la producción de metano.

En cuanto al empleo de la radiación solar dentro de los PAOs, como alternativa de pretratamiento de la vinaza, se reportan unos cuantos estudios:

Santana et al. (2008), evaluaron la eficiencia del proceso fotocatalítico del tratamiento de vinaza usando radiación solar y TiO₂, Nb₂O₅-TiO₂ y TiO₂ inmovilizado en lechos de cristal, como catalizadores. Las pruebas de degradación fueron realizadas durante 5 días consecutivos con radiación solar de 8:00 am a 5:00 pm. La toxicidad de la vinaza (relacionada con la presencia de fenoles) fue evaluada usando bioensayos con *Artemia salina*, y se verificó una reducción significativa tras el tratamiento fotocatalítico, principalmente con Nb₂O₅-TiO₂ y TiO₂ inmovilizado. El estudio permitió demostrar que la luz solar puede ser una alternativa a las fuentes de luz artificiales, disminuyendo el costo energético.

Caicedo & Muñoz (2010), en su trabajo de grado realizaron una exploración del uso del ozono sobre la demanda química de oxígeno (DQO) y los sólidos totales (ST) de la vinaza. Se evaluaron diferentes concentraciones de ozono, tiempos de ozonización y pH. Se encontró que los tratamientos con ozono no afectaron significativamente el contenido de ST. La reducción máxima de la DQO (61.3%) se obtuvo a un pH de 4.5, una concentración de ozono de 50 mgO₃ L⁻¹ y un tiempo de 2 horas, en un volumen de 250 mL.

En la Universidad del Valle se han realizado trabajos a nivel de pregrado y posgrado, donde se evalúan algunos procesos avanzados de oxidación como mecanismo para la reducción de la carga orgánica de la vinaza y como pretratamiento para su acople con un proceso de digestión anaeróbica. Hasta donde sabemos, no se reportan antecedentes de sistemas integrados PAO - anaerobio en régimen continuo. Los siguientes trabajos corresponden a procesos por lotes.

Arce (2012), evaluó un pretratamiento Foto-Fenton con el fin de adecuar la vinaza para mejorar el desempeño biológico en un proceso metanogénico posterior. Empleando vinaza pretratada con una concentración de H₂O₂ de 0.2 M, logró obtener un incremento del 4% en la producción de metano, respecto a la digestión anaeróbica de vinaza sin tratar.

Gil (2012), evaluó el mejoramiento en la producción de metano en la digestión anaeróbica de vinazas en botellas serológicas, a partir de su pretratamiento con Foto-Fenton y Ozono. En el caso del pretratamiento con Foto-Fenton, mayor producción de metano (0.28 mL de CH₄ por mg de DQO alimentada) se logró con una concentración de H₂O₂ de 0.5 M y una relación molar [H₂O₂]/Fe⁺² de 20.

6. Materiales y métodos

6.1 Localización de los experimentos

Los experimentos de Procesos Avanzados de Oxidación y Digestión Anaeróbica fueron realizados en el laboratorio de Microbiología y Biotecnología Ambiental, de la Universidad del Valle – Sede Meléndez, ubicada en la ciudad de Cali, departamento del Valle del Cauca, Colombia.

6.2 Fase 1: Evaluación del pretratamiento de vinaza con diferentes PAOs.

6.2.1 Recolección y conservación de la vinaza

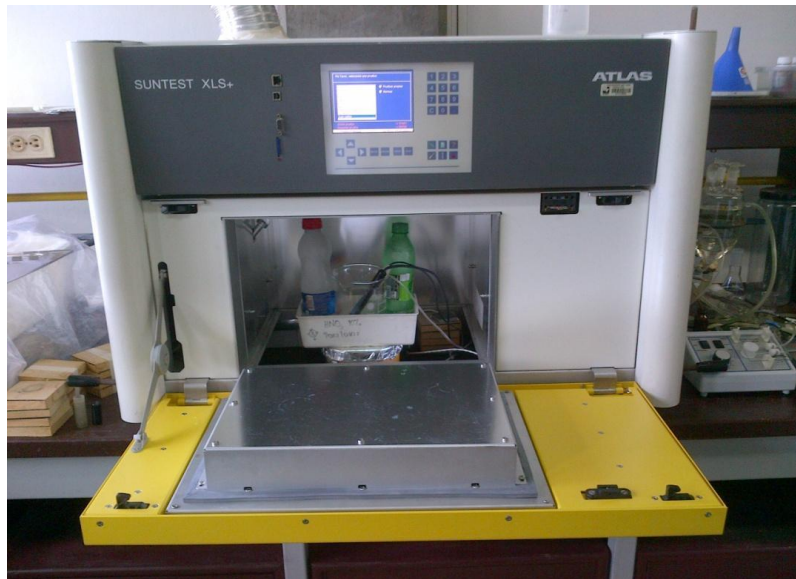
La vinaza utilizada en este estudio fue proporcionada por la planta de alcohol carburante del Ingenio Manuelita S.A., ubicado en el municipio de Palmira, Valle del Cauca. El punto de recolección fue a la salida de la columna de destilación (antes de la concentración), en donde se encuentra con una concentración de azúcares entre 10 y 12 grados Brix. Las muestras de vinaza fueron transportadas al laboratorio de Microbiología y Biotecnología Ambiental de la Universidad del Valle, al sur de Cali. La conservación de las muestras se realizó mediante congelación a -20°C en tarros de plástico de 250 mL. Antes de su utilización, cada muestra se descongeló en baño maría y se centrifugó a 3000 rpm por 5 minutos.

6.2.2 Unidad experimental

Esta fase corresponde a una investigación experimental. Se utilizaron dos unidades experimentales de acuerdo al tipo de PAO: fotoquímico y no fotoquímico.

La unidad experimental para los **PAOs fotoquímicos** consta una cámara de simulación solar SUNTEST XLS+ Serie ATLAS con capacidad de radiación de 500 W m^{-2} (Figura 6-1). La vinaza a tratar se preparó en lotes de 300 mL y tiempos de radiación de 1 h. Para todas las pruebas se mantuvo la vinaza en constante agitación durante todo el tiempo de radiación con ayuda de magnetos.

Figura 6-1 . Cámara de simulación solar SUNTEST - XLS



Se evaluaron dos procesos avanzados de oxidación fotoquímicos: Foto-Fenton y H_2O_2 en presencia de luz solar. Debido a la variabilidad de las condiciones de nubosidad y radiación natural de la zona y la necesidad de mantener condiciones estables en el experimento, se optó por utilizar un simulador solar.

Las pruebas de Foto-Fenton se realizaron partiendo de los resultados de Gil (2012), quien encontró que a una concentración de H_2O_2 de 0.5 Molar y una relación molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$ igual a 20, se obtuvo la mayor producción de metano en el proceso anaeróbico. En este sentido, se decidió mantener esas condiciones fijas y evaluar solamente la dilución de la vinaza como variable independiente en este grupo de experimentos.

Para el caso de las pruebas con H_2O_2 en presencia de luz solar, se siguió el mismo procedimiento pero con una concentración de H_2O_2 de 0.25 M y sin la adición de hierro. Los experimentos fotocatalíticos se realizaron por lotes, con un volumen de sustrato de 300 mL y un tiempo de exposición de 1 h. El diseño experimental de los tratamientos fotoquímicos se muestra en la **Tabla 6-1**.

Tabla 6-1 . Diseño experimental para los tratamientos fotoquímicos

Variable	Niveles	Unidades
Tratamiento	Cruda, H_2O_2 /Luz solar, Foto-Fenton	-
Relación molar $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$	0, 20	mol mol^{-1}
Factor de dilución	100, 50	% v/v
Concentración de $[\text{H}_2\text{O}_2]$	0, 0.05, 0.25	mol L^{-1}

La unidad experimental de los PAOs **no fotoquímicos** consistió en una columna de vidrio empacada con anillos de poliuretano. Al interior de la columna fluyeron vinaza y ozono en contracorriente, este último con un caudal de 3 L min^{-1} . La generación del ozono se logró con un generador de ozono construido por el Grupo de Investigación en Alta Tensión – GRALTA de la Universidad del Valle, el cual se operó a las condiciones óptimas con un caudal de 3 L min^{-1} y una concentración de ozono de 22.7 mg L^{-1} , de acuerdo a la caracterización realizada por el ingeniero William Cifuentes. Este montaje experimental se muestra en la Figura 6-2.

Se evaluaron dos procesos avanzados de oxidación no fotoquímicos: ozonización y ozonización en presencia de peróxido de hidrógeno. La ozonización consistió en hacer pasar la vinaza por la columna 3 y 5 veces, mientras se mantenía un flujo de ozono en contracorriente, en las condiciones ya descritas.

Figura 6-2. Montaje experimental para las pruebas con ozono: a) columna empacada y b) generador de ozono.



Para el caso de la ozonización en presencia de peróxido de hidrógeno, se repitió el mismo procedimiento, adicionando el agente oxidante a concentraciones de 0.125 y 0.25 Molar. En la tabla 6-2; **Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se muestra el diseño experimental para este grupo de pruebas.

Tabla 6-2 . Diseño experimental para los tratamientos con ozono

Variable	Niveles	Unidades
Tratamiento	Cruda, O ₃ , O ₃ /H ₂ O ₂	-
Pasos por columna	0, 3, 5	-
Concentración de H ₂ O ₂	0, 0.125, 0.25	mol L ⁻¹

En todas las pruebas con ozono se utilizó vinaza sin diluir. Todos los experimentos de PAOs fotoquímicos y no fotoquímicos fueron realizados por duplicado.

6.2.3 Variables experimentales

En los pretratamientos descritos se evaluó la concentración de azúcares reductores, fenoles y la demanda química de oxígeno de la vinaza como variables de respuesta. En la Tabla 6-3 se listan las variables de respuesta con sus respectivos métodos de análisis. Todas se miden en mg L^{-1} .

Tabla 6-3 . Descripción de las variables de respuesta en los pretratamientos

Variable	Sigla	Método
Demanda química de oxígeno	DQO	Norma 5220D de los Standard Methods. Reflujo cerrado, método colorimétrico (APHA, 1999)
Concentración de fenoles	Fenoles	Folin-Coicalteau. Absorbancia a 520 nm. (García-García et al., 1997).
Concentración de azúcares reductores	AARR	Ácido 3,5-di nitro salicílico (DNS). Absorbancia a 540 nm. (Bello, Carrera, & Díaz, 2006)

Los tres métodos anteriormente descritos se basan en el principio de absorbancia a longitudes de onda específicas. Para ello se empleó un espectrofotómetro marca Shimadzu UV-1800, Modelo: 206-25400-32 (ver Figura 6-3). Las curvas de calibración para las tres pruebas se muestran en el anexo 2.

Figura 6-3 . Espectrofotómetro utilizado en los análisis



6.2.4 Modelo estadístico de análisis y elección de los PAOs para la etapa biológica

Se utilizó un Modelo Lineal General (GLM en inglés) del programa SAS. Se realizaron comparaciones entre todos los tratamientos para determinar si existieron diferencias significativas entre ellos, teniendo en cuenta un nivel de significancia del 95%. Con base en el análisis estadístico realizado, se escogieron las condiciones para cada pretratamiento que cumplieran los siguientes criterios:

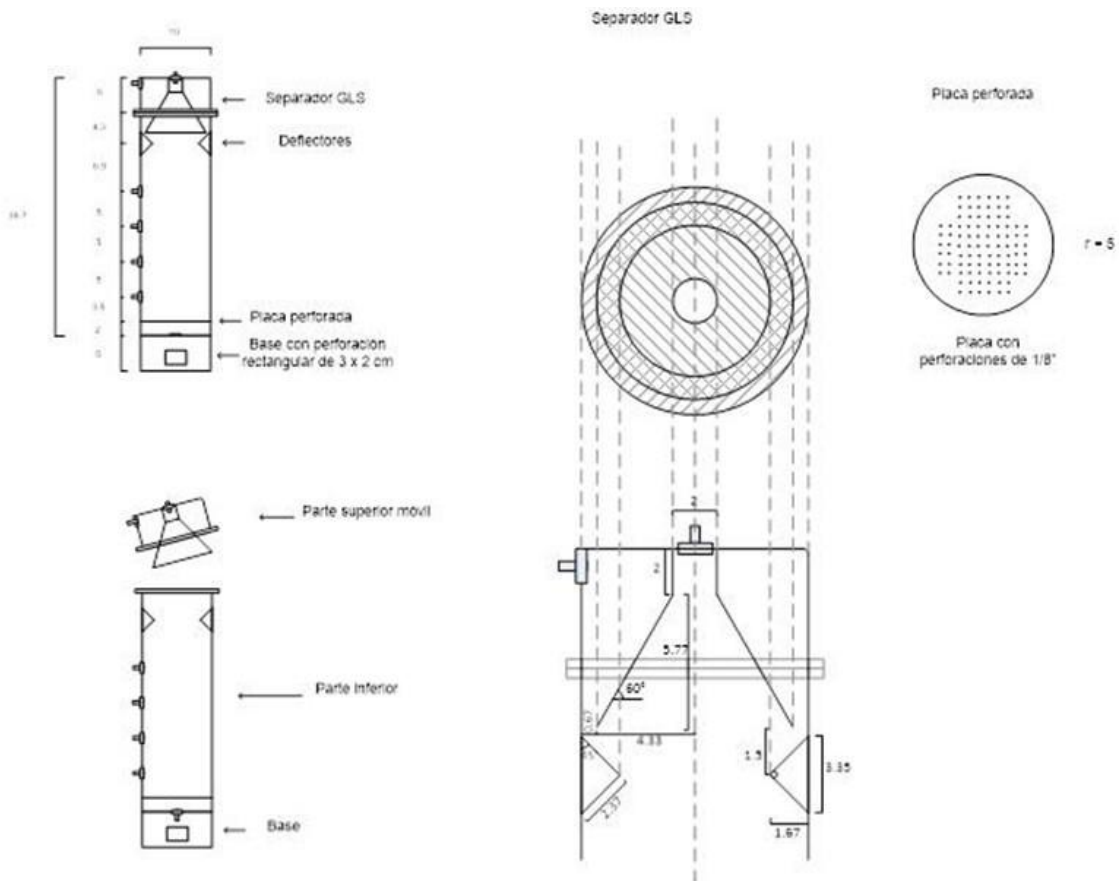
- La menor reducción de la DQO
- La menor reducción de AARR
- La mayor reducción de fenoles

6.3 Fase 2: Evaluación de los acoples PAO - anaeróbico

6.3.1 Unidad observacional

Esta fase corresponde a una investigación observacional. La unidad observacional consiste en cinco reactores anaeróbicos tipo filtro anaeróbico de flujo ascendente (FAFA), utilizando estopa de coco como medio de soporte de biomasa y barrera para evitar el lavado del reactor. Los reactores fueron diseñados con base al estudio de Caicedo (2006) y construidos en acrílico de 3 mm de espesor, como se muestran en la Figura 6-4.

El inóculo utilizado en este estudio corresponde a una mezcla 1:1 de dos lodos de diferente procedencia. El primer lodo proviene de una laguna anaeróbica que trata efluentes de una industria sucroquímica. El segundo lodo proviene de una laguna facultativa que trata efluentes de una empresa dedicada al sacrificio de animales de abasto. Tras su recolección, ambos lodos fueron mantenidos por separado en condiciones anaerobias y a temperatura ambiente en recipientes plásticos cerrados herméticamente, liberando el exceso de biogás generado cada 48 horas. Los lodos fueron mezclados en el momento de su utilización.

Figura 6-4 . Esquema del reactor FAFA

Fuente: Adaptado de Caicedo, 2006.

Nota: Todas las medidas están en cm.

▪ Obtención y adaptación del inóculo

Se empleó estopa de coco como medio de soporte en los reactores FAFA. La estopa fue adecuada previamente en un molino de martillos, seleccionando solamente las fibras largas, las cuales se dejaron en remojo durante 3 días en vinaza diluida a una DQO de 30 g L⁻¹, con el objetivo de mejorar la integración de los componentes del sistema biológico.

Los reactores FAFA fueron ensamblados y cargados bajo un criterio de relación volumétrica. Cada reactor tiene un volumen total de 2500 mL, de los cuales solo 1900 mL corresponden al volumen efectivo. El 60% del volumen efectivo (1140 mL) fue ocupado por la estopa de coco impregnada del inóculo (mezcla de dos lodos), de modo que la relación volumétrica estopa: inóculo fuera aproximadamente 40 : 60.

El proceso de arranque y aclimatación de los reactores, se basó en el seguimiento y control de parámetros como el pH, temperatura, DQO, y producción de metano, con lo cual se buscó identificar el momento en que la biomasa se adaptó a las características de la vinaza. Una vez montados, los reactores se mantuvieron en recirculación por un periodo de un mes; durante este tiempo se realizaron alimentaciones de sustrato cada 3 o 4 días, con una concentración inicial del afluente de 500 mg/L de DQO, un TRH de 6.3 horas, y un volumen de 4 litros de sustrato para cada reactor. En la cuarta semana se aumentó la concentración del afluente a 700 mg/L de DQO y se disminuyó el TRH a 2.7 horas. Se realizó seguimiento diario al pH y DQO, durante 3 semanas para verificar el funcionamiento de los reactores. Las mediciones de metano se iniciaron la cuarta semana, para garantizar que el producto que se genere sea debido a la asimilación del inóculo seleccionado y de la vinaza pretratada.

▪ **Operación de los FAFA**

Las condiciones para la operación de los reactores FAFA fueron:

- Volumen de reacción = 0.0019 m^3
- Caudal = $3.312 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$
- Tiempo de retención hidráulica
 - o Fase 1 = $0.574 \text{ d} = 13.77 \text{ h}$
- DQO de alimentación:
 - o Fase 1 = $0.91787 \text{ kg m}^{-3}$
 - o Fase 2 = 1.720 kg m^{-3}
- Velocidad de carga orgánica:
 - o Fase 1 = $1.6 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$
 - o Fase 2 = $3 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$
- Tiempo de observación:
 - o Fase 1 = 70 días,
 - o Fase 2 = 42 días

El régimen de operación de los reactores fue continuo, todos manejando la misma velocidad de carga orgánica y la misma DQO en el sustrato. Lo que se evaluó en los diferentes acoples fue la calidad del sustrato con y sin los respectivos pretratamientos. Para mantener el caudal de alimentación se emplearon bombas peristálticas marca MASTERFLEX L/S con velocidad ajustable (Figura 6-5). El montaje de cada reactor con las conexiones de alimentación, descarga, toma de muestras líquidas y gaseosas se muestra en la Figura 6-6.

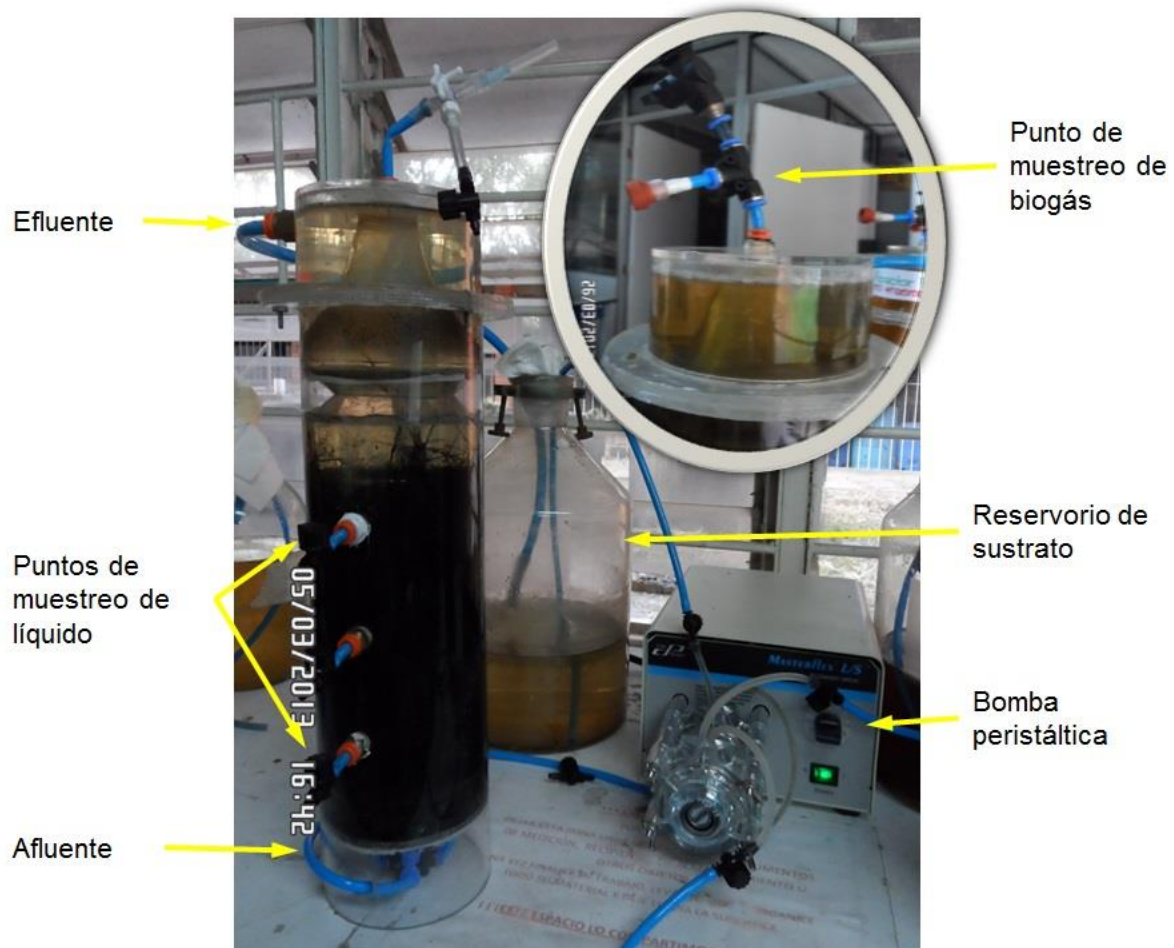
Figura 6-5 . Bomba peristáltica utilizada en el montaje de los reactores FAFA



La concentración de carga orgánica fue controlada mediante diluciones con agua de acueducto dejada por 2 horas al sol, tanto de la vinaza tratada como sin tratar. Esto se hizo con el fin de evaporar el cloro presente en el agua de acueducto, y así evitar una posible afectación a las bacterias dentro de cada reactor. El pH y la temperatura fueron monitoreados diariamente con ayuda de una sonda multiparámetro marca HANNA; el pH se mantuvo cercano a la neutralidad utilizando solución buffer fosfato. La temperatura no se modificó, por considerarse que las condiciones locales (trópico húmedo) son propicias para el desarrollo del proceso biológico; solamente se monitoreó diariamente la temperatura ambiente del laboratorio. También se controló el ingreso de luz a los reactores con ayuda de bolsas plásticas negras, para evitar el crecimiento de microorganismos fotosintéticos.

