



BUAP

BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

**Facultad de Ciencias Químicas
Centro de Química-Instituto de Ciencias
Posgrado en Ciencias Químicas**

**“PRODUCCIÓN DE BIOGÁS A PARTIR DEL
BAGAZO DE AGAVE PULQUERO UTILIZANDO
LA RADIACIÓN SOLAR Y CATALIZADORES
SÓLIDOS”**

Tesis presentada como requisito para obtener
el grado de:

**MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS EN EL
ÁREA DE FISICOQUÍMICA**

Presenta:

I.Q. Alejandra Michelle Navarrete Magaña

Directora de tesis:

Dra. Griselda Corro Hernández

Puebla, Pue.

Marzo 2016

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	10
CAPÍTULO I ANTECEDENTES	15
1.1 Energías renovables	16
1.1.1 Reducción de la temperatura global en el mundo	17
1.2 Desarrollo del biogás en el mundo.....	19
1.3 Tecnología del biogás en México.....	20
1.4 Biomasa.....	21
1.4.1 Biomasa lignocelulósica y sus componentes	22
1.5 Bagazo de agave pulquero	23
1.6 Caracterización del bagazo de agave por sus propiedades fisicoquímicas	24
1.7 Composición del bagazo de agave	26
1.8 Pretratamientos de la biomasa lignocelulósica.....	27
1.8.1 Procesos de pretratamiento.....	28
1.8.1.1 Investigación del pretratamiento ácido	30
1.8.1.2 Investigación del pretratamiento básico.....	31
1.8.1.3 Investigación del pretratamiento térmico	32
1.9 Proceso de la digestión anaeróbica para la producción del biogás	32
1.10 Proceso de co-digestión anaeróbica	36
1.11 Composición del biogás y sus usos	36
1.12 Técnicas de purificación del biogás.....	37
1.12.1 Fotocatálisis	39
CAPÍTULO II METODOLOGÍA	44
2.1 Obtención de la biomasa lignocelulósica	45
2.2 Proceso de la producción del biogás.....	45
2.3 Métodos de degradación del bagazo de agave.....	47
2.4 Diseño y construcción del biodigestor	48
2.6 Determinación de sólidos totales y sólidos volátiles	50
2.7 Análisis del biogás por cromatografía de gases	51
2.8 Análisis del biogás por espectroscopia infrarroja por transformada de fourier.....	52

2.9 Preparación del fotocatalizador 10%Co/TiO ₂	52
2.10 Construcción del fotoreactor para la purificación del biogás.....	54
2.10.1 Etapas de la fotocatálisis durante la purificación del biogás.....	55
2.11 Análisis del fotocatalizador por Difracción de Rayos X (DRX)	55
2.12 Análisis del fotocatalizador por Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-VIS)	56
2.13 Análisis potenciométricos de acidez y basicidad	57
CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN	59
3.1 Mecanismo teórico propuesto de la generación de metano a partir del bagazo de Agave Salmiana.....	60
3.2 Caracterización de la actividad de los biodigestores por medio de cromatografía de gases.....	69
3.2.1 Medida de la temperatura media en función de la radiación solar.....	82
3.3 Resultados de la determinación de la evolución de los compuestos sólidos totales y sólidos volátiles.....	83
3.4 Caracterización del biogás por medio de la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).....	84
3.5 Proceso de purificación del biogás por fotocatálisis heterogénea	92
3.5.1 Caracterización del fotocatalizador 10%Co/TiO ₂	92
3.5.1.1 Caracterización del fotocatalizador 10%Co/TiO ₂ por su densidad de sitios ácidos y básicos.....	92
3.5.1.2 Caracterización del fotocatalizador por espectroscopia de Difracción de Rayos-X	93
3.5.1.3 Caracterización del fotocatalizador 10%Co/TiO ₂ por espectroscopia ultravioleta-visible	95
3.5.1.4 Caracterización del fotocatalizador 10%Co/TiO ₂ por Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier	97
3.5.2 Purificación del biogás por foto-degradación catalítica usando 10%Co/TiO ₂	98
3.5.3 Consideraciones mecanísticas de la degradación fotocatalítica del H ₂ S presente en el biogás	99
CONCLUSIONES	101
REFERENCIAS	105
ANEXOS	112

RESUMEN

El biogás es una fuente de energía renovable, que puede ser explotado directamente como biocombustible o como materia prima para la generación de electricidad. El agave-salmiana es un cultivo que crece en tierras áridas y semiáridas de México y se utiliza para la producción del pulque (bebida alcohólica consumida desde 1000 A.C) y que era considerado sagrado por los aztecas y los mayas. En Puebla, 10,000 toneladas de bagazo de agave se producen todos los años después de la producción de ésta bebida. Es por ello que en este trabajo se investigó la producción de biogás del bagazo del agave pulquero por medio de la digestión anaerobia y la co-digestión con estiércol vacuno. Se analizó profundamente el efecto de la adición de nutrientes en la producción y la optimización del biogás generado.

El biogás obtenido a partir de la co-digestión del bagazo de agave y el estiércol vacuno, presentó una alta tasa de producción de metano durante al menos 1 año de digestión. El proceso se llevó a