- 54 Evaluación del proceso de digestión anaeróbica de vinaza pretratada con PAOs como alternativa energética de implementación tecnológica en un proceso de producción de etanol a partir de caña de azúcar

Figura 6-6 . Montaje de un reactor FAFA



6.3.2 Variables observacionales

Las variables de respuesta que se tuvieron en cuenta en esta fase del proyecto se describen en la Tabla 6-4.

Tabla 6-4 . Descripción de las variables de respuesta en los procesos biológicos

Variable	Sigla	Unidades	Método
Potencial de hidrógeno	pH	-	Sonda multiparámetro marca HANNA
Temperatura	T	°C	Sonda multiparámetro marca HANNA
Remoción de materia orgánica	REMDQO	%	Método de reflujos cerrado con medición fotométrica (APHA, 1999). REMDQO = $(DQO_{\text{afluente}} - DQO_{\text{efluente}}) / (DQO_{\text{afluente}}) * 100$
Volumen de biogás	VB	mL día ⁻¹	Desplazamiento de agua a presión atmosférica (¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.)
Concentración de CH ₄	CONCH ₄	%v/v	Cromatografía de gases
Concentración de ácidos grasos volátiles	AGV	mg L ⁻¹	Valoración (APHA, 1999)

Nota: en el anexo 2 se describen los métodos mencionados.

6.4 Fase 3: Comparación energética entre procesos actuales y prospectivos

6.4.1 Selección del proceso industrial de referencia

En dos procesos industriales de concentración de vinaza (de una y dos etapas), en industrias productoras de alcohol carburante de la región, se evaluaron los balances de masa y energía por áreas de producción específicas:

- Fermentación de mieles
- Destilación de vino
- Concentración de vinaza
- Deshidratación de alcohol

El análisis comparativo entre los dos procesos consistió en verificar si la etapa de concentración de vinazas es el área de mayor importancia en términos de consumo energético, y a su vez, determinar el peso relativo de ese consumo para cada uno de los dos procesos evaluados, empleando un diagrama de Pareto. El proceso industrial cuya etapa de concentración de vinazas representara el mayor porcentaje de consumo para el proceso global, se seleccionó como proceso de referencia para este trabajo.

6.4.2 Diagnóstico de recorrido del proceso industrial de referencia

El proceso industrial de referencia luego fue caracterizado mediante un diagnóstico de recorrido, el cual consistió en el levantamiento de información primaria del proceso, específicamente:

- Identificación de energéticos usados en el proceso
- Cuantificación de efluentes energéticos y potenciales de ahorro
- Cuantificación de efluentes orgánicos y potenciales de valorización
- Identificación de puntos críticos de ineficiencia energética: bombas, intercambiadores de calor.

Al final de esta etapa, el resultado es la identificación de oportunidades para mejorar la eficiencia energética en el proceso diagnosticado.

6.4.3 Diseño de la implementación tecnológica del proceso propuesto

Se elaboraron indicadores de eficiencia másica y energética del proceso seleccionado en el laboratorio, que fueran extrapolables a escalas superiores, con el fin de estimar los balances de masa y energía en una implementación hipotética de dicho proceso alternativo en reemplazo del proceso industrial de referencia diagnosticado en la etapa anterior.

Posteriormente se realizó el diseño de la implementación tecnológica del proceso propuesto, mediante una búsqueda en la literatura para proponer procesos de acondicionamiento y conversión energética del biogás producido en la digestión anaeróbica, especificando los equipos, las implicaciones operativas y los balances de masa y energía en cada caso.

Finalmente se realizó una comparación energética y ambiental entre el proceso propuesto y el proceso industrial de referencia, bajo la misma base de cálculo de producción de vinaza. Se compararon los consumos energéticos, las emisiones de CO₂ y el uso del agua de los dos procesos.

7. Resultados y discusiones

7.1 Caracterización de la vinaza

En la Tabla 7-1 se muestran los parámetros fisicoquímicos de la vinaza cruda obtenidos en este trabajo. La caracterización de la vinaza refleja su gran potencial de uso como sustrato para procesos biológicos, debido a su alto contenido de materia orgánica. Otros autores reportan valores para la demanda química de oxígeno entre 45.000 y 306.000 mg L⁻¹, dependiendo de la materia prima para la fermentación y el porcentaje de concentración de la vinaza (Martín et al., 2002, García-García et al., 1996, Siles et al., 2011).

Tabla 7-1 . Caracterización fisicoquímica de la vinaza cruda utilizada en este estudio

Parámetro	Abreviatura	Unidad	Valor Promedio	Desviación estándar
Potencial de Hidrógeno	pH	-	4.52	0.1
Demanda Química de Oxígeno	DQO	mg L ⁻¹	118,347.21	18,138.6
Carbono Orgánico Total	COT	mg L ⁻¹	22,305.00	853.1
Azúcares reductores	AARR	mg L ⁻¹	11,050.00	1,250.0
Fenoles	-	mg L ⁻¹	398.26	35.7
Sólidos (sacarosa)*	ST	°Bx	13.25	1.8

* Valor suministrado por el Ingenio Manuelita S.A.

7.2 Fase 1: Pretratamiento de vinaza con PAOs

Al aplicar un proceso de oxidación avanzado a la vinaza como pretratamiento para un proceso anaeróbico, se espera que ocurra una transformación química de los constituyentes orgánicos presentes en la vinaza, mas no una disminución significativa de su contenido de materia orgánica. En este sentido, se califica como favorable aquella

condición que cumpla con dos criterios: i) remover lo menos posible la DQO y los AARR del sustrato y i) reducir al máximo su contenido de fenoles (Gil, 2012).

En esta sección se muestran los resultados en la variación de la concentración de la demanda química de oxígeno, fenoles y azúcares reductores respecto a la vinaza cruda, cuando ésta se trata con diferentes procesos avanzados de oxidación. La representación en columnas con barras de error y letras de agrupación corresponden a los resultados del análisis de varianza con prueba de rango crítico para un nivel de confianza del 95%. Cuando las letras sobre dos o más barras son iguales, indica que no existen diferencias estadísticamente significativas entre esos dos tratamientos.

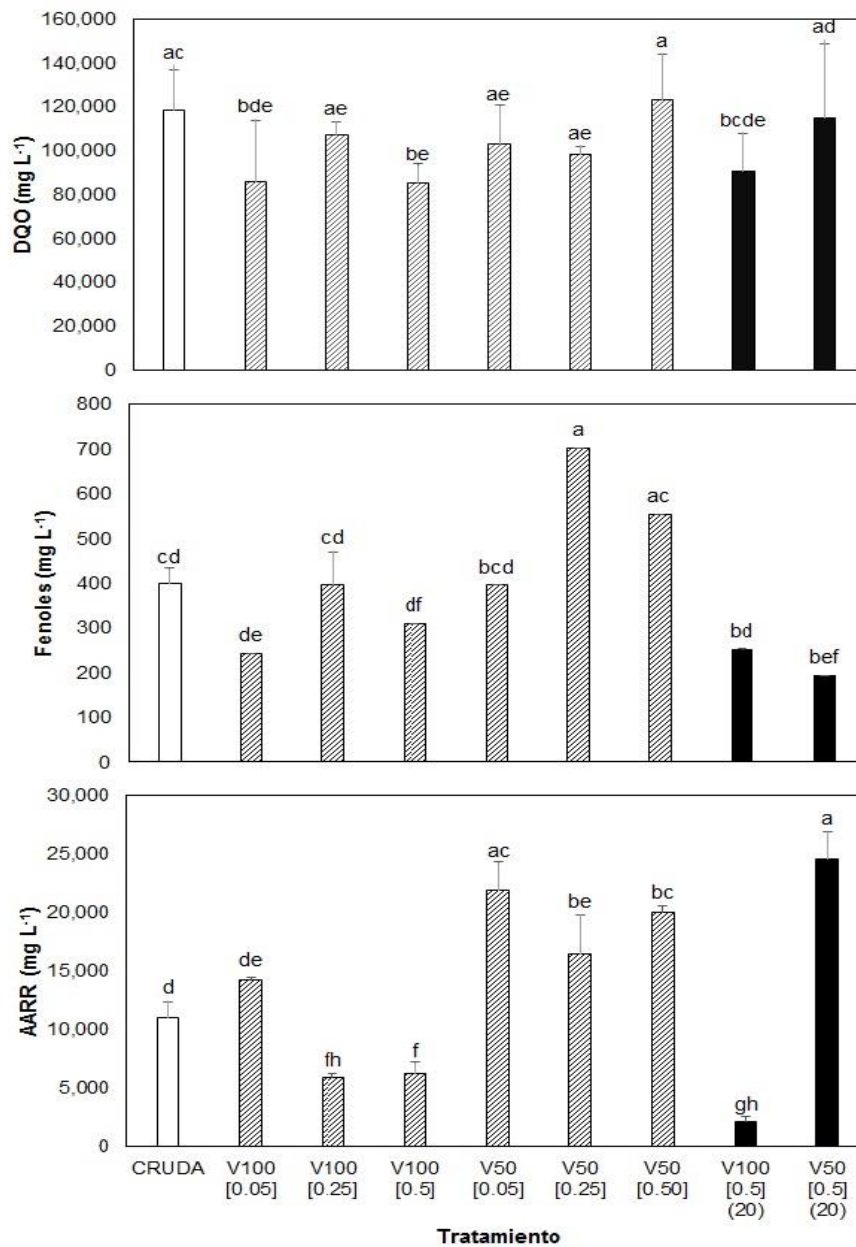
7.2.1 Variación de parámetros fisicoquímicos en PAOs fotoquímicos

A continuación se muestra el comportamiento de la demanda química de oxígeno (DQO) la concentración de azúcares reductores (AARR) y la concentración de fenoles durante los diferentes tratamientos con procesos avanzados de oxidación fotoquímicos empleados para el pretratamiento de la vinaza. La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** presenta un resumen de todos los resultados obtenidos en este grupo de experimentos.

▪ Demanda química de oxígeno

En esta fase del trabajo lo que se espera es que ocurra una transformación química de la vinaza sin que disminuya significativamente su contenido de materia orgánica. Los resultados mostrados en la Figura 7-1 indican que en 6 de los 8 tratamientos se conservó la DQO inicial de la vinaza. Posibles variaciones en cuanto al método de análisis pudieron ser la fuente de la desviación observada. Este es un resultado que se considera favorable cuando el objetivo es acoplar este tratamiento con un proceso anaeróbico, ya que el contenido de materia orgánica permanece disponible para los microorganismos.

Figura 7-1 . Variación de parámetros fisicoquímicos en vinaza tratada con PAOs fotoquímicos



(□) vinaza cruda; (▨) tratamientos con H₂O₂/Luz solar; (■) tratamientos con foto - Fenton. V100 indica que la vinaza no se diluyó, V50 indica que la vinaza se diluyó al 50% con agua destilada. Los números entre corchetes indican la concentración de H₂O₂ en g mol L⁻¹ para cada tratamiento, los números entre paréntesis indican la relación molar H₂O₂/Fe. Todos los tratamientos fotoquímicos tuvieron un tiempo de exposición a la luz de 1 hora y se hicieron por duplicado. Letras diferentes indican que hay diferencias estadísticamente significativas entre los tratamientos, con un nivel de confianza del 95%.

En los tratamientos con H_2O_2 /luz solar se observa que la dilución de la vinaza fue un factor que marcó diferencias en el desempeño del proceso fotoquímico, lo cual está acorde con lo citado por varios autores (Arce, 2012; Gil, 2012; Martin, 2002). La concentración de peróxido de hidrógeno, por su parte, no ejerció un efecto significativo en la mineralización de la materia orgánica dentro de las condiciones evaluadas para una misma concentración de vinaza, lo cual representa una ventaja potencial en términos de costos de este insumo para posibles aplicaciones industriales.

En los tratamientos con foto-Fenton no se observaron diferencias significativas en la DQO al probar las dos diluciones propuestas ni respecto a la vinaza sin tratar. Esto puede representar también una oportunidad para reducir costos de operación en el gasto de agua y viabilizar una futura implementación a escala industrial, ya que lo que se busca es solamente transformar químicamente la materia orgánica de la vinaza, más no una mineralización.

▪ Fenoles

En los tratamientos de H_2O_2 /Luz solar se observa que la dilución de la vinaza es un factor determinante en la degradación de los compuestos fenólicos. Cuando se emplea vinaza sin diluir, se observa una mayor degradación de estos compuestos; pero cuando la vinaza se diluyó al 50% v/v, la degradación de fenoles disminuyó. En ambas diluciones se observa un patrón de degradación constante de los fenoles que tiende a ser función de la concentración de peróxido (Figura 7-1), logrando mayor degradación a bajas concentraciones (0.05 gmol L^{-1}), y menor degradación a concentraciones medias (0.25 gmol L^{-1}) y altas (0.5 gmol L^{-1}).

Se esperaba que el comportamiento fuera opuesto, es decir, que una mayor concentración de H_2O_2 en el medio produjera una mayor degradación de los compuestos fenólicos. Sin embargo, algunos estudios han encontrado que la eficiencia de degradación en los PAOs fotoquímicos está relacionada con el suministro de energía al medio reactivo (Katsoyiannis, Canonica, & von Gunten, 2011). Estos autores encontraron que, en la degradación de bifenilos policlorados (PCBs) con H_2O_2 /UV, se consume menos energía a bajas concentraciones de H_2O_2 (0.2 a 1 mmol L^{-1}) en comparación con altas concentraciones (5

mmol L⁻¹), ya que se requiere más energía para la producción de H₂O₂ en el medio y el mismo H₂O₂ puede actuar como secuestrador de radicales hidroxilo, disminuyendo la eficiencia en la degradación de compuestos orgánicos persistentes. Debido a que en todos los tratamientos con H₂O₂/Luz solar se mantuvo el mismo nivel de energía de radiación (500 W m⁻²), esta puede ser la causa de los resultados observados.

El proceso foto-Fenton exhibe una mayor disminución de la concentración de fenoles respecto al proceso H₂O₂/luz solar, pero a diferencia de los tratamientos con H₂O₂/luz solar, no muestra diferencias significativas entre las dos diluciones de vinaza evaluadas. Nuevamente, esto puede representar una ventaja ambiental en la implementación industrial de esta tecnología, ya que es posible que se obtengan los mismos resultados sin necesidad de utilizar agua para diluir la vinaza.

▪ **Azúcares reductores**

En la Figura 7-1 se observa que en 6 de los 8 tratamientos fotoquímicos evaluados hay una transformación química de la materia orgánica de la vinaza. Se observa además que la dilución de la vinaza fue el factor más influyente en la concentración final de azúcares reductores en los tratamientos con H₂O₂/Luz solar. Cuando se empleó una dilución de vinaza al 50%, hubo un incremento visible en la concentración de AARR. Otro factor que influyó en este resultado fue la concentración de H₂O₂ en el medio, siendo más favorable la menor concentración (0.05M), además es la opción más económica en términos de consumo de insumos.

Para el caso del pretratamiento con Foto-Fenton, también se observa una fuerte influencia de la dilución de la vinaza. Al diluirla al 50%, la concentración de AARR se incrementó significativamente respecto a la vinaza cruda. En cambio, al emplear vinaza sin diluir, la concentración de los AARR disminuye significativamente. Esto puede indicar que la dilución de la vinaza tuvo relación con el acceso de luz al sistema de reacción, modificando la selectividad del proceso (Rahim Pouran, Abdul Aziz, & Wan Daud, 2014), pero esto requiere pruebas adicionales para su verificación.

Estos resultados constituyen un primer paso en la búsqueda de las mejores condiciones en el tratamiento de vinaza mediante procesos avanzados de oxidación fotoquímicos,

como paso previo a un proceso anaeróbico, ya que a la fecha no se reportan estudios donde se mida la concentración de azúcares reductores en procesos avanzados de oxidación.

7.2.2 Variación de parámetros fisicoquímicos en PAOs con ozono

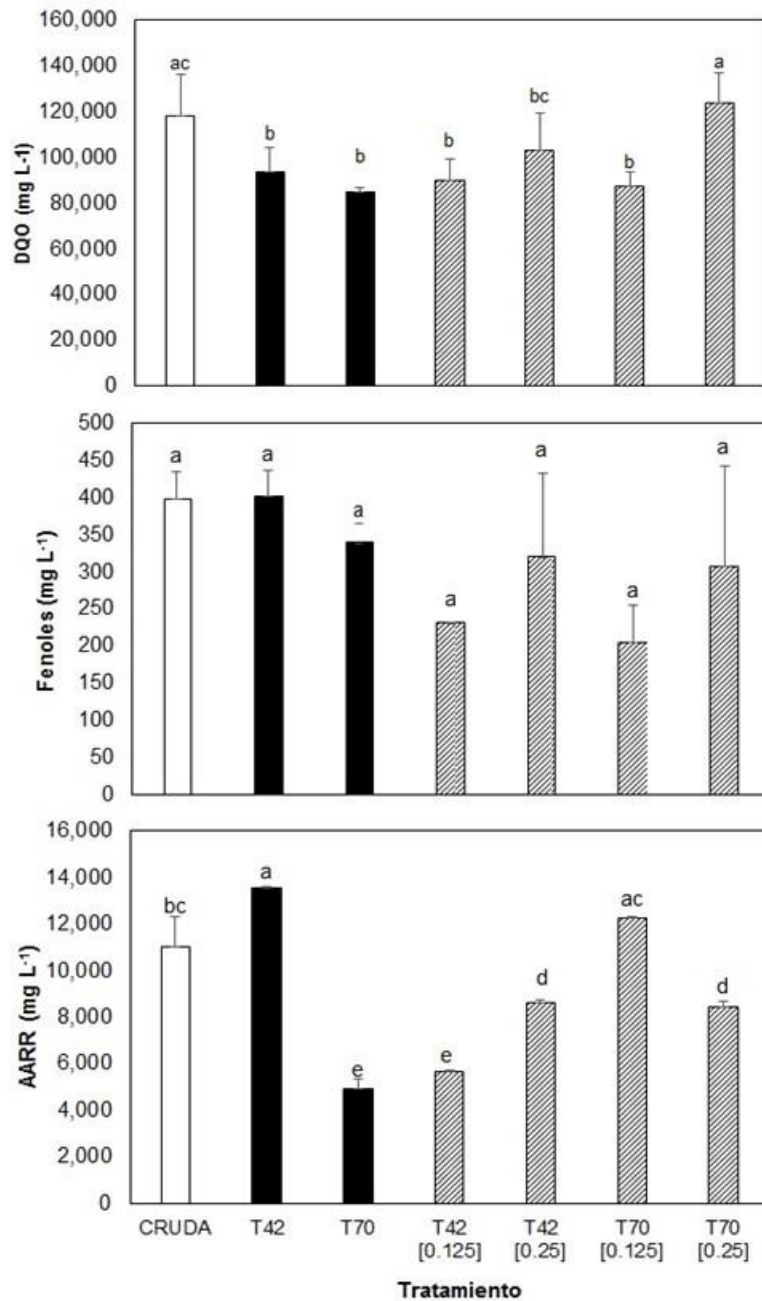
En esta sección se muestra el comportamiento de la demanda química de oxígeno (DQO) la concentración de azúcares reductores (AARR) y la concentración de fenoles durante los diferentes procesos avanzados de oxidación que involucran ozono, empleados para el pretratamiento de la vinaza. En la **Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se presenta un resumen de todos los resultados obtenidos en este grupo de experimentos.

▪ Demanda química de oxígeno

En 4 de los 6 tratamientos efectuados con ozono (Figura 7-2) se presentaron disminuciones significativas en la DQO respecto a la vinaza sin tratar, exceptuando aquellos tratamientos donde se utilizó H_2O_2 como promotor de radicales hidroxilo a una concentración mayor (0.25 gmol L^{-1}). Esto puede indicar que una mayor concentración de H_2O_2 no representa necesariamente una mayor disminución de la DQO en la vinaza, bajo las condiciones evaluadas. Este comportamiento concuerda con los resultados de los tratamientos avanzados de oxidación fotoquímicos de este trabajo, y con algunas referencias de la literatura, en donde la eficiencia de degradación de compuestos orgánicos aumenta de manera proporcional a la concentración inicial de H_2O_2 en el medio, pero solo hasta cierto punto, a partir del cual el mismo H_2O_2 actúa como secuestrador de radicales hidroxilo, disminuyendo la eficiencia del proceso (Katsoyiannis et al., 2011).

Por su parte, el grupo de tratamientos con ozono molecular, muestra que no hay diferencias significativas entre el número de pasos de la vinaza por la columna. Por lo tanto, en términos de eficiencia del proceso y conservación de la materia orgánica del sustrato, lo recomendable sería utilizar solo tres pasos por la columna.

Figura 7-2 . Variación de parámetros fisicoquímicos en vinaza tratada con procesos que involucran ozono



(□) vinaza cruda; (■) tratamientos con ozono molecular; (▨) tratamientos con ozono/H₂O₂. Los números entre corchetes indican la concentración de H₂O₂ en g mol L⁻¹ para cada tratamiento. T42 y T70 indican un tiempo de ozonización de 42 y 70 segundos, respectivamente. Todos los tratamientos se realizaron por duplicado, empleando vinaza sin diluir, con un flujo gaseoso de 3 L min⁻¹ y una concentración de ozono en el gas de 22.7 mg O₃ L⁻¹. Letras diferentes indican que hay diferencias estadísticamente significativas entre los tratamientos, con un nivel de confianza del 95%.

▪ Fenoles

La ozonización en medio ácido ha sido catalogada por varios autores como una tecnología especialmente útil para la degradación de compuestos fenólicos, dada su selectividad hacia éstos (Katsoyiannis et al., 2011; Martín Santos et al., 2005).

En la Figura 7-2 se puede observar que los tratamientos oxidativos con ozono no cambiaron significativamente la concentración de fenoles entre ellos ni respecto a la vinaza sin pretratar. Esto pudo deberse a que el método de análisis para los fenoles es extenso, poco reproducible y presenta una alta sensibilidad a la calidad de los reactivos, lo cual se refleja en una alta variación que impide apreciar las diferencias estadísticas entre los tratamientos.

No obstante, la tendencia de estos resultados permite apreciar algunos comportamientos que guardan relación con aquellos encontrados en la literatura. En el caso de los tratamientos con ozono molecular, los resultados muestran que al aumentar el tiempo de contacto de la vinaza con el ozono, aparentemente se logró una mayor degradación de los compuestos fenólicos. Esto concuerda con el estudio realizado por Siles et al (2011), donde el tiempo de ozonización fue directamente proporcional al porcentaje de degradación de los fenoles en vinaza, logrando una reducción cercana al 40% en los primeros 15 minutos, empleando un reactor de burbujeo. Considerando que en la columna de ozonización usada en el presente trabajo el tiempo de contacto fue mucho menor (70 segundos), la degradación de fenoles alcanzada (14.8 %) es considerable.

Al adicionar peróxido de hidrógeno al sistema se observa que el tiempo de contacto tiene un efecto casi despreciable en la degradación de los fenoles, pero la concentración de peróxido sí la afecta puesto que a mayores concentraciones la degradación de fenoles es menor. Esto guarda cierta coherencia con lo reportado en la literatura, ya que en la medida que se adiciona H_2O_2 al sistema reactivo con ozono, se intensifica un mecanismo de reacción indirecta del ozono, donde se generan radicales libres (Rodríguez, 2003), los cuales son altamente reactivos pero poco selectivos con los fenoles.

▪ Azúcares reductores

Los resultados mostrados en la Figura 7-2 indican que los tratamientos oxidativos con ozono logran transformar químicamente la vinaza de manera significativa.

En los tratamientos con ozono molecular se observa que el tiempo de ozonización es directamente proporcional a la degradación de azúcares reductores en la vinaza. La posible explicación a este comportamiento es que al aumentar el tiempo de exposición bajo estas condiciones, se degradan también los azúcares reductores en el medio, teniendo en cuenta que éstos son compuestos orgánicos altamente susceptibles de ser descompuestos por mecanismos oxidativos.

Los tratamientos con ozono/H₂O₂ muestran un comportamiento diferente. En estas pruebas se observa que para una concentración constante de H₂O₂ de 0.125 M, el tiempo de contacto es inversamente proporcional a la concentración final de azúcares reductores, mientras que para una concentración de H₂O₂ de 0.25 M, el tiempo de contacto no produjo un cambio significativo en la concentración de AARR.

7.2.3 Comentarios finales sobre los experimentos con PAOs

A lo largo de todos los experimentos con procesos avanzados de oxidación se observaron diferentes comportamientos tanto en la composición química de la vinaza, como en su contenido de materia orgánica. Dado que los azúcares reductores y los fenoles son compuestos orgánicos que hacen parte de la DQO, la selectividad de los tratamientos hacia los fenoles es un factor determinante para su evaluación.

De manera general, una observación frecuente en los tratamientos evaluados es que al aumentar tanto el poder oxidante como el tiempo de reacción pueden suceder dos procesos simultáneos para un sustrato como la vinaza: i) Rompimiento de moléculas grandes, como oligosacáridos, que conlleva a la exposición de nuevas moléculas orgánicas de menor tamaño, como ácidos orgánicos (Comninellis et al., 2008b) y ii) degradación de microcontaminantes orgánicos existentes y expuestos durante el primer proceso. (Rodríguez, 2003). Esta es una posible explicación a que en algunos casos aumentaran y en otros disminuyeran las lecturas de las tres variables evaluadas.

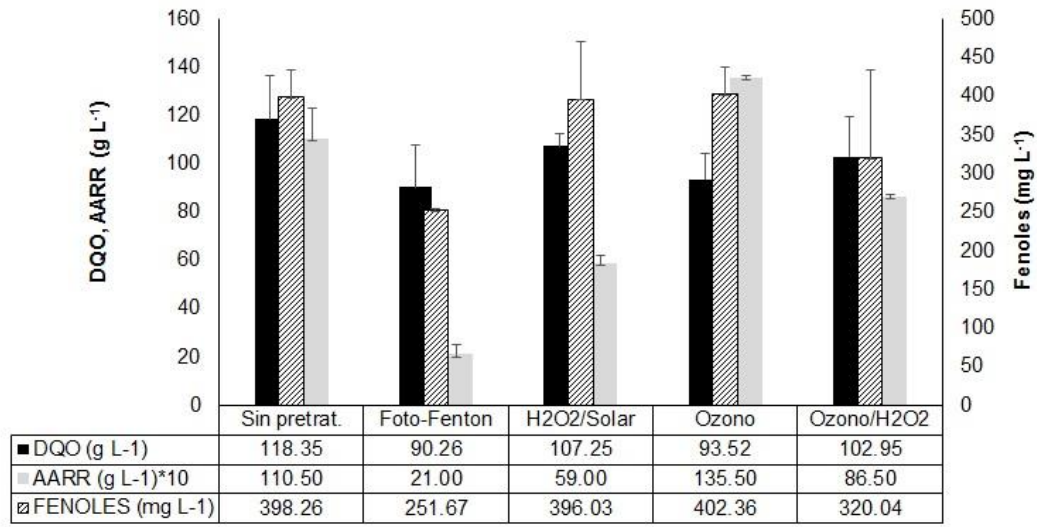
Con base en estos resultados, los antecedentes del grupo de investigación GAOX de la Universidad del Valle (Gil Molano et al., 2012) y soportes de la literatura, se seleccionaron las condiciones para cada proceso avanzado de oxidación a utilizar en el acople con el proceso de digestión anaeróbica, las cuales se resumen en la Tabla 7-2 . Estas condiciones fueron fijadas como protocolo de pretratamiento de la vinaza para alimentar los reactores anaerobios durante la siguiente fase del proyecto.

Tabla 7-2. Pretratamientos escogidos para el acople biológico

Pretratamiento	Condiciones
Foto-Fenton	Vinaza al 100%, $[H_2O_2]=0.5M$, $[H_2O_2]/[Fe]=20$
H_2O_2 / Luz solar	Vinaza al 100%, $[H_2O_2]=0.25M$
Ozono	42 segundos
Ozono / H_2O_2	42 segundos, $[H_2O_2] = 0.25 M$

7.3 Fase 2: Digestión anaeróbica de vinaza pretratada con PAOs

En esta fase se muestran los resultados de los acoples entre los procesos avanzados de oxidación seleccionados en la fase anterior y el proceso anaeróbico. En la Figura 7-3 se muestran los pretratamientos seleccionados para pasar a la etapa biológica y las características fisicoquímicas de cada sustrato. En la escogencia se tuvo en cuenta como principal criterio la menor disminución posible de la DQO, seguido por la mayor degradación posible de los fenoles y finalmente, que se conserven los AARR.

Figura 7-3 . Características de las vinazas seleccionadas para el acople biológico

Cada uno de estos cinco sustratos fue alimentado a un reactor anaeróbico. Las condiciones que permanecieron constantes en los cinco reactores fueron: diseño del reactor, inóculo utilizado y condiciones de operación (DQO de alimentación y velocidad de carga orgánica); de tal forma que la única variable evaluada en esta fase del proyecto fue la calidad del sustrato después de los pretratamientos.

En la presentación gráfica de cada una de las variables que se muestran en esta sección, las series corresponden a los pretratamientos realizados a la vinaza antes de su incorporación a cada reactor anaeróbico.

7.3.1 Aclimatación de los reactores

En la Tabla 7-3 se reportan los valores promedio de las variables monitoreadas durante la fase de aclimatación.

Se puede observar que durante este periodo el pH estuvo dentro del rango recomendado de 6.5 a 7.5 (Ortega, 2006), lo cual indica que posiblemente los microorganismos están logrando asimilar el nuevo sustrato. Otro aspecto que también puede explicar el pH cercano a la neutralidad es la capacidad amortiguadora de la mezcla de inóculos al interior de los reactores.

- 70 Evaluación del proceso de digestión anaeróbica de vinaza pretratada con PAOs como alternativa energética de implementación tecnológica en un proceso de producción de etanol a partir de caña de azúcar

Tabla 7-3 . Rangos de valores de los parámetros en el proceso anaeróbico durante la aclimatación

Variable	Tratamiento				
	CRUDA	Foto-Fenton	H ₂ O ₂ /Luz solar	Ozono	Ozono/H ₂ O ₂
pH	6.92 - 7.55	7.12 - 7.66	7.13 - 8.06	6.50 - 7.79	6.59 - 7.98
Temperatura (°C)	26 - 27	26 - 27	26 - 27	26 - 27	26 - 27
Remoción DQO (%)	37.8 - 61.2	43.2 - 49.2	23.7 - 30.3	41.2 - 73.6	14.8 - 43.1
Vol. Biogás (mL d ⁻¹)	10 - 45	15 - 45	0 - 5	10 - 30	5 - 10

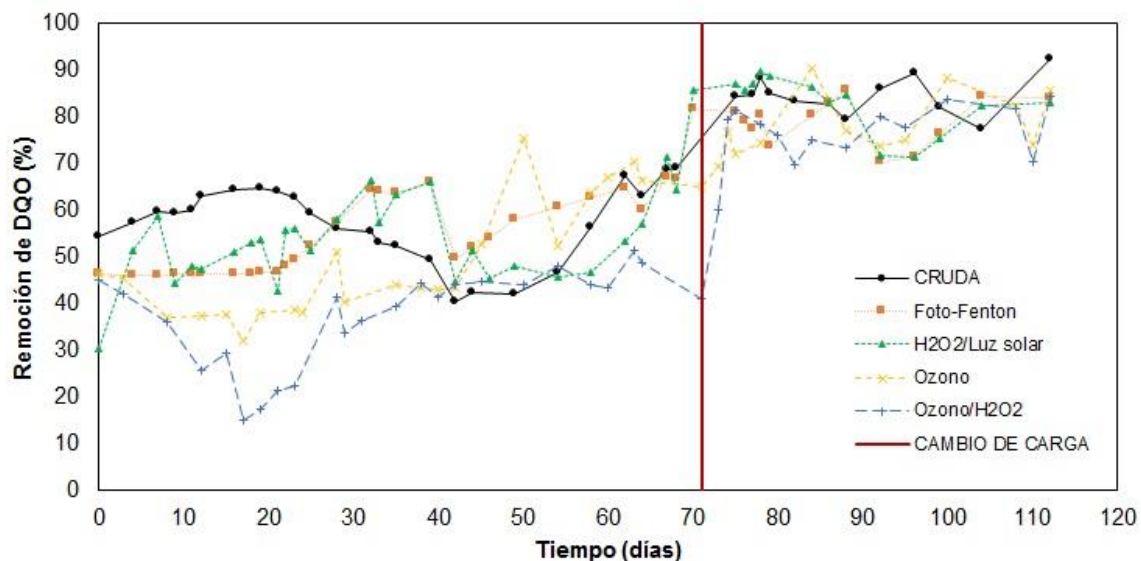
La remoción de DQO alcanzada durante la aclimatación también es otro indicador de la adaptación al sustrato. Se observa que en todos los casos la remoción máxima supera el 30%; en cuanto al volumen de biogás producido, en todos los reactores se obtuvieron producciones máximas de 30 y 45 mL d⁻¹ excepto los reactores R2 y R4, donde la producción estuvo por debajo de 10 mL d⁻¹. No obstante, se decidió pasar a la operación en continuo para observar el comportamiento de todos los reactores bajo esta condición.

7.3.2 Operación de los reactores FAFA en continuo

▪ Remoción de DQO

La remoción de DQO de los cinco reactores anaeróbicos en operación continua se muestra en la **Figura 7-4** . La gráfica se separa en dos fases mediante una asíntota vertical en el día 71, indicando el punto donde se aumenta la carga orgánica en la alimentación, de 1.6 a 3.0 kg m⁻³ d⁻¹.

Se observa que la eficiencia de remoción de DQO tiene una tendencia a incrementarse durante la fase 1. En los primeros 40 días los reactores alimentados con vinaza pretratada con ozono y ozono/H₂O₂ presentan menores eficiencias de remoción que el reactor control. Entre los días 50 y 70 no se visualizan diferencias apreciables en los pretratamientos respecto al control.

Figura 7-4 . Remoción diaria de DQO en diferentes acoples PAO - anaeróbico

Del día 71 en adelante, correspondiente al cambio de carga para la fase 2, los cinco reactores muestran un comportamiento estable, alcanzando una eficiencia de remoción entre el 70 y 90%, lo que corresponde a un reactor de alta tasa (Haandel, Kato, Cavalcanti, & Florencio, 2006; Robles-González, Galíndez-Mayer, Rinderknecht-Seijas, & Poggi-Varaldo, 2011); no obstante, no se aprecian diferencias entre los tratamientos. Inclusive, el reactor alimentado con vinaza cruda muestra una mejor asimilación del sustrato en varias partes del periodo de observación, lo que da a entender que los PAOs aparentemente no ejercieron efecto sobre la biodegradabilidad anaeróbica de la vinaza.

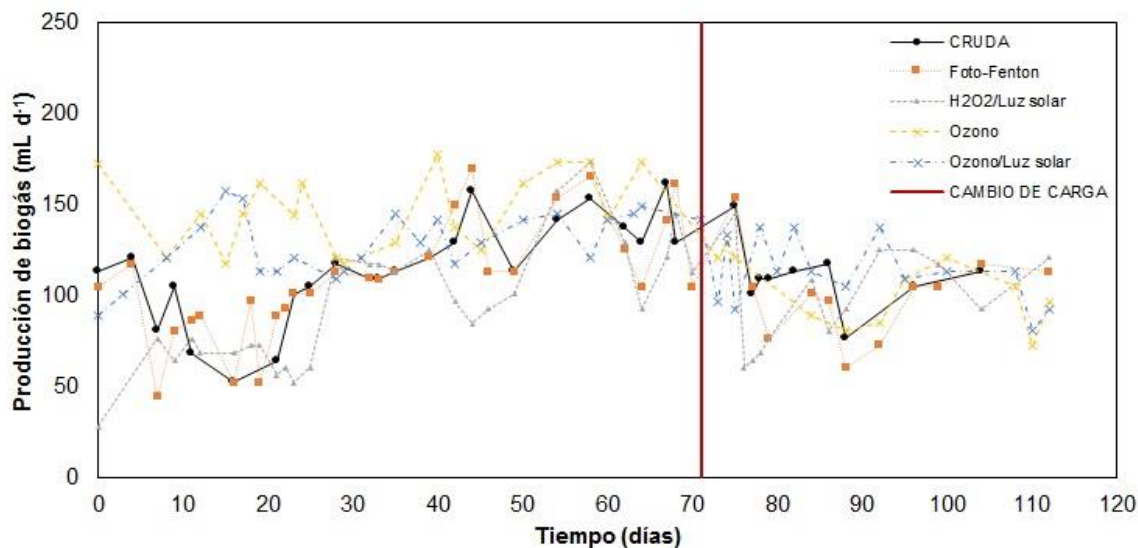
▪ Producción de biogás y metano

La medida de la producción de metano se relaciona con la producción de biogás y la concentración de metano en el mismo. Esto a su vez se relaciona con la proporción de la materia orgánica asimilada, que se transformó en metano, el cual es el producto objetivo de este trabajo.

La serie de tiempo de la Figura 7-5 muestra la producción de biogás en los cinco reactores durante el período de observación. En los primeros 30 días del proceso se observa que los pretratamientos cambiaron la manera en que los microorganismos anaeróbicos se adaptaron a los diferentes sustratos. Aparentemente los reactores alimentados con vinaza pretratada con Ozono y Ozono/H₂O₂ produjeron más biogás que los otros reactores hasta

el día 30, mientras que los reactores alimentados con vinaza pretratada con foto-Fenton, H₂O₂/Luz solar y sin pretratar, tuvieron una menor producción en este periodo.

Figura 7-5 . Producción de biogás en los acoples PAO-anaeróbico



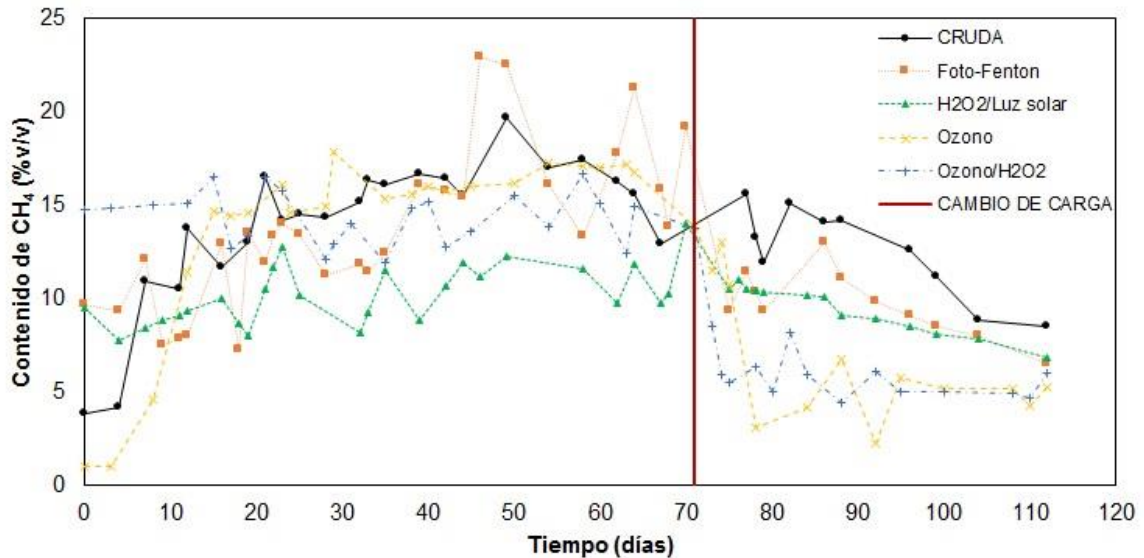
Nota: las mediciones de volumen son reportadas son a CNPT

Entre el día 30 y 50 se observa que la producción de biogás en los cinco reactores tiende a aumentar, y entre el día 50 y 70 tienden a alcanzar el estado estacionario, pero una vez se incrementa la carga, la producción de biogás cae nuevamente. Al observar las eficiencias de remoción y la producción de biogás en los cinco reactores se puede inferir que, a pesar de que hubo mayor asimilación del sustrato por parte de los microorganismos, la proporción que se transformó en biogás disminuyó. Esto puede ser debido a la respuesta de los microorganismos al choque producido por el cambio de carga, el cual es un síntoma ampliamente documentado en reactores anaeróbicos (Ortega 2006; Kaparaju et al., 2010) (Robles-González et al., 2011). Este comportamiento fue similar en todos los reactores, los pretratamientos no mejoraron la producción de biogás por parte de los microorganismos frente a cambios de carga en el sistema.

Por otra parte, el biogás puede contener metano en diferentes proporciones, debido a diversos factores como el pH, el tipo de sustrato, el tiempo de retención, entre otros

(Ortega, 2006). En las **Figura 7-6** se muestra la concentración de metano en el biogás a lo largo del periodo de evaluación.

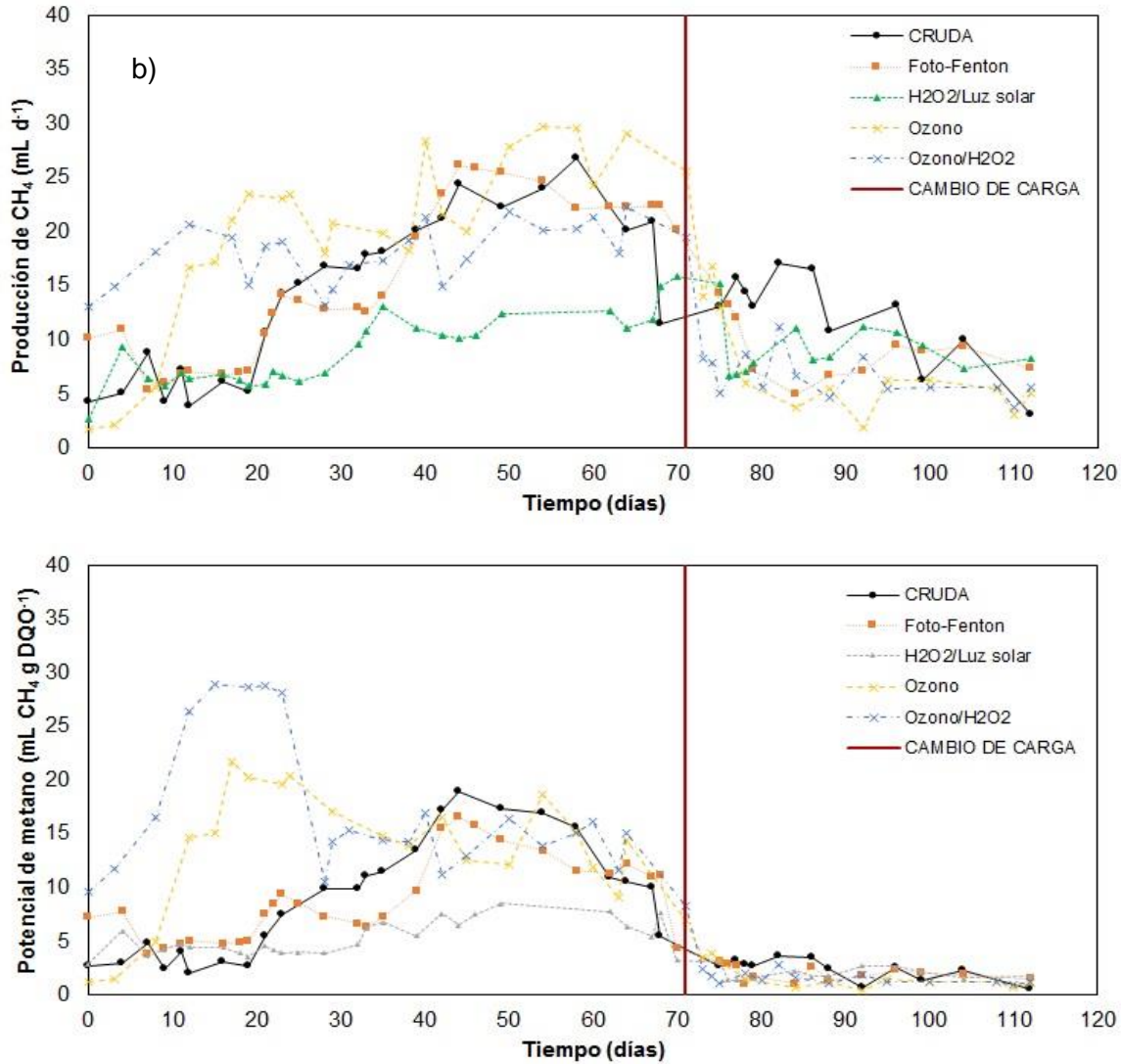
Figura 7-6 . Concentración de metano en el biogás producido en los acoples PAO-anaeróbico



Se observa que la concentración de metano en el biogás tiende a incrementar durante la primera fase de observación, y a partir del momento en que se incrementa la carga, la concentración de metano comienza a descender. Para todo este período se observa, sin embargo, que el reactor alimentado con vinaza sin pretratar produce un biogás de mayor calidad durante casi todo el experimento, especialmente cuando ocurre el cambio de carga. Se observa una tendencia similar en la producción diaria de metano (Figura 7-7a).

En la gráfica de potencial de metano (Figura 7-7b), se observa un descenso antes del cambio de la carga orgánica. Esto se debe a que la producción neta de metano tiende a estabilizarse a partir del día 40 en todos los reactores, excepto el reactor alimentado con vinaza tratada con H₂O₂/Luz solar, mientras que la remoción de DQO siguió en aumento, dando como resultado un descenso en el cociente entre el volumen de metano y la DQO removida en el proceso anaerobio. En el día 71, cuando se efectuó el cambio de carga orgánica, la producción de metano cayó y la remoción de DQO aumentó, dando como resultado un potencial de metano casi nulo para ese periodo de tiempo.

Figura 7-7 . Producción de metano en acoples PAO – anaeróbico: a) producción de metano, b) potencial de metano



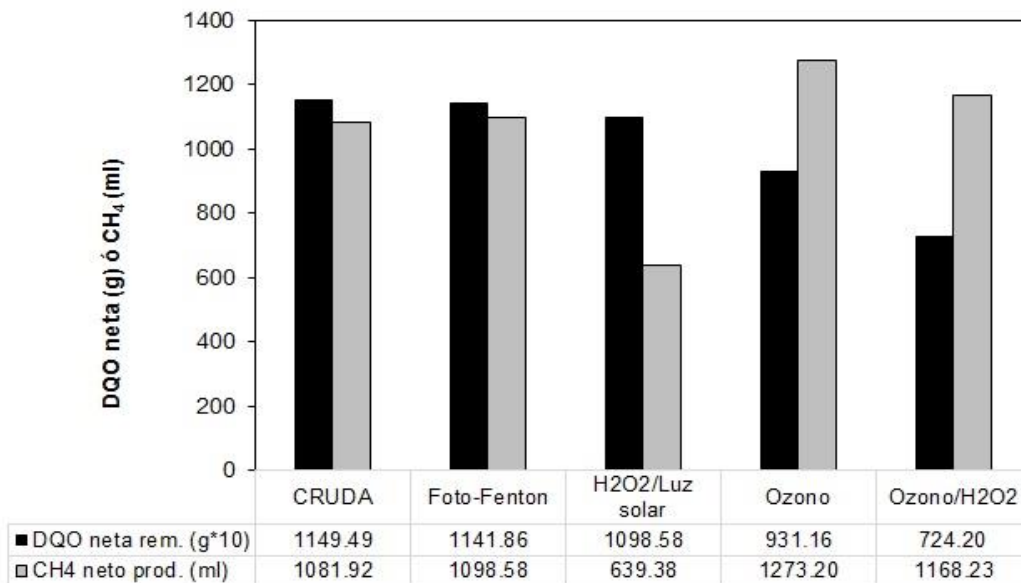
Nota: las mediciones de volumen son reportadas a CNPT

De estos resultados se puede inferir que el aumento en la carga orgánica produjo un efecto adverso en la producción de metano en los cinco reactores evaluados. Esto también puede tener relación con la disminución del tiempo de retención hidráulica, condición que tiende a afectar negativamente el desempeño de los microorganismos metanogénicos y, por ende, en el potencial de metano (Acharya et al., 2008).

Los reactores alimentados con vinaza tratada con ozono y ozono H_2O_2 aparentemente favorecen el potencial de producción de metano en los primeros 25 días de operación en continuo; lo cual, más allá de estar asociado a una alta producción de metano, se debe a la baja remoción de materia orgánica en esos mismos días. A partir del día 30 el comportamiento de estos dos reactores se hace muy similar al de los demás.

Con el fin de hacer una evaluación más integral del desempeño de los reactores, se hizo una estimación del potencial promedio de producción de metano, teniendo en cuenta la producción neta de metano (mL) y la DQO removida (g) durante los primeros 70 días de operación continua de los cinco reactores evaluados, ya que en este periodo se observó un mejor potencial de metano. La Figura 7-8 presenta un resumen de la producción total de metano y la materia orgánica (DQO) total removida durante este periodo de tiempo en operación continua, en los cinco reactores evaluados.

Figura 7-8 . Comparación entre la DQO total removida y el metano total producido en los cinco acoples PAO-anaerobio evaluados por 70 días



Se puede observar que todos los tratamientos oxidativos aplicados a la vinaza aparentemente disminuyeron la eficiencia de remoción de DQO en el proceso anaerobio. Sin embargo, la producción total de metano fue superior en 3 de los 4 reactores alimentados con vinaza tratada, respecto al reactor control. El pretratamiento de la vinaza

con ozono permitió la mayor producción total de metano observada entre los reactores anaerobios (1273.2 mL), mientras que en el tratamiento con H₂O₂ se observó la menor producción de metano (639.38 mL).

Al relacionar el metano producido con la masa de DQO removida durante el periodo de observación, es posible estimar el potencial promedio de metano (mL CH₄ g DQO⁻¹), el cual se muestra en la Tabla 7-4 . Como se puede observar, el tratamiento que tuvo el mayor efecto positivo en el potencial de metano fue el Ozono/H₂O₂, el cual produjo un incremento del 71.39% respecto a la vinaza cruda, seguido de cerca por el tratamiento con ozono, cuyo incremento fue del 45.27%. Sin embargo, al observar la Figura 7-8 , es posible deducir que el alto potencial de metano arrojado por el reactor alimentado con vinaza tratada con Ozono/H₂O₂ se debe a una baja remoción de materia orgánica y no tanto a una alta producción de metano. En cambio, el reactor alimentado con vinaza tratada con ozono muestra tanto una mayor remoción de DQO como una mayor producción de metano en comparación con el reactor anterior.

Tabla 7-4 . Potencial promedio de producción de metano en los acoples PAO-anaeróbico evaluados

PAO	Remoción de DQO (%)	Potencial promedio de metano (mL CH ₄ g DQO ⁻¹)	Variación (%)
Cruda	54.05%	9.41	-
Foto-Fenton	53.69%	9.62	2.22%
H ₂ O ₂ /Luz solar	51.66%	5.82	- 38.16%
Ozono	43.78%	13.67	45.27%
Ozono/H ₂ O ₂	34.05%	16.13	71.39%

Nota: Estas observaciones corresponden a la fase 1 de operación en continuo (hasta el día 70).
Las mediciones de volumen de metano son reportadas a CNPT

Si bien la remoción de materia orgánica en esta etapa fue modesta en el tratamiento con ozono (43.78%), hay que considerar que se empleó un tiempo de retención hidráulica corto respecto a la literatura (ver Tabla 7-5); en consecuencia, se puede considerar que el reactor de vinaza pretratada con ozono es el más equilibrado dentro de la primera fase de operación en continuo. Los reactores de vinaza pretratada con PAOs fotoquímicos, por su

parte, aparentemente no favorecieron el potencial promedio de metano; en particular el tratamiento con H₂O₂/Luz solar.

Tabla 7-5. Comparación de resultados en el proceso de digestión anaeróbica de vinaza en la literatura y en el presente estudio

Autor	Tipo de sistema	Régimen	Sustrato	Potencial de metano (mL CH ₄ /g DQO rem)
Este estudio	FAFA/soporte con estopa de coco. VCO = 1.60 g DQO L ⁻¹ d ⁻¹ TRH = 0.574 d	Continuo	Vinaza/cruda	9.41
			Vinaza/Foto-Fenton	9.62
			Vinaza/H ₂ O ₂ -Luz solar	5.82
			Vinaza/Ozono	13.67
			Vinaza/Ozono-H ₂ O ₂	16.13
(Gil, 2012)	Botellas serológicas. TRH = 70 d	Batch	Vinaza/Foto-Fenton	278.57
			Vinaza/Ozono	234.29
(Siles et al., 2011)	CSTR	Batch	Vinaza/cruda	250.00
			Vinaza/Ozono	284.00
(Baez-smith, 2006)	CSTR TRH = 10 d	Batch	Vinaza/cruda	249.71
(Harada, Uemura, Chen, & Jayadevan, 1996)	UASB termofílico. VCO = 19.00 g DQO L ⁻¹ d ⁻¹ TRH = 0.5 d	Continuo	Vinaza/cruda	290.00
(España-Gamboa, Mijangos-Cortés, Hernández-Zárate, Maldonado, & Alzate-Gaviria, 2012)	UASB modificado. VCO = 17.05 g DQO L ⁻¹ d ⁻¹ TRH = 7.5 d	Continuo	Vinaza/cruda	381.16
(Sánchez Riera, Córdoba, & Siñeriz, 1985)	UASB. VCO = 24.00 g DQO L ⁻¹ d ⁻¹ TRH = 4 d	Continuo	Vinaza/cruda	289.33
(Yeoh, 1997)	UASB. VCO = 14.49 g DQO L ⁻¹ d ⁻¹ TRH = 9 d	Continuo	Vinaza/cruda	84.61
(Kaparaju, Serrano, & Angelidaki, 2010)	UASB. VCO = 17.10 g DQO L ⁻¹ d ⁻¹ TRH = 2 d	Continuo	Vinaza (paja de trigo)/cruda	203.95

Nota: todos los volúmenes son reportados a CNPT

Estos resultados pueden indicar que la eficiencia de transformación de materia orgánica a metano en la digestión anaeróbica de vinaza fue favorecida por los pretratamientos con ozono. En la literatura se menciona que un aspecto particular del ozono entre los procesos de oxidación es que no promueve la generación de radicales libres, y su alta selectividad hacia los fenoles, especialmente en medio ácido. Sólo al combinarlo con promotores de radicales libres (como el H_2O_2) en medio alcalino, se generan radicales hidroxilo que incrementan el poder oxidante, pero disminuyen la selectividad hacia los fenoles (Martín Santos et al., 2005). Este argumento puede ser una explicación al resultado obtenido en estos tratamientos.

Relacionando los potenciales promedio de producción de metano obtenidos, con los resultados en la literatura, se puede tener una idea objetiva del desempeño de los reactores FAFA evaluados en este estudio. En la **Tabla 7-5** se resumen los resultados seleccionados de la literatura.

Al comparar estudios de digestión anaeróbica de vinaza cruda en reactores UASB en régimen continuo, se encuentra que pese a que la carga orgánica aplicada fue baja, el tiempo de retención hidráulico empleado en este estudio fue bajo respecto a los demás autores. La razón por la cual se decidió escoger un tiempo de retención hidráulica bajo, fue la de evaluar esta tecnología bajo condiciones que permitieran acoplarse a las dinámicas industriales, donde se producen grandes volúmenes de vinaza en cortos tiempos. No obstante, los resultados experimentales demuestran que esta condición afecta negativamente la producción de metano en el proceso biológico.

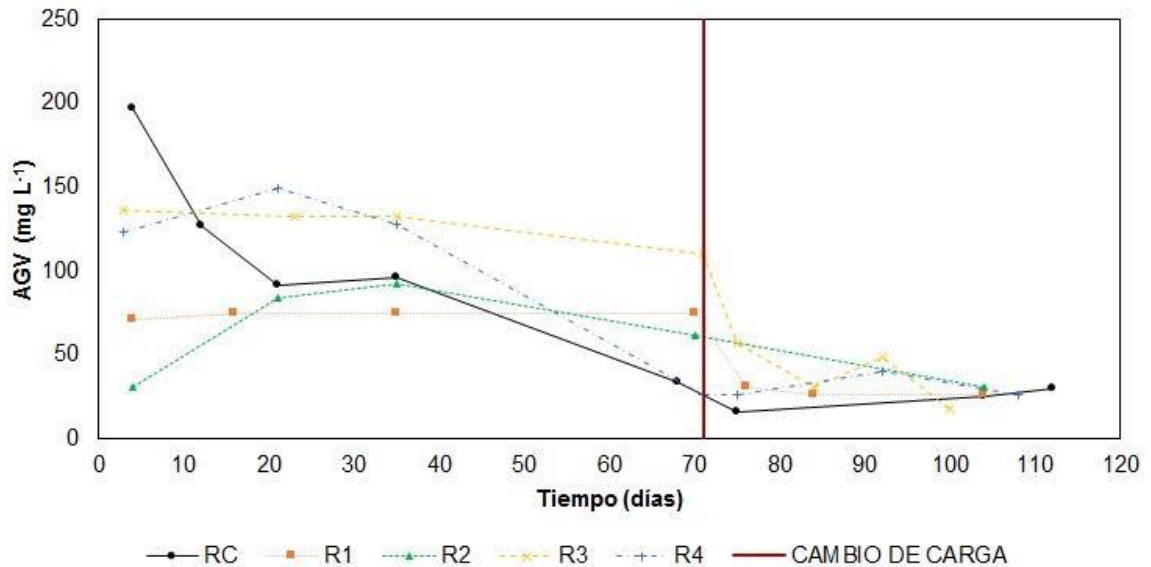
Lo anterior sugiere que, para aumentar el potencial de metano en procesos anaeróbicos continuos, se deben aplicar mayores DQO en el sustrato con menores caudales de alimentación, a fin de elevar la carga orgánica y aumentar el tiempo de retención hidráulica.

▪ **Producción de ácidos grasos volátiles**

La disminución en los niveles de AGVs en el efluente (Figura 7-9) indica que estos compuestos se están consumiendo más rápido de lo que se están produciendo, lo cual representa un comportamiento deseable en el arranque de reactores anaeróbicos (Hulsoff,

1987). Se observa además que la concentración de AGVs en el efluente disminuye con el cambio de carga orgánica.

Figura 7-9 . Concentración de ácidos grasos volátiles (AGV) en el efluente



Teniendo en cuenta que el ácido acético es uno de los AGV producidos en el metabolismo anaerobio y principal precursor del metano, y que además el potencial de metano fue bajo en comparación con la literatura, puede ser un indicio de que hubo presencia de otros AGV diferentes al ácido acético, como el ácido butírico, el cual pudo ser consumido por otro tipo de microorganismos no metanogénicos, cuyo crecimiento se haya visto favorecido por las condiciones de operación.

Esto tiene fundamento en que el descenso del pH puede favorecer la ruta del butirato en lugar del acetato (Arimi et al., 2015); además, la capacidad de catabolizar el acetato está limitada a los géneros *Methanosarcina* y *Methanosaeta* (*Methanotrix*) (Diaz-Baez, Espitia, & Molina, 2002), lo que concuerda con el hecho de que la producción de metano haya sido baja, debido posiblemente al consumo de otros AGV diferentes al acetato.

▪ Microbiología del proceso anaeróbico

Un aspecto de gran interés en la biotecnología es que el desempeño de los microorganismos puede variar según las condiciones ambientales, como la velocidad de carga orgánica y el tiempo de retención hidráulica (Read, Marzorati, Guimarães, & Boon, 2011), los cuales difieren considerablemente al operar en régimen batch y en continuo, provocando diferentes expresiones genéticas por condiciones de estrés, como acumulación de subproductos del metabolismo.

En la literatura se reporta que el tiempo de retención hidráulica (TRH) afecta notablemente el proceso anaeróbico, ya que al ser bajo (0 a 24 horas) se favorece la producción de hidrógeno en lugar de metano (Arimi et al., 2015), lo cual puede estar en concordancia con los resultados de este trabajo. Otro aspecto que puede intervenir en la producción de hidrógeno en lugar de metano, es la variedad microbiológica al interior del sistema. Entre las principales especies responsables de la producción de hidrógeno durante la fermentación oscura se encuentran *Clostridium sp* (Yossan, O-Thong, & Prasertsan, 2012), *Rhodobacter sphaeroides* y *E. cloacae* (Nath, Muthukumar, Kumar, & Das, 2008).

La diversidad microbiana es otro factor de suma importancia. En varios estudios microbiológicos de digestión anaeróbica (Kröber et al., 2009; Oude Elferink, Vorstman, Sopjes, & Stams, 1998; Sarti, Pozzi, Chinalia, Ono, & Foresti, 2010) se han identificado grupos bacterianos Gram-positivos compuestos por un extenso número de géneros como *Bacillus*, *Clostridium*, *Enterococcus*, *Lactobacillus* y *Lactococcus*, los cuales son responsables de las etapas de hidrólisis y fermentación.

En cuando a la metanogénesis, diversos estudios de ampliación de 16S-rDNA en reactores anaerobios han permitido la identificación de especies microbianas involucradas en este proceso. (España-Gamboa et al., 2012) identificó la presencia de especies de los órdenes *Methanobacteriale* y *Methanosarcinale* del dominio *Archaea* estuvieron presentes en la carga orgánica óptima. Las especies *Methanobacterium* y *Methanosaeta* pertenecen a estos órdenes, respectivamente.

Tobón (2015), cuyo trabajo está relacionado con esta investigación, realizó un análisis de diversidad con pirosecuenciación e hibridación in situ con fluorescencia (FISH) para identificar la presencia de especies de microorganismos en el inóculo utilizado para alimentar los reactores FAFA del presente estudio.

Dentro de la gran diversidad de especies encontradas hay algunos géneros como *Clostridium*, *Bacillus*, *Alterococcus*, entre otros microorganismos fermentativos. También se encontraron géneros relacionados con la producción de acetato como *Syntrophus*, *Syntrophobacter*, entre otros. Igualmente se encontraron especies del género *Methanosaeta* y *Methanosarcina*, indicando que la principal vía metanogénica utilizada en los reactores pudo ser la acetoclástica. No obstante, en las muestras analizadas no se identificaron especies de los géneros *Methanomicrobiales* y *Methanobacteriales*, las cuales producen metano por la vía hidrogenotrófica, una actividad crucial para estabilizar los niveles de hidrógeno en el reactor y lograr un proceso estable y eficiente (Demirel & Scherer, 2008).

Un dato interesante es la presencia de especies del género *Methylocystis*, el cual se asocia al consumo de metano (Bowman, Sly, Nichols, & Hayward, 1994), y del género *Rhodobacter*, que se asocia a la producción de hidrógeno (Nath et al., 2008). Estos resultados pueden ser una razón para el nivel de metano obtenido en los reactores (dado el bajo TRH empleado), pero a su vez una oportunidad de explorar otro tipo de productos potenciales en este tipo de sistemas.

▪ Balance de masa

Teniendo en cuenta los resultados mostrados en la Figura 7-8 y en la Tabla 7-4, se considera que el pretratamiento con mejores resultados en el proceso anaeróbico continuo fue el ozono. Estos resultados fueron comparados con los de un trabajo análogo desarrollado previamente por Gil (2012), en el cual se utilizó vinaza pretratada con ozono, y el mismo inóculo, pero el proceso anaeróbico fue en régimen batch.

En la Tabla 7-6 se resumen los balances de masa de la digestión anaeróbica de vinaza según los resultados obtenidos en este estudio, comparados con los estudios previos de Gil (2012). Considerando las similitudes entre los dos trabajos, y que los inóculos utilizados

son los mismos, es posible hacer una comparación basada en las condiciones de operación en cada caso.

Tabla 7-6 . Comparación de la eficiencia de obtención de metano en un proceso de digestión anaeróbica de vinaza en régimen batch y continuo

Condición	DQO afl.	=	CH ₄	+	CO ₂	+	DQO efl.	+	Biomasa (diferencia)	Fuente
Fafa continuo. Vinaza pretratada con Ozono	1		9.755 x10 ⁻³		1.521 x10 ⁻¹		5.622 x10 ⁻¹		2.759 x10 ⁻¹	Este estudio
Batch. Vinaza pretratada con Ozono	1		1.672 x10 ⁻¹		3.772 x10 ⁻¹		3.08 x10 ⁻¹		1.478 x10 ⁻¹	(Gil, 2012)

Nota: todos los valores fueron convertidos a gramos, tomando como base de cálculo 1 g de DQO removida. Para convertir los volúmenes de CH₄ y CO₂ a masa, se utilizó la ley de los gases ideales a CNPT.

Se observa que la eficiencia de remoción de materia orgánica del proceso continuo es alrededor del 63% de la alcanzada en el proceso batch, mientras que la producción de metano corresponde a poco más del 6 %. Resulta evidente, por lo tanto, que el metano no es el producto principal de los reactores Fafa bajo las condiciones evaluadas.

Como se discutía anteriormente, la mayor diferencia entre el proceso batch y el continuo es el tiempo de retención hidráulica, el cual a su vez tiene un efecto sobre la respuesta microbiana y, por lo tanto, en los productos del proceso (Read et al., 2011).

7.4 Fase 3: Comparación energética entre el proceso propuesto y el proceso industrial de referencia para el aprovechamiento de vinazas

7.4.1 Elección del proceso industrial de referencia

Se identificaron dos tipos de proceso de concentración de vinazas en los ingenios productores de alcohol carburante de la región: en una y en dos etapas. Se eligió un ingenio para cada caso, y en cada uno se realizó una revisión general de los principales energéticos y los consumos de energía por cada área principal: fermentación, destilación, deshidratación y concentración de vinaza.

Se identificó que la fuente de energía utilizada en estos procesos es el vapor saturado, sus condiciones varían según el equipo. En la Tabla 7-7 se identifican los energéticos utilizados en cada uno.

Tabla 7-7 . Identificación de energéticos utilizados en los procesos de producción de alcohol carburante

Equipo	Fuente de energía	Cantidad usada (kg/día)	
		Concentración simple	Concentración doble
Fermentadores	Vapor saturado 50-52 psig	229.91	122.56
Columna despojadora, rectificadora y de aldehídos	Vapor saturado 20-23 psig	145.48	96.91
Tamices moleculares	Vapor saturado 50-52 psig	145.36	79.33
Intercambiadores Flubex ®	Vapor saturado 20-23 psig	486.82	449.86
Producción de etanol (L/día)		317,634.15	169,322.44
Producción de vinaza 11.5%ST (L/día)		2,291,975.61	2,061,709.11
Relación L vinaza / L etanol		7.22	12.18

Nota: La entalpia de vaporización del vapor saturado a 51 psig es: 2119.57 kJ/kg y a 21.5 psig es: 2181.37 kJ/kg. (Cengel & Boles, 2008).

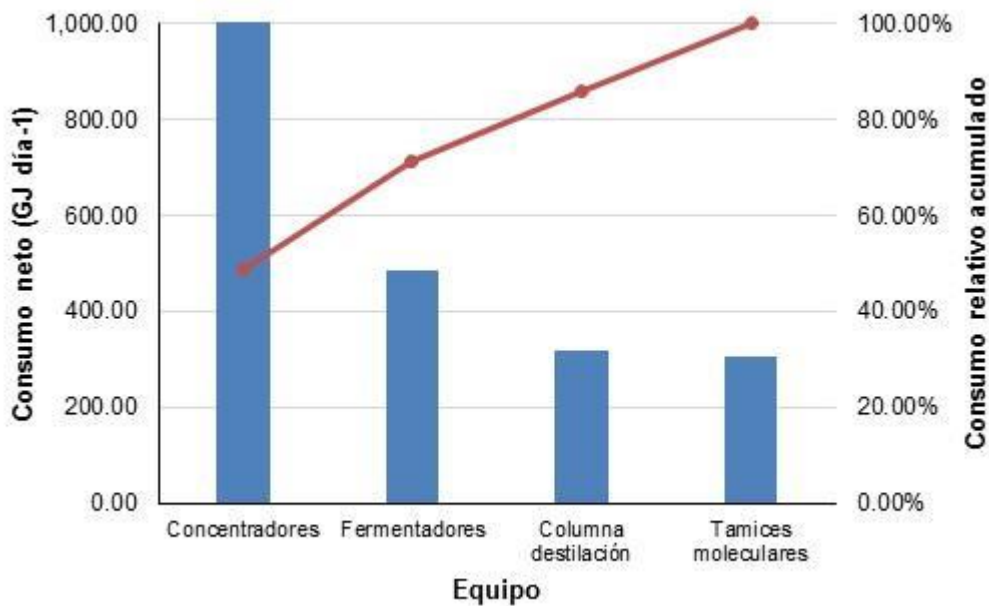
El vapor empleado en estos equipos proviene de los turbogeneradores que, a su vez, utilizan vapor sobrecalentado proveniente de las calderas. Los combustibles utilizados en las calderas son carbón y bagazo.

Con base en los registros se calcularon los consumos energéticos anuales, y se estimaron los consumos energéticos diarios para cada proceso. Esta información fue utilizada para valorar el consumo relativo de cada área respecto al proceso global, mediante un diagrama de Pareto.

Tabla 7-8 . Consumo de energía en un proceso de concentración de vinaza en una etapa - base de cálculo de 1 día

EQUIPO	CONSUMO ENERGÉTICO		
	ABSOLUTO(GJ día ⁻¹)	RELATIVO (%)	RELATIVO ACUMULADO (%)
Concentradores	1,061.94	48.83%	48.83%
Fermentadores	487.32	22.41%	71.24%
Columna destilación	317.34	14.59%	85.83%
Tamices moleculares	308.10	14.17%	100.00%
TOTAL	2,174.70	100.00%	

Figura 7-10 . Consumo de energía en un proceso de concentración de vinaza en una etapa



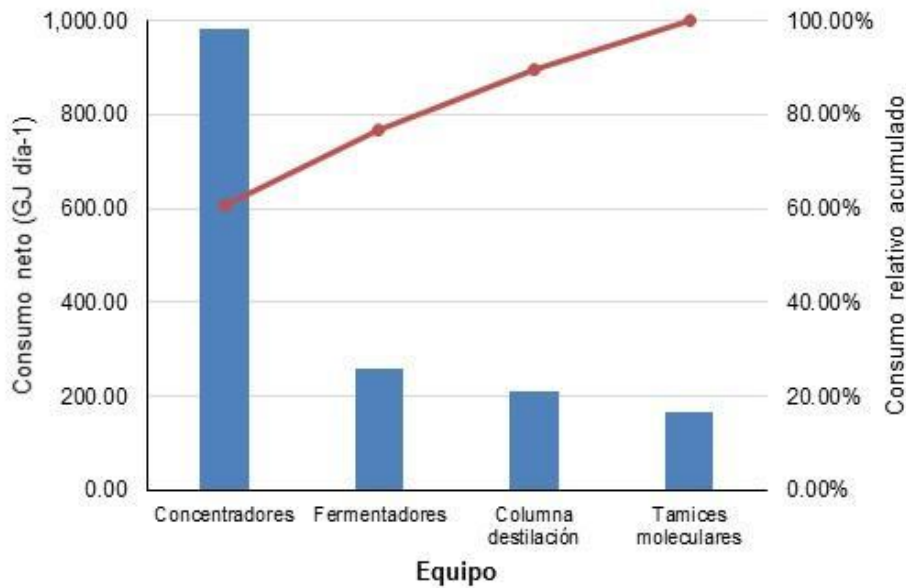
Como se puede apreciar en las tablas 7-8 y 7-9 y en las figuras 7-10 y 7-11, los equipos involucrados en el área de concentración de vinazas tienen la mayor proporción de consumo energético en ambos procesos. No obstante, en el proceso de doble concentración, la proporción es del 60.55%, considerablemente mayor a la proporción de este ítem dentro del proceso de concentración simple, que es del 48.83%. Eso indica que en el primer caso, la concentración de vinazas es un componente de mayor relevancia energética para el proceso global de producción de alcohol carburante. Por este criterio, se decide tomar el proceso de concentración de vinazas en dos etapas como proceso

industrial de referencia para la comparación energética con la alternativa propuesta en este trabajo.

Tabla 7-9 . Consumo de energía en un proceso de concentración de vinaza en dos etapas
- base de cálculo de 1 día

EQUIPO	CONSUMO ENERGÉTICO		
	ABSOLUTO(GJ día ⁻¹)	RELATIVO (%)	RELATIVO ACUMULADO (%)
Concentradores	981.31	60.55%	60.55%
Fermentadores	259.78	16.03%	76.58%
Columna destilación	211.39	13.04%	89.62%
Tamices moleculares	168.15	10.38%	100.00%
TOTAL	1,620.62	100.00%	

Figura 7-11 . Consumo de energía en un proceso de concentración de vinaza en dos etapas



7.4.2 Diagnóstico de recorrido del proceso industrial de referencia

▪ Descripción general del proceso

Se tomó como proceso industrial de referencia un proceso de concentración de vinazas en dos etapas, que tiene lugar en un ingenio productor de alcohol carburante de la región. El diagrama del proceso se muestra en la **Figura 7-12**.

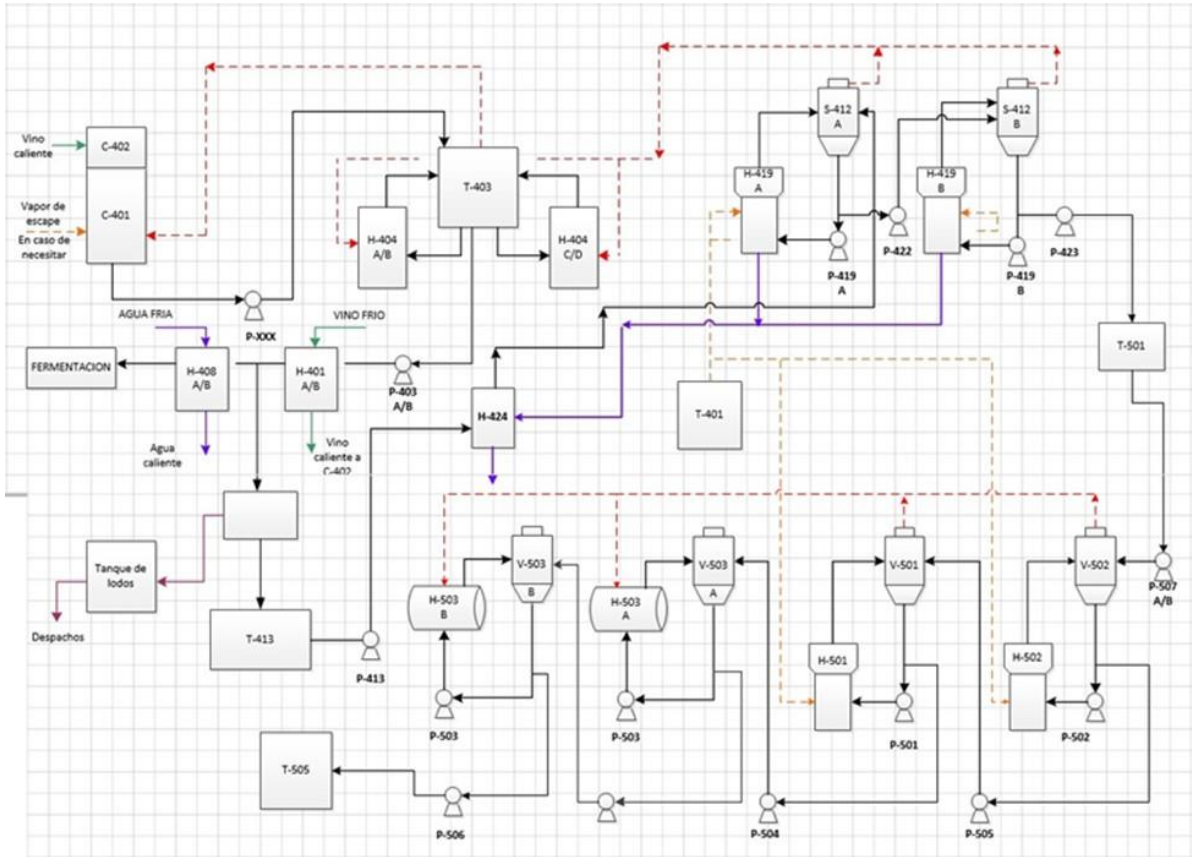
En este proceso, la levadura presente en el mosto resultante de la fermentación de mieles de azúcar es recuperada y el vino resultante es enviado a la columna despojadora o destrozadora C-401, donde ocurre la destilación y subsecuente separación de la vinaza. El etanol recuperado, con una pureza de hasta 95%, es enviado a una columna de rectificación y, posteriormente, a una batería de filtros moleculares donde ocurre la deshidratación y el etanol alcanza una pureza del 99.9%.

La vinaza, con un contenido de sólidos entre el 8 y el 15% y una temperatura promedio de 80 °C, se envía a un tanque de flasheo T-403 donde ocurre una evaporación parcial del agua contenida en la vinaza, gracias al efecto del vacío y el calor proporcionado por los rehervidores H-404. Este vapor de vinaza es aprovechado en la columna despojadora.

La vinaza sale del tanque de flasheo y su calor se aprovecha para precalentar el vino que ingresa a la columna despojadora. El 55 - 65% de esta vinaza se enfría con agua fría para ser recirculada a la fermentación; el 35 - 45% restante se envía a los clarificadores para luego pasar al proceso de concentración, al cual se divide en dos etapas. La primera etapa de concentración consiste en dos intercambiadores de calor Flubex H-419 A/B en serie conectados a dos separadores S-412 A/B, que utilizan vapor de escape como fluido de calentamiento y presiones de vacío, con el fin de evaporar la mayor cantidad posible de agua contenida en la vinaza y reducir su volumen final. El vapor de agua retirado en esta etapa es utilizado como fuente de calor en el tanque de flasheo y los rehervidores. La segunda etapa consiste en dos intercambiadores Flubex H501 y H-502 en serie conectados a sus respectivos separadores V-501 y V-502, donde se concentra aún más la vinaza. El vapor retirado en esta etapa se utiliza como fuente de calor para seguir

concentrando la vinaza en dos intercambiadores finishers H-503 A/B conectados a dos separadores V-503 A/B.

Figura 7-12 . Diagrama de bloques del proceso de concentración de vinaza en dos etapas



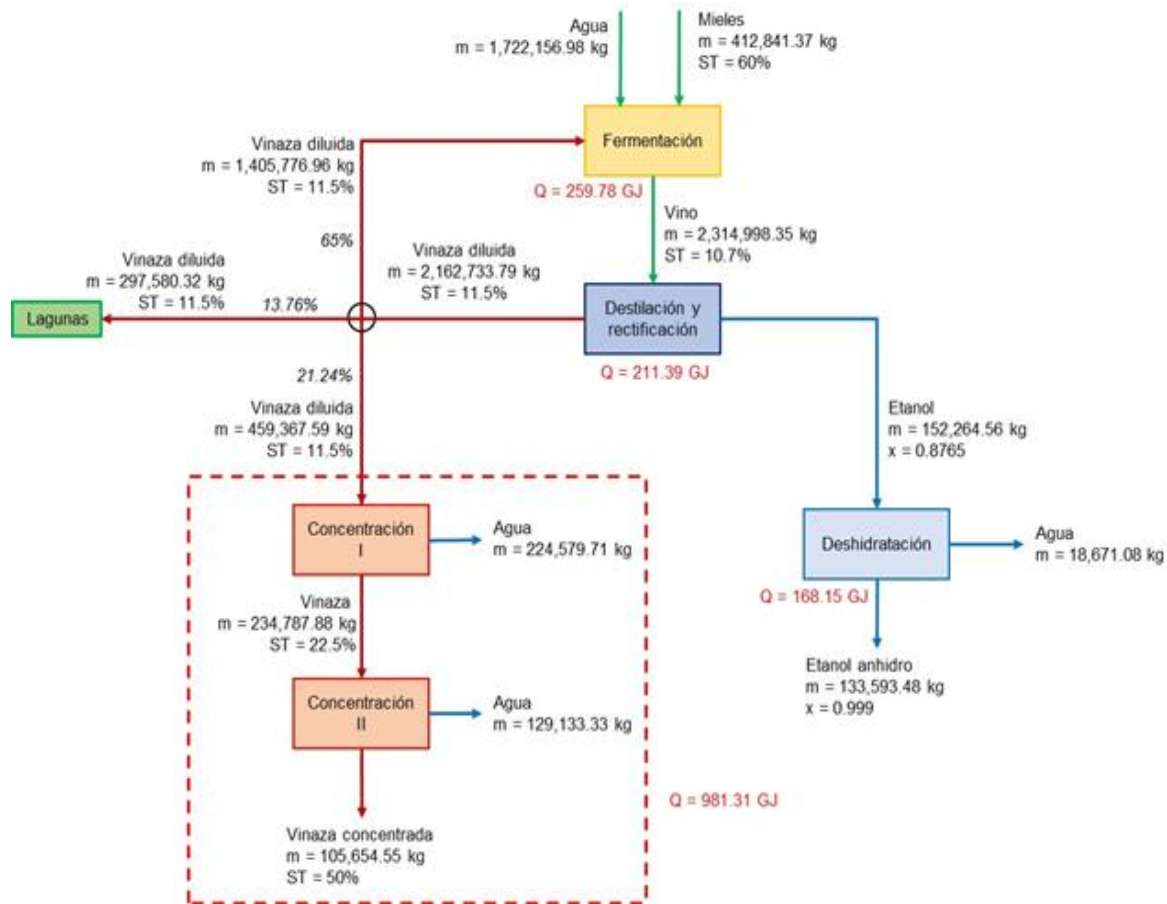
El proceso descrito logra concentrar el contenido de sólidos en la vinaza hasta un 25% - 45% mediante evaporación del agua contenida en la corriente. No obstante, la experiencia de la industria indica que las operaciones de evaporación de agua conllevan un elevado costo energético, además los equipos involucrados en estas operaciones requieren altas frecuencias de mantenimiento. En el siguiente ítem se hace una evaluación del balance de energía de este proceso.

▪ Diagrama energético productivo

Las principales áreas de consumo de energía en el proceso de producción de alcohol carburante con doble concentración de vinazas, con sus respectivos flujos de masa y energía se representan en el diagrama energético – productivo mostrado en la **Figura 7-13**.

Cabe destacar el gasto energético por unidad de masa de agua retirada de la vinaza, ya que a pesar de que en el proceso de concentración simple entra casi tres veces la cantidad de vinaza comparada con el proceso de concentración doble, es mucho más difícil evaporar agua para alcanzar concentraciones de sólidos por encima de los 50°Bx, como es el caso de la doble concentración, lo que se traduce en un mayor consumo de vapor.

Figura 7-13 . Diagrama energético - productivo del proceso de producción de alcohol carburante con concentración de vinaza en dos etapas



Nota: en el proceso de concentración simple, las vinazas diluida y concentrada los contenidos de sólidos son de 11.5 y 20.7 °Bx respectivamente, mientras que en el proceso de doble concentración, los contenidos de sólidos son 15 y 55 °Bx respectivamente.

- **Identificación de la oportunidad de aprovechamiento energético**

En el proceso mostrado, la evaporación de agua contenida en la vinaza constituye un gasto energético que representa más del 60% del consumo energético total involucrado en la producción de etanol anhidro. La alternativa propuesta en este trabajo consiste utilizar la vinaza como sustrato para un proceso de digestión anaeróbica, en lugar de gastar energía en su concentración. En la siguiente sección se desarrolla una propuesta de implementación tecnológica de la digestión anaeróbica de vinazas para estimar un balance de masa y energía de esta alternativa a escala industrial, y su impacto potencial en el proceso global.

7.4.3 Diseño de la implementación tecnológica de la digestión anaeróbica en el proceso industrial de producción de alcohol carburante

El proceso de digestión de vinazas a escala de laboratorio arrojó que, entre los procesos de oxidación avanzada evaluados como pretratamientos de la vinaza, ninguno genera un incremento en la producción de metano en la digestión anaeróbica que justifique una inversión para su instalación y operación.

En esta sección se desarrolla el diseño de la implementación tecnológica de un sistema de digestión anaeróbica para la valorización de la vinaza generada en un proceso industrial de producción de alcohol carburante. Para efectos de la evaluación energética de esta propuesta, se utiliza un proceso de producción de alcohol carburante con concentración de vinaza en dos etapas como proceso industrial de referencia.

- **Estimación del potencial de producción de biogás**

Para estimar el potencial energético de la digestión anaeróbica de vinaza en la condición seleccionada, se utilizaron los datos de desempeño máximo del reactor anaeróbico escogido, que en este caso es el acople Ozono-Anaeróbico. La información utilizada para la estimación del potencial de producción de biogás y metano fueron:

Remoción promedio de DQO: **43.78%**

Producción promedio de biogás: **100.54 mL Biogás g DQO⁻¹**

Concentración promedio de CH₄ en el biogás: **15% v/v**

Con estos datos se procedió a diseñar la implementación de la tecnología de digestión anaeróbica de vinaza, simulando su implementación en un sistema industrial de producción de alcohol carburante.

▪ **Sistema de pretratamiento de vinaza**

El proceso propuesto para el pretratamiento de la vinaza corresponde al escogido en la fase anterior de este estudio: ozonización. La finalidad de este pretratamiento es modificar la composición química reduciendo lo menos posible el contenido de materia orgánica de la vinaza.

La idea general consiste en bombear la vinaza hasta el tope de una columna empacada, a través de la cual fluye en contracorriente una mezcla gaseosa que contiene ozono. Con base en los datos experimentales se estima el consumo de ozono para pretratar la cantidad diaria de vinaza que, en la industria, normalmente sería destinada a un proceso de concentración, consumiendo elevadas cantidades de energía. En la Tabla 7-10 se muestra un balance de masa y energía del proceso propuesto para pretratar la vinaza mediante la tecnología de ozonización.

Tabla 7-10 . Balance de masa y energía del proceso de ozonización de vinaza

Variable	Unidad	Valor
Volumen diario de vinaza cruda	m ³ día ⁻¹	437.91
Caudal de vinaza a columna de O ₃	m ³ h ⁻¹	18.25
DQO de la vinaza cruda	kg m ⁻³	120.00
Potencia consumida en bombeo a columna O ₃	W	3,997.40
Energía total bombeo en PAO	kJ	345,375.01
Relación g ozono/m ³ vinaza	-	11.13
Porcentaje de remoción de DQO en la vinaza	%	20.00
Flujo de ozono requerido	g h ⁻¹	203.08
Potencia de generación de ozono	kW	3.50
Consumo energético en generación de ozono	kJ día ⁻¹	302,400.00
Consumo energético total en pretratamiento	kJ día ⁻¹	647,775.01

De este balance se deduce que para un proceso que diariamente genera 437.91 m³ diarios de vinaza, se requieren **647.78 MJ** para realizar un pretratamiento que modifique sus características fisicoquímicas, a fin de mejorar su calidad como sustrato para el proceso de digestión anaeróbica.

▪ Sistema de digestión anaeróbica

El sistema propuesto corresponde a un reactor tipo filtro anaeróbico de flujo ascendente (FAFA), como el que se muestra en la Figura 7-14 . La alimentación del reactor se realiza mediante un reservorio de vinaza donde se mezcla con agua de dilución, a fin de alcanzar la concentración requerida. En este esquema es indispensable conocer de antemano la fuente del agua requerida para alcanzar la concentración de alimentación indicada, por lo menos durante la etapa de arranque del reactor. Posibles fuentes de agua pueden ser:

Agua lluvia

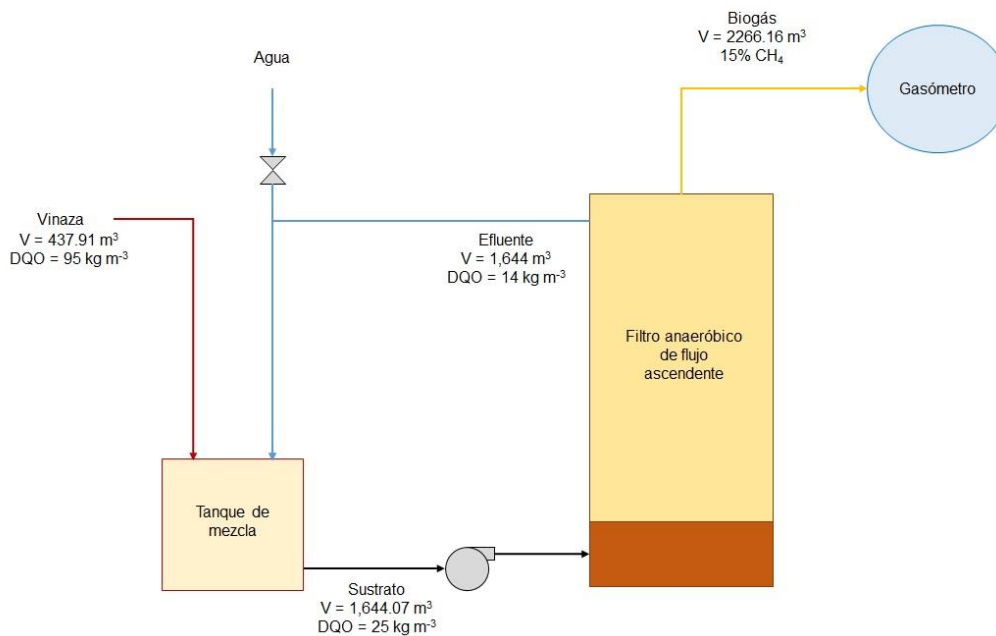
Condensados de operaciones de intercambio de calor

Agua residual domiciliar y de áreas auxiliares

Agua de pozo

Efluente del mismo reactor anaeróbico

Figura 7-14 . Diseño de la implementación tecnológica del proceso de digestión anaeróbica de vinaza en un proceso industrial - base de cálculo de 1 día



El balance de masa y energía del proceso se resume en la Tabla 7-11 . De esta sección se deduce que a partir de $437.9 \text{ m}^3 \text{ día}^{-1}$ de vinaza que normalmente se destinan al proceso de concentración, se pueden obtener $2266.16 \text{ m}^3 \text{ día}^{-1}$ de biogás, con una concentración inicial de metano del 15%. De realizar un arranque bajo condiciones controladas, es posible incrementar el contenido de metano en el biogás (Acharya, 2008).

Tabla 7-11 . Balance de masa y energía en el proceso de digestión anaeróbica propuesto para la industria - base de cálculo de 1 día

Variable	Unidad	Valor
Tiempo de retención hidráulica	d	5.00
Volumen diario de vinaza pretratada	m^3	437.91
DQO promedio de la vinaza	kg m^{-3}	95.00
DQO requerido en la alimentación	kg m^{-3}	25.00
Volumen diario de sustrato	m^3	1,664.07
Volumen diario de agua de dilución	m^3	1,226.16
Volumen del reactor	m^3	8,320.35
Velocidad de carga orgánica	$\text{kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$	5.00
DQO neta alimentada al día	kg	41,601.76
DQO neta removida al día	kg	18,213.25
Potencial de generación de biogás(CNPT)	m^3	1,831.16
Densidad del sustrato	kg m^{-3}	1,000.00
Cabeza máxima	m	50.00
Caudal de alimentación al reactor anaeróbico	$\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$	69.34
Potencia consumida en el bombeo al reactor anaeróbico	W	15,739.74
Consumo energético total en la digestión anaeróbica	kJ	1,359,913.21

El consumo energético asociado al proceso de digestión anaeróbica se resume en la potencia requerida para el bombeo del sustrato hacia el reactor. Para un día de operación a las condiciones descritas, el consumo energético por bombeo se estima en **1,359.91 MJ**.

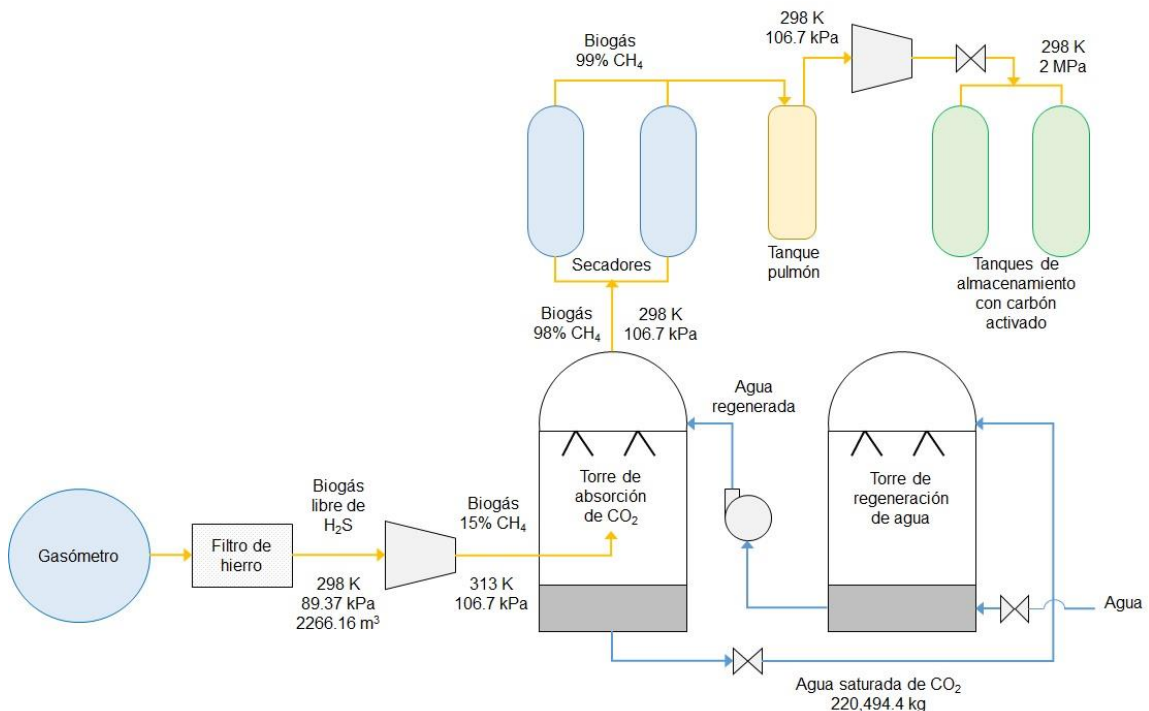
▪ Sistema de tratamiento del biogás

El biogás producido en el reactor anaeróbico y almacenado en un gasómetro auxiliar, se somete a un proceso de acondicionamiento para poder ser utilizado en sistemas de conversión energética. En la Figura 7-15 se muestra el proceso propuesto, adaptado de (J. J. Lucas & Silva, 1990).

En este proceso el biogás se hace pasar inicialmente por un filtro de óxido de hierro para la eliminación de H_2S . Luego un compresor de baja capacidad fuerza el biogás a pasar por una torre de absorción de CO_2 . En este punto el biogás puede alcanzar entre un 98 y 99% de metano, para luego pasar por los secadores a fin de retirar la humedad del gas y luego ser almacenado en un depósito tipo pulmón. Finalmente, con ayuda de un compresor de mediana capacidad, se almacena el gas presurizado en cilindros.

Cabe aclarar que el agua utilizada en la remoción de CO_2 se puede regenerar mediante una caída de agua en otra torre, y luego recirculada a la torre de absorción de CO_2 , cerrando así el ciclo.

Figura 7-15 . Sistema propuesto para el acondicionamiento del biogás



Fuente: adaptado de Lucas & Silva, 1990.

- 94 Evaluación del proceso de digestión anaeróbica de vinaza pretratada con PAOs como alternativa energética de implementación tecnológica en un proceso de producción de etanol a partir de caña de azúcar

El almacenamiento de metano supone un problema técnico, puesto que es un gas que no se licúa a baja presión y a temperatura ambiente como lo hace el GLP. Tecnológicamente hay tres formas de almacenamiento de metano, que se muestran en la Tabla 7-12 .

Tabla 7-12 . Tecnologías de almacenamiento de biogás

Tipo de tecnología	Características del almacenamiento			
	Presión (atm)	Temperatura (°C)	Densidad (kg m ⁻³)	Energía (kJ L ⁻¹)
Licuefacción	2	-162	1.0	22,300
Alta presión	200	Ambiente	6.5	9,800
Adsorción	20	Ambiente	7.0	2,640

Fuente: Lucas & Silva, 1990

Por consumir menos energía en la compresión, la tecnología de absorción de biogás en carbón activado es una opción económica atractiva para el almacenamiento de este biocombustible (Pinto, 1999).

Tabla 7-13 . Balance de masa y energía del acondicionamiento y almacenamiento del biogás - base de cálculo de 1 día

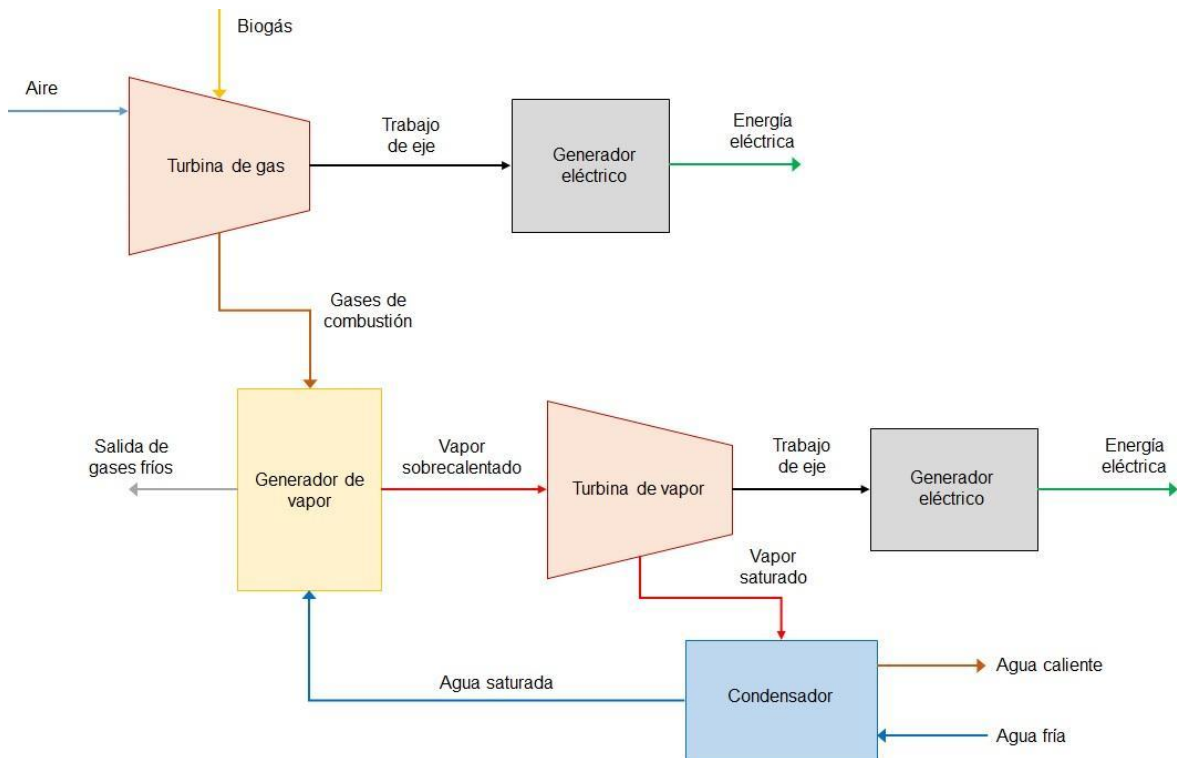
Variable	Unidad	Valor
Biogás de gasómetro a compresor (P= 0.882 atm, T=25°C)	m ³	2,266.16
Biogás de compresor a torre de absorción (P=1.053 atm, T=40°C)	m ³	1,993.65
Trabajo del compresor a torre de absorción	kJ	51,784.06
Concentración de CH ₄ antes de la torre	%v/v	15.00
CO ₂ removido en la torre	kg	2,976.85
Concentración de CH ₄ en el biogás después de la absorción	%v/v	98.00
Biogás rico en CH ₄ (P=1.053 atm, T=25°C)	kgmol	14.23
Consumo de agua en la absorción	kg	277,506.53
Potencia en el bombeo de agua	W	5,249.63
Energía de bombeo de agua	kJ	453,568.27
Agua retirada en el secado	kg	2.57
Trabajo del compresor a almacenamiento (P=20 atm, T=25 °C)	kJ	85,216.22
Energía total consumida en el tratamiento del biogás	kJ	590,568.55

En la Tabla 7-13 se resume el balance de masa y energía del proceso propuesto para el acondicionamiento y almacenamiento del biogás. El consumo energético en el sistema de acondicionamiento y almacenamiento de biogás corresponde a la compresión del biogás y el bombeo de agua, para un total de **590,6 MJ**.

▪ Sistema de conversión energética

Uno de los usos más promisorios para el biogás obtenido en procesos de digestión anaeróbica es el ciclo combinado de calor y potencia (Hosseini & Wahid, 2014; Kang, Kang, Kim, & Hur, 2014; Skorek-Osikowska et al., 2014; Whiting & Azapagic, 2014), como el que se muestra en la Figura 7-16 .

Figura 7-16 . Esquema de un ciclo combinado de generación y potencia



Fuente: Adaptado de Kang et al., 2014

El propósito de esta configuración es aprovechar el poder calorífico del biogás en una turbina de gas para producir trabajo de eje y posteriormente energía eléctrica. Los gases de combustión, a su vez, se pueden utilizar para generar vapor sobrecalentado y con éste

accionar una turbina de vapor y obtener una segunda fuente de energía eléctrica. Finalmente el vapor saturado que sale de la turbina se condensa en un intercambiador, obteniendo agua caliente útil para otras aplicaciones industriales, y agua saturada para recircular al generador de vapor.

Esta configuración no es totalmente rígida. Otras opciones incluyen aprovechar el vapor generado en aplicaciones industriales, o emplear la electricidad producida para impulsar aire a la turbina de gas y aumentar su eficiencia, entre otras modalidades a diferentes escalas, dando como resultado eficiencias globales entre 34 y 67% (Hosseini & Wahid, 2014; Kang et al., 2014; Skorek-Osikowska et al., 2014). El potencial de obtención de energía eléctrica a partir de biogás se puede estimar a partir de la expresión 7-1:

$$e_{biogás}[kJ] = E_{biogás}[kJ] * \eta \quad (7-1)$$

Donde:

$e_{biogás}[kJ]$ es la energía eléctrica generada por el biogás

$E_{biogás}[kJ]$ es la energía correspondiente al poder calorífico del biogás

η es la eficiencia global de conversión

Teniendo en cuenta esta ecuación, y suponiendo una eficiencia de conversión promedio del 50%, la energía eléctrica total que se puede obtener en un día a partir del biogás generado en el proceso propuesto es de **6,208.49 MJ**. Este resumen se muestra en la Tabla 7-14.

Tabla 7-14 . Estimación de la energía eléctrica entregada por el proceso propuesto

Variable	Unidad	Valor
Energía entregada por el biogás (98% CH ₄)*	kJ	12,416,984.00
Eficiencia de conversión a energía eléctrica	%	50.00
Energía eléctrica disponible	kJ	6,208,492.08

* Tomando la entalpía de combustión estándar del CH₄: -890 kJ/gmol a 1 atm y 25°C.

▪ Comparación energética y ambiental

El balance global de energía del proceso integrado de ozonización y digestión anaeróbica de vinaza, acondicionamiento de biogás y generación de calor y electricidad, se resume en la Tabla 7-15 .

Tabla 7-15 . Balance de energía de los procesos propuestos integrados

Variable	Unidad	Valor
Consumo energético en la ozonización	kJ	647,775.01
Consumo energético en la digestión anaeróbica	kJ	1,359,913.21
Consumo energético en el tratamiento del biogás	kJ	590,568.55
Consumo energético total	kJ	2,598,256.76
Potencial de generación de energía eléctrica	kJ	6,208,492.08
Balance global de energía	kJ	3,610,235.32
Eficiencia global del proceso	-	58.99%

Todas estas cifras corresponden a 1 día

Las cifras arrojadas por este balance muestran las ventajas potenciales que se derivan de la implementación de un sistema de valorización de vinazas. Tomando como base de cálculo los $437.91 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ de vinaza, se puede generar un excedente de energía eléctrica total estimado en **$3,610.24 \text{ MJ d}^{-1}$** , que equivalen a **$41.78 \text{ MW}$** . Retomando la información del diagnóstico del proceso industrial de referencia, que corresponde a la concentración de vinazas en dos etapas, el consumo diario promedio se estima en **$981,311.11 \text{ MJ}$** , tratando los mismos $437.91 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ de vinaza.

Por otra parte, las emisiones de gases de efecto invernadero son otro aspecto fundamental para evaluar procesos de conversión de energía. En la literatura se reporta que un proceso de digestión anaeróbica acoplado a un sistema CHP genera $222 \text{ kg CO}_2\text{-Eq}$ por cada MWh generado (Whiting & Azapagic 2014). Teniendo en cuenta el balance de energía del proceso propuesto, las emisiones se pueden estimar en **$222.63 \text{ kg CO}_2 \text{ dia}^{-1}$** .

Las emisiones del caso industrial de referencia se pueden estimar de acuerdo a la cantidad de vapor requerido para la concentración de vinaza, y a su vez, la cantidad de bagazo que se quema para producir dicho vapor. Considerando que diariamente el proceso de concentración en dos etapas consume 449.86 ton de vapor día^{-1} , y que en promedio se

debe quemar 0.4 kg de bagazo para producir 1 kg de vapor (Gutiérrez, 2013), diariamente se quemarían 179.94 ton de bagazo para suplir la demanda de este proceso. Según la Agencia de Protección Ambiental (EPA, 1993), por la quema de una tonelada de bagazo en una caldera, se producen 709.1 kg CO₂, por lo tanto, las emisiones del proceso de concentración de vinaza se estiman en **127,593.81 kg CO₂ día⁻¹**. Sin embargo, esto no incluye las emisiones causadas por los consumos energéticos de las bombas ni sistemas auxiliares en el proceso industrial de concentración de vinazas. Tampoco incluye las emisiones causadas por la descomposición de la vinaza concentrada en las lagunas de estabilización.

Finalmente, otro aspecto crítico en la evaluación de estos dos procesos es el consumo de agua. En el proceso de digestión anaeróbica se requieren 1,226.16 m³ de agua para diluir la vinaza, adicionalmente se requieren alrededor de 280 m³ de agua para el proceso de absorción del biogás, para un total de **1,506 m³** de agua diarios para procesar 437.91 m³ d⁻¹ de vinaza. Aparentemente es una cantidad elevada; no obstante, toda esta agua puede operar en recirculación. Además, como se mencionaba al principio de esta sección, existen diversas fuentes a partir de las cuales se puede abastecer de agua el proceso. Adicionalmente, en la medida que el reactor anaeróbico se estabiliza, se puede incrementar gradualmente la carga orgánica del sustrato, disminuyendo gradualmente el consumo de agua en la dilución de la vinaza, el cual es significativo.

El proceso industrial de concentración de vinazas es mucho más eficiente en ese sentido, ya que diariamente consume **449.86 ton** de vapor (agua) para concentrar la misma cantidad de vinaza. De hecho, gran parte de ese vapor, al condensarse, puede retornar a la caldera para generar vapor nuevamente.

8. Conclusiones y recomendaciones

8.1 Conclusiones

Se evaluó la eficiencia de los pretratamientos de la vinaza con cuatro diferentes procesos avanzados de oxidación, utilizando tres parámetros fisicoquímicos alternativos a la prueba de biodegradabilidad anaerobia, y se concluyó que en los pretratamientos evaluados se logra una transformación química de la vinaza sin disminuir significativamente su contenido de materia orgánica. Adicionalmente, los ambientes más oxidativos y los tiempos de exposición más largos no implican necesariamente una mayor degradación de los fenoles ni una mayor concentración final de azúcares reductores. No se observó una tendencia clara en el comportamiento de estas variables.

Se evaluó el proceso de digestión anaeróbica continua de vinaza pretratada con cuatro procesos avanzados de oxidación, en términos de producción total de metano y remoción total de materia orgánica, concluyendo que el proceso integrado con mejores resultados fue el acople ozono – anaeróbico, obteniendo un potencial de producción de metano de 13.67 mL CH₄ g DQO-1 y un porcentaje de remoción promedio del 43.78% durante la primera etapa de operación continua. Al incrementar la carga orgánica, la remoción estuvo entre el 80 y 90%, lo cual da la posibilidad de evaluar otras condiciones en este sistema.

El desempeño de los procesos acoplados PAO – anaeróbico evaluados en este trabajo se vio influenciado por el bajo tiempo de retención hidráulica y la diversidad microbiana en el inóculo utilizado. Al comparar los resultados de este trabajo con un proceso batch, manteniendo las demás variables constantes, se concluye que en la digestión anaeróbica de vinaza en operación continua a temperatura ambiente es necesario emplear tiempos de retención hidráulica mayores a 2 días a fin de incrementar la producción de metano. Además, la información en la literatura sugiere que en la digestión anaeróbica de vinazas

pueden existir otros procesos metabólicos diferentes a la metanogénesis con potencial de aprovechamiento.

Se evaluó energéticamente y ambientalmente la tecnología de digestión anaeróbica acoplada a un sistema de acondicionamiento de biogás y un sistema combinado de generación de potencia y calor. El consumo de energía se redujo en un 99.74% y las emisiones de CO₂ en un 99.83% respecto al proceso industrial de concentración de vinaza. Pese a que el consumo de agua en el proceso alternativo es mayor, ésta se puede obtener de diversas fuentes de aguas residuales y se puede recircular.

Este trabajo constituye un aporte en la búsqueda y validación de alternativas para el manejo de la vinaza, que sean más eficientes energéticamente y ambientalmente.

8.2 Recomendaciones

Dado que los parámetros fisicoquímicos evaluados en los pretratamientos con PAOs no arrojaron información exacta sobre la biodegradabilidad de la vinaza, se recomienda incluir una prueba de toxicidad o biodegradabilidad, ya sea aerobia o anaerobia, según el proceso biológico que se vaya a implementar. También se debe revisar la relación C/N en el sustrato antes y después de cada pretratamiento.

La vinaza es una sustancia altamente reactiva y variable en el tiempo, lo cual pudo ser un factor de variabilidad en los resultados de los experimentos. Se debe, por lo tanto, incluir o mejorar los procedimientos que garanticen la estandarización del sustrato a emplear, sobretodo en experimentos que requieren varios meses de ejecución, como la digestión anaeróbica.

En un experimento anaeróbico, para garantizar la ausencia de oxígeno, no basta con tener un tanque cerrado. Se recomienda verificar que el potencial REDOX esté por debajo de los -350 mV. A veces puede haber receptores electrónicos inorgánicos que incrementen ese potencial y afecten las condiciones del sistema, por eso es importante monitorearlo constantemente.

Los resultados de este trabajo se deben validar en una escala mayor, y empleando una velocidad de carga orgánica cinco o diez veces mayor, a fin de obtener información más precisa para diseñar una mejor implementación de esa tecnología a escala industrial, y conocer su verdadero impacto en la reducción del consumo energético, en las emisiones de gases de efecto invernadero y el consumo de agua. Además es necesario proponer un sistema para optimizar la gestión del agua en el proceso..

A.Anexo: Datos de operación de un proceso de concentración de vinaza en dos etapas – 1 mes

Molienda (ton)	Pn OH Anhidro Lts	Vapor de baja Kg	Vapor de media Kg	Vinaza diluida m3	Vinaza conc. m3	Vinaza laguna por clarificador m3
8267.90	257680.00	692037.00	113148.80	365.77	167.23	27.93
7608.04	271652.00	682042.00	116529.00	373.05	183.63	30.85
6298.08	266564.00	669138.00	119015.40	354.04	173.78	50.49
9522.58	258316.00	656293.00	118824.90	355.40	188.90	41.96
9911.84	216000.00	645744.00	100322.00	329.48	174.65	56.94
7650.09	204624.00	633775.00	95009.00	325.47	169.83	37.17
7954.74	202404.00	633975.00	94605.00	-46.03	164.87	87.18
8941.94	213712.00	617654.00	97078.00	666.75	167.79	58.56
3823.61	196952.00	611420.00	91221.00	282.52	153.63	72.26
5514.32	194732.00	589964.00	90245.00	295.23	175.73	72.83
8273.56	192388.00	555780.00	89741.00	285.47	172.36	49.67
7441.05	159292.00	543498.00	92128.00	257.94	151.25	70.99
9208.66	227136.00	492799.00	93684.00	254.84	158.24	68.30
10516.90	24412.00	57464.00	12114.00	56.76	66.50	89.43
8514.55	190744.00	574809.00	87105.00	0.11	0.10	0.00
9184.82	161148.00	673616.00	80000.00	78.95	51.75	49.52
7501.96	219064.00	737881.00	95767.00	396.91	180.88	80.54
8031.49	61424.00	313008.00	26316.00	126.56	63.62	93.70
9358.34	207532.00	715871.00	113058.00	354.87	181.99	65.48
5761.73	313104.00	750767.00	126044.00	409.41	187.02	66.95
3124.59	266928.00	758734.00	118997.00	386.32	164.67	67.96
5041.07	254900.00	745708.00	111629.00	376.31	164.04	57.93
8287.79	262792.00	741447.00	114995.00	371.78	167.17	39.73
8276.25	242680.00	736983.00	115513.00	362.84	162.30	19.99
9167.95	204300.00	693779.00	100622.00	341.35	174.07	45.45
7469.04	186456.00	710558.00	100740.00	348.25	162.39	76.75
8214.11	82544.00	707092.00	46538.00	344.81	167.34	92.77
8553.46	133768.00	551284.00	64496.00	297.66	201.36	64.71
TOTAL 230646.20	5673248.00	17572875.00	2625648.10	8353.04	4312.65	1641.16

B.Anexo: Protocolos de análisis fisicoquímicos

- **Demanda Química de Oxígeno. Método de reflujo cerrado (APHA, 1999)**

Material es y Reactivos

Micropipeta de 1 mL

Balón aforado de 100 mL

Tubos de ensayo tapa rosca de 10 mL

Solución digestora

Solución catalizadora

Equipos

Digestor

Espectrofotómetro

Procedimiento

Diluir la vinaza a un factor volumétrico de 1/250. En un tubo de ensayo de 10 mL, verter 2.5 mL de esta dilución, 1.5 mL de solución digestora y 3.5 mL de solución catalizadora. Luego tapar bien, agitar y poner en el digestor a 200 °C por 2 horas. Pasado este tiempo, dejar enfriar a temperatura ambiente y leer absorbancia en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 620 nm.

- **Azúcares reductores. Método del ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS) (Bello et al., 2006)**

Material es y reactivos

Acido 3,5- dinitrosalicílico

Tartrato mixto de sodio y potasio

Hidróxido de sodio en lentejas

Equipos

Baño maría

Espectrofotómetro

Procedimiento

Solución DNS: Disolver 8 g de hidróxido de sodio en 200 mL de agua destilada. Añadir 150 g de tartrato mixto en agitación y completar hasta un volumen de 400 mL con agua destilada. Añadir lentamente 5g de ácido 3,5 DNS y dejar agitando durante toda la noche. Finalmente enrasar a un volumen de 500 mL, filtrar con un poro de 0.45 micras y almacenar en refrigeración. Esta solución se cubrió con papel aluminio para evitar el deterioro por la luz.

Manejo de muestras

En un tubo de 10 mL se adiciona 0.5 mL de muestra y 0.5 mL del reactivo DNS. Poner en baño maría por 5 min y dejar enfriar a temperatura ambiente. Añadir 5 mL de agua destilada, agitar y leer absorbancia en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 540 nm.

▪ **Ácidos grasos volátiles. Método de valoración (APHA, 1999)**

Materiales y reactivos

NaOH

Destilador de vidrio

Bureta de 50 mL

Equipos

Chaqueta de calentamiento

Bomba sumergible en agua

Procedimiento

Tomar 120 mL de muestra (para el caso de vinaza pura, diluir con un factor volumétrico de 1/100). Centrifugar a 3000 rpm por 10 minutos, tomar 100 mL del sobrenadante y añadir 100 mL de agua destilada. Bajar el pH a menos de 3 unidades con HCl concentrado y almacenar hasta el momento de procesar la muestra.

La muestra debe ser limpiada para su análisis, para lo cual se emplea un sistema de destilación que consta de un balón de 500 mL dentro de una chaqueta de calentamiento, acoplado a un condensador de vidrio en serpentín. La muestra se destila a un caudal promedio de 5 mL/min. Se descartan los primeros 15 mL de

destilado y luego se recogen exactamente 150 mL. Esta muestra se titula con NaOH 0.1N.

▪ **Fenoles. Método espectrofotométrico. (García, 1997)**

Materiales y reactivos

Reactivo de Folin-Ciocalteu

Ácido clorhídrico

Acetato de etilo

Sulfato de sodio

Metanol

Carbonato de sodio

Embudo de separación de 250 mL

Equipos

Rotavapor

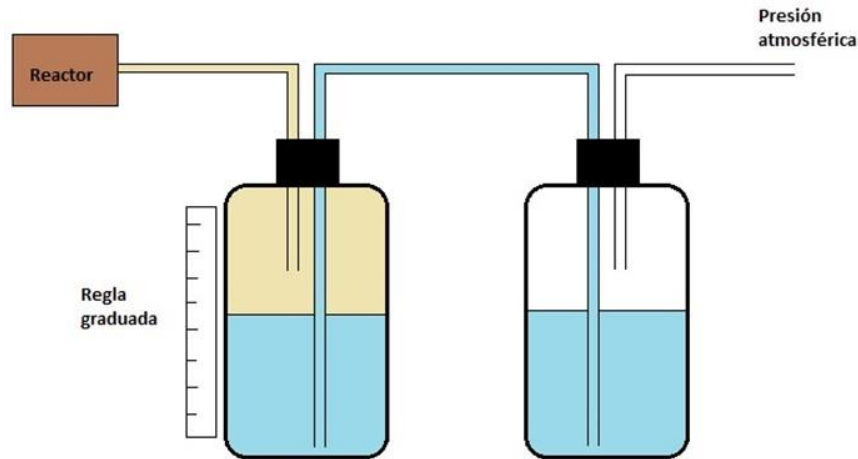
Espectrofotómetro

Procedimiento

Para muestras de vinaza, se hace una dilución volumétrica de 1/10. Se vierten 20 mL de esta dilución en el embudo de separación y se realizan tres lavados con 20 mL de acetato de etilo. Recoger el sobrenadante, secar con sulfato de sodio y destilar en el rotavapor. La muestra concentrada se diluye nuevamente hasta 20 mL con una solución de metanol al 60%; de esta dilución se pasan 10 mL a un frasco ámbar, se añade 1 mL de carbonato de sodio al 20% p/v y 0.5 mL del reactivo de Folin. Dejar reaccionar por una hora protegido de la luz y leer absorbancia en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 720 nm.

- **Cuantificación del volumen de biogás**

Figura 8-1. Sistema de desplazamiento para la medición del volumen de biogás



- **Concentración de metano [%v/v]**

Para esta medición se utilizó un cromatógrafo de gases marca SHIMADZU CG-14B, con sistema de detección de ionización de flama - FID. Se empleó una columna capilar de sílice fundida Carboxen 1006 PLOT 30m x 0,53 mm. El software utilizado para procesar las lecturas fue Peak Simple 3.0. El volumen de muestra inyectado fue 2 μ L. Los picos de metano se detectaron alrededor de los 54 segundos, Las condiciones de operación del cromatógrafo fueron: H₂= 40 psi, Aire= 40 psi, carrier 1= 400 psi y carrier 2= 60 psi. El gas de arrastre de ambos carriers fue Nitrógeno molecular (N₂), la temperatura a la que operó la columna fue 200°C, el Inyector y el detector 220°C.

Bibliografía

- Acero, J. L., & von Gunten, U. (2001). Characterization of oxidation processes : Ozonation and the AOP O₃/ H₂O₂. *American Water Works Association Journal*, 93(10), 90–100. doi:10.1016/0043
- Acharya, B. K., Mohana, S., & Madamwar, D. (2008). Anaerobic treatment of distillery spent wash - a study on upflow anaerobic fixed film bioreactor. *Bioresource Technology*, 99(11), 4621–6. doi:10.1016/j.biortech.2007.06.060
- Acuña, G. (1997). Gestión ambientalmente adecuada de residuos urbanos en América Latina: un enfoque de política integral.
- Al Momani, F. a., Shawaqfeh, A. T., & Shawaqfeh, M. S. (2007). Solar wastewater treatment plant for aqueous solution of pesticide. *Solar Energy*, 81(10), 1213–1218. doi:10.1016/j.solener.2007.01.007
- Alsheyab, M. a., & Muñoz, A. H. (2006). Reducing the formation of trihalomethanes (THMs) by ozone combined with hydrogen peroxide (H₂O₂/O₃). *Desalination*, 194(1-3), 121–126. doi:10.1016/j.desal.2005.10.028
- APHA. (1999). (American Public Health Association). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th Edition.
- Arce, A. (2012). *Evaluación del proceso fotofenton como pretratamiento para la obtención de biogas a partir de vinazas*. Universidad del Valle.
- Arimi, M. M., Knodel, J., Kiprof, A., Namango, S. S., Zhang, Y., & Geißen, S.-U. (2015). Strategies for improvement of biohydrogen production from organic-rich wastewater: A review. *Biomass and Bioenergy*, 75(0), 101–118. doi:10.1016/j.biombioe.2015.02.011
- Baez-smith, C. (2006). Anaerobic Digestion of Vinasse for the Production Of Methane in the Sugar Cane Distillery. *SPRI Conference on Sugar Processing*, 268–287.
- Bello, D., Carrera, E., & Díaz, Y. (2006). Determinación de azúcares reductores totales en jugos mezclados de caña de azucar utilizando el método del ácido 3,5 dinitrosalicílico. *ICIDCA. Sobre Los Derivados de La Caña de Azúcar*, 40(2), 45–50. Retrieved from <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=223120664006>

- Bowman, J. P., Sly, L. I., Nichols, P. D., & Hayward, a. C. (1994). Revised Taxonomy of the Methanotrophs: Description of Methylobacter gen. nov., Emendation of Methylococcus, Validation of Methylosinus and Methylocystis Species, and a Proposal that the Family Methylococcaceae Includes Only the Group I Methanotrophs. *International Journal of Systematic Bacteriology*, 44(2), 375–375. doi:10.1099/00207713-44-2-375
- Caicedo, F. J. (2006). *Diseño, construcción y arranque de un reactor uasb piloto para el tratamiento de lixiviados*. Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales.
- Caicedo, N. C., & Muñoz, Y. K. (2010). *Estudio exploratorio del Tratamiento de Vinaza con Ozono*. Universidad del Valle.
- Campos-Avella, J. C., Quispe-Oqueña, E. C., Lora, E., Meriño, L., Tovar, I., Navarro, A., ... Castrillón, R. (2007). Herramientas para el Análisis de Caracterización de la Eficiencia Energética. Barranquilla.
- Cengel, Y. A., & Boles, M. A. (2008). *TERMODINAMICA ED6 CENGEL.pdf* (6th ed.). México: Mc Graw-Hill.
- CENICAÑA. (2008). Proceso de obtención de etanol. Retrieved February 24, 2015, from http://www.cenicana.org/pop_up/fabrica/diagrama_etanol.php
- Comninellis, C., Kapalka, A., Malato, S., Parsons, S. A., Poullos, I., & Mantzavinos, D. (2008a). Advanced oxidation processes for water treatment : advances and trends for R & D, 776(October 2007), 769–776. doi:10.1002/jctb
- Comninellis, C., Kapalka, A., Malato, S., Parsons, S., Poullos, I., & Mantzavinos, D. (2008b). Advanced oxidation processes for water treatment : advances and trends for R & D. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83, 769–776. doi:10.1002/jctb
- CREG, C. R. de E. y G. Resolución 085 de 1996 (1996). Colombia.
- Demirel, B., & Scherer, P. (2008). The roles of acetotrophic and hydrogenotrophic methanogens during anaerobic conversion of biomass to methane: a review. *Rev Environ Sci Biotechnol*, 7, 173–190. doi:10.1007/s11157-008-9131-1
- Díaz-Baez, M., Espitia, S., & Molina, F. (2002). *Digestión anaerobia: Una Aproximación a la Tecnología*. Bogotá, D.C.: Universidad Nacional de Colombia - UNIBIBLOS. Retrieved from http://www.uneditorial.net/uflip/Digestion_Anaerobia_una_aproximacion_a_la_tecnologia/index.html#/162/
- Domínguez, S., & Besosa, T. (1992). *Efecto de la Vinaza Concentrada en la Producción y Calidad de la Caña de Azúcar*. Palmira.

- El-Gohary, F. a, Badawy, M. I., El-Khateeb, M. a, & El-Kalliny, a S. (2009). Integrated treatment of olive mill wastewater (OMW) by the combination of Fenton's reaction and anaerobic treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2-3), 1536–41. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.06.098
- EPA. (1993). U. S. Environmental Protection Agency. Emission factor documentation for bagasse combustion in sugar mills.
- Eriksson, O., Bisailon, M., Haraldsson, M., & Sundberg, J. (2014). Integrated waste management as a mean to promote renewable energy. *Renewable Energy*, 61, 38–42. doi:10.1016/j.renene.2012.04.024
- España-Gamboa, E. I., Mijangos-Cortés, J. O., Hernández-Zárate, G., Maldonado, J. a D., & Alzate-Gaviria, L. M. (2012). Methane production by treating vinasses from hydrous ethanol using a modified UASB reactor. *Biotechnology for Biofuels*, 5(1), 82. doi:10.1186/1754-6834-5-82
- FEDEBIOCOMBUSTIBLES. (2010). *Mitos y realidades de los biocombustibles en Colombia*. Bogotá.
- FENERCOM, F. de la E. de la C. de M. (2010). *Guía de la Cogeneración*. Madrid: Gráficas Arias Montaña S.A. Retrieved from <http://www.fenercom.com/pdf/publicaciones/Guia-de-la-Cogeneracion-fenercom-2010.pdf>
- Fernández, G., Vázquez, E., & Martínez, P. (2002). Inhibidores del proceso anaerobio : compuestos utilizados en porcicultura. *Ingeniería*, 6(3), 67–71.
- Ferreira Ribas, M. M. (2006). *Tratamento de Vinhaca em Reator Anaeróbico operado em Batelada Seqüencial contendo Biomassa Imobilizada sob condicoes Termofílicas e Mesofílicas*. Universidadde de Sao Paulo.
- García-García, I., Bonilla Venceslada J. L., Peña Jiménez, P. R., & Ramos Gomez, E. (1997). Biodegradation of phenol compounds in vinasse using *Aspergillus terreus* and *Geotrichum candidum*. *Water Research*, 31(8), 2005–2011.
- Gil, J. J. (2012). *Evaluación de la Producción de Metano en la Digestión Anaerobia de Vinazas Pretratadas con un Proceso de Oxidación Avanzada*. Universidad del Valle.
- Gil Molano, J. J., Sanabria Gómez, I. J., & Baena, S. (2012). *Evaluación de la Producción de Metano en la Digestión Anaerobia de Vinazas Pretratadas con un Proceso de Oxidación Avanzada*. Universidad del Valle.
- Gogate, P. R., & Pandit, A. B. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, 8(3-4), 501–551. doi:10.1016/S1093-0191(03)00032-7

- Grisi, E. F., Yusta, J. M., & Khodr, H. M. (2011). A short-term scheduling for the optimal operation of biorefineries. *Energy Conversion and Management*, 52(1), 447–456. doi:10.1016/j.enconman.2010.07.020
- Gutiérrez, M. I. (2013). *Estudio de las variables que afectan la generación de material particulado en una caldera bagacera de un ingenio azucarero a través de la aplicación de herramientas de gestión energética*. Universidad Nacional de Colombia - Sede Palmira.
- Haandel, A., Kato, M. T., Cavalcanti, P. F. F., & Florencio, L. (2006). Anaerobic Reactor Design Concepts for the Treatment of Domestic Wastewater. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 5(1), 21–38. doi:10.1007/s11157-005-4888-y
- Harada, H., Uemura, S., Chen, A.-C., & Jayadevan, J. (1996). Anaerobic treatment of a recalcitrant distillery wastewater by a thermophilic UASB reactor. *Bioresource Technology*, 55(3), 215–221. doi:10.1016/0960-8524(96)00003-X
- Hosseini Koupaie, E., Barrantes Leiva, M., Eskicioglu, C., & Dutil, C. (2014). Mesophilic batch anaerobic co-digestion of fruit-juice industrial waste and municipal waste sludge: Process and cost-benefit analysis. *Bioresource Technology*, 152, 66–73. doi:10.1016/j.biortech.2013.10.072
- Hosseini, S. E., & Wahid, M. A. (2014). Development of biogas combustion in combined heat and power generation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40, 868–875. doi:10.1016/j.rser.2014.07.204
- Hulsoff, P. (1987). Arranque y Operación de Reactores UASB. In U. del Valle (Ed.), *Curso Arranque y Operación de Sistemas de Flujo Ascendente con Manto de Lodos (ASUB)* (p. 14). Cali.
- ICONTEC. (2004). NTC-ISO 14001. Sistemas de Gestión Ambiental. Requisitos con Orientación para su Uso. Bogotá, D.C.: Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación.
- IEA, I. E. A. (2008). *Combined Heat and Power: Evaluating the benefits of a greater global investment*. Paris.
- IPCC, I. P. on C. C. (2012). *Renewable energy sources and climate change mitigation: special report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Choice Reviews Online* (Vol. 49). Cambridge: Cambridge University Press. doi:10.5860/CHOICE.49-6309
- Javier Benitez, F., Real, F. J., Acero, J. L., Garcia, J., & Sanchez, M. (2003). Kinetics of the ozonation and aerobic biodegradation of wine vinasses in discontinuous and

- continuous processes. *Journal of Hazardous Materials*, 101(2), 203–218. doi:10.1016/S0304-3894(03)00175-4
- Jiménez, A. M., Borja, R., & Martín, A. (2003). Aerobic–anaerobic biodegradation of beet molasses alcoholic fermentation wastewater. *Process Biochemistry*, 38(9), 1275–1284. doi:10.1016/S0032-9592(02)00325-4
- Kang, J. Y., Kang, D. W., Kim, T. S., & Hur, K. B. (2014). Comparative economic analysis of gas turbine-based power generation and combined heat and power systems using biogas fuel. *Energy*, 67, 309–318. doi:10.1016/j.energy.2014.01.009
- Kaparaju, P., Serrano, M., & Angelidaki, I. (2010). Optimization of biogas production from wheat straw stillage in UASB reactor. *Applied Energy*, 87(12), 3779–3783. doi:10.1016/j.apenergy.2010.06.005
- Katsoyiannis, I. a, Canonica, S., & von Gunten, U. (2011). Efficiency and energy requirements for the transformation of organic micropollutants by ozone, O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂. *Water Research*, 45(13), 3811–22. doi:10.1016/j.watres.2011.04.038
- Kröber, M., Bekel, T., Diaz, N. N., Goesmann, A., Jaenicke, S., Krause, L., ... Schlüter, A. (2009). Phylogenetic characterization of a biogas plant microbial community integrating clone library 16S-rDNA sequences and metagenome sequence data obtained by 454-pyrosequencing. *Journal of Biotechnology*, 142(1), 38–49. doi:10.1016/j.jbiotec.2009.02.010
- Kumar, V., Wati, L., Fitzgibbon, F., Nigam, P., Banat, I. M., Singh, D., & Marchant, R. (1997). Bioremediation and decolorization of anaerobically digested distillery spent wash. *Biotechnology Letters*, 19(4), 311–313.
- Lapertot, M., Ebrahimi, S., Dazio, S., Rubinelli, A., & Pulgarin, C. (2007). Photo-Fenton and biological integrated process for degradation of a mixture of pesticides. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 186(1), 34–40. doi:10.1016/j.jphotochem.2006.07.009
- Larrahondo, J. (2007). Desarrollo de la Producción de Bioetanol en Colombia. In *Cátedra Memorial de América Latina*. Sao Paulo, SP. Sao Paulo.
- Lee, Y., & von Gunten, U. (2010). Oxidative transformation of micropollutants during municipal wastewater treatment: Comparison of kinetic aspects of selective (chlorine, chlorine dioxide, ferrateVI, and ozone) and non-selective oxidants (hydroxyl radical). *Water Research*, 44(2), 555–566. doi:10.1016/j.watres.2009.11.045
- Legrini, O., Oliveros, E., & Braun, A. (1993). Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, 93(2), 671–698. doi:10.1021/cr00018a003

- Litter, M. I. (2005). Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. In Springer-Verlag Berlin Heidelberg (Ed.), *Hdb Env Chem* (Vol. 2, pp. 325–366). doi:10.1007/b138188
- Lucas, J. J., & Silva, F. M. (1990). Biogás: Produção e Utilização.
- Lucas, M. S., Peres, J. a., & Li Puma, G. (2010). Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O₃, O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics. *Separation and Purification Technology*, 72(3), 235–241. doi:10.1016/j.seppur.2010.01.016
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., & Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147(1), 1–59. doi:10.1016/j.cattod.2009.06.018
- Martín, M. A. (2002). Kinetic study of the anaerobic digestion of vinasse pretreated with ozone, ozone plus ultraviolet light, and ozone plus ultraviolet light in the presence of titanium dioxide. *Process Biochemistry*, 37, 699–706.
- Martín Santos, M., Bonilla Venceslada, J., Martín Martín, A., & García García, I. (2005). Estimating the selectivity of ozone in the removal of polyphenols from vinasse. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 80(4), 433–438. doi:10.1002/jctb.1222
- MAVDT, M. de A. V. y D. T. (2008). CONSTRUCCIÓN DE CRITERIOS TÉCNICOS PARA EL APROVECHAMIENTO Y VALORIZACIÓN DE RESIDUOS SÓLIDOS ORGÁNICOS CON ALTA TASA DE BIODEGRADACIÓN, PLÁSTICOS, VIDRIO, PAPEL Y CARTÓN. Orgánicos, papel y cartón. Bogotá.
- Ministerio de Minas y Energía. Ley 693 de 2001 (2001).
- Mohana, S., Acharya, B. K., & Madamwar, D. (2009). Distillery spent wash: treatment technologies and potential applications. *Journal of Hazardous Materials*, 163(1), 12–25. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.06.079
- Mohana, S., Desai, C., & Madamwar, D. (2007). Biodegradation and decolourization of anaerobically treated distillery spent wash by a novel bacterial consortium. *Bioresource Technology*, 98(2), 333–9. doi:10.1016/j.biortech.2005.12.024
- Mosteo, R., Ormad, M. ., & Ovelleiro, J. . (2007). Photo-Fenton processes assisted by solar light used as preliminary step to biological treatment applied to winery wastewaters. *Water Science and Technology*, 56(2), 89–94.
- Nandy, T., Shastry, S., & Kaul, S. N. (2002). Wastewater management in a cane molasses distillery involving bioresource recovery. *Journal of Environmental Management*, 65(1), 25–38. doi:10.1006/jema.2001.0505

- Nath, K., Muthukumar, M., Kumar, A., & Das, D. (2008). Kinetics of two-stage fermentation process for the production of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(4), 1195–1203. doi:10.1016/j.ijhydene.2007.12.011
- Nguyen, T. L. T., Gheewala, S. H., & Sagisaka, M. (2010). Greenhouse gas savings potential of sugar cane bio-energy systems. *Journal of Cleaner Production*, 18(5), 412–418. doi:10.1016/j.jclepro.2009.12.012
- Ortega, N. (2006). *Phosphorus Precipitation in Anaerobic Digestion Process by Nuria Martí Ortega. Digestion*.
- Oude Elferink, S. J. W. H., Vorstman, W. J. C., Sopjes, A., & Stams, a. J. M. (1998). Characterization of the sulfate-reducing and syntrophic population in granular sludge from a full-scale anaerobic reactor treating papermill wastewater. *FEMS Microbiology Ecology*, 27(2), 185–194. doi:10.1016/S0168-6496(98)00067-1
- Pandey, R. A., Malhotra, S., Tankhiwale, A., Pande, S., Pathe, P. P., & Kaul, S. N. (2003). Treatment Of Biologically Treated Distillery Effluent - A Case Study. *International Journal of Environmental Studies*, 60(3), 263–275.
- Parnaudeau, V., Condom, N., Oliver, R., Cazevielle, P., & Recous, S. (2008). Vinasse organic matter quality and mineralization potential, as influenced by raw material, fermentation and concentration processes. *Bioresource Technology*, 99(6), 1553–62. doi:10.1016/j.biortech.2007.04.012
- Pinto, C. P. (1999). *Tecnologia da Digestão Anaeróbia da Vinhaça e Desenvolvimento Sustentável*. Universidade Estadual de Campinas.
- Rahim Poursan, S., Abdul Aziz, a. R., & Wan Daud, W. M. A. (2014). Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 53–69. doi:10.1016/j.jiec.2014.05.005
- Rajeshwari, K. ., Balakrishnan, M., Kansal, a, Lata, K., & Kishore, V. V. . (2000). State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4(2), 135–156. doi:10.1016/S1364-0321(99)00014-3
- Read, S., Marzorati, M., Guimarães, B. C. M., & Boon, N. (2011). Microbial Resource Management revisited: Successful parameters and new concepts. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 90(3), 861–871. doi:10.1007/s00253-011-3223-5
- Ribeiro, K., & Silva, E. E. (2009). Estimate of the electric energy generating potential for different sources of biogas in Brazil. *Biomass and Bioenergy*, 33(9), 1101–1107. doi:10.1016/j.biombioe.2009.03.001

- Robles-González, V., Galíndez-Mayer, J., Rinderknecht-Seijas, N., & Poggi-Varaldo, H. M. (2011). Treatment of mezcal vinasses: A review. *Journal of Biotechnology*, 157(4), 524–46. doi:10.1016/j.jbiotec.2011.09.006
- Rodríguez, F. (2003). Influencia del tratamiento con ozono en los procesos de potabilización del agua. In *Jornadas Técnicas de Ciencias Ambientales*. Madrid.
- Rodríguez, J. (2009). *Tecnologías utilizadas en la Producción de Alcohol Carbrante*. Universidad Nacional de Colombia - Sede Palmira.
- Rodríguez, J. J., Casas, J. A., Mohedano, A. F., Zazo, J. A., Pliego, G., & Blasco, S. (2012). *Tecnologías de tratamiesto de aguas para su reutilización. Capítulo 1: Aplicación del proceso fenton a la depuración de efluentes industriales y contaminantes emergentes*. (C. Tragua, Ed.). Madrid.
- Ruiz, C. M. (2002). *Aplicación de Digestores Anaerobios Discontinuos en el Tratamiento de Aguas Residuales Industriales*. Escuela Universitaria Politécnica de Sevilla.
- Sánchez Riera, F., Córdoba, P., & Siñeriz, F. (1985). Use or the UASB Reactor for the Anaerobic Treatment of Stillage from Sugar Cane Molasses. *Biotechnology and Bioengineering*, 27, 1710–1716.
- Santana, V. S., & Fernandes Machado, N. R. C. (2008). Photocatalytic degradation of the vinasse under solar radiation. *Catalysis Today*, 133-135, 606–610. doi:10.1016/j.cattod.2007.12.131
- Sanz, J. (2007). Tratamiento biológico de aguas residuales. Retrieved from <http://www2.cbm.uam.es/jlsanz/docencia/master/Documentos/Master T-7.pdf>
- Sarti, A., Pozzi, E., Chinalia, F. a., Ono, A., & Foresti, E. (2010). Microbial processes and bacterial populations associated to anaerobic treatment of sulfate-rich wastewater. *Process Biochemistry*, 45(2), 164–170. doi:10.1016/j.procbio.2009.09.002
- Shawaqfeh, A. T., & Al Momani, F. a. (2010). Photocatalytic treatment of water soluble pesticide by advanced oxidation technologies using UV light and solar energy. *Solar Energy*, 84(7), 1157–1165. doi:10.1016/j.solener.2010.03.020
- Siles, J. a, García-García, I., Martín, a, & Martín, M. a. (2011). Integrated ozonation and biomethanization treatments of vinasse derived from ethanol manufacturing. *Journal of Hazardous Materials*, 188(1-3), 247–53. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.01.096
- Skorek-Osikowska, A., Bartela, Ł., Kotowicz, J., Sobolewski, A., Iluk, T., & Remiorz, L. (2014). The influence of the size of the CHP (combined heat and power) system integrated with a biomass fueled gas generator and piston engine on the thermodynamic and economic effectiveness of electricity and heat generation. *Energy*, 67, 328–340. doi:10.1016/j.energy.2014.01.015

- Sunil Kumar, G., Gupta, S. K., & Singh, G. (2007). Biodegradation of distillery spent wash in anaerobic hybrid reactor. *Water Research*, 41(4), 721–30. doi:10.1016/j.watres.2006.11.039
- Tewari, P. K., Batra, V. S., & Balakrishnan, M. (2007). Water management initiatives in sugarcane molasses based distilleries in India. *Resources, Conservation and Recycling*, 52(2), 351–367. doi:10.1016/j.resconrec.2007.05.003
- Tobón, A. (2015). *PRODUCCIÓN DE BIOPOLÍMEROS (PHB) A PARTIR DE UNA MEZCLA DE AGV EN UN REACTOR SBR USANDO CONSORCIOS MICROBIANOS DE SISTEMAS DE TRATAMIENTO LOCALES*. Universidad del Valle.
- Vilar, V. J. P., Rocha, E. M. R., Mota, F. S., Fonseca, A., Saraiva, I., & Boaventura, R. a R. (2011). Treatment of a sanitary landfill leachate using combined solar photo-Fenton and biological immobilized biomass reactor at a pilot scale. *Water Research*, 45(8), 2647–58. doi:10.1016/j.watres.2011.02.019
- Villagómez, G. F., Vázquez, E., & Martínez, P. (2002). Inhibidores del proceso anaerobio : compuestos utilizados en porcicultura. *Symposium A Quarterly Journal In Modern Foreign Literatures*, 3, 67–71.
- Wheatley, A. (1990). *Anaerobic Digestión: A Waste Treatment Technology*. Wheatley A, editor. Elsevier Science Publishers Ltd, Barking, Essex, 1990. (Barking & Essex, Eds.)Elsevier Science Publishers Ltd.
- Whiting, A., & Azapagic, A. (2014). Life cycle environmental impacts of generating electricity and heat from biogas produced by anaerobic digestion. *Energy*, 70, 181–193. doi:10.1016/j.energy.2014.03.103
- Yeoh, B. (1997). Two-phase anaerobic treatment of cane-molasses alcohol stillage. *Water Science and Technology*, 36(6-7), 441–448. doi:10.1016/S0273-1223(97)00553-2
- Yossan, S., O-Thong, S., & Prasertsan, P. (2012). Effect of initial pH, nutrients and temperature on hydrogen production from palm oil mill effluent using thermotolerant consortia and corresponding microbial communities. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(18), 13806–13814. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.03.151
- Zaiat, M., Rodrigues, J. A. D., Ratusznei, S. M., Camargo, E. F. M., & Borzani, W. (2001). Anaerobic sequencing batch reactors for wastewater treatment: a developing technology. *Appl Microbiol Biotechnol*, 55, 29–35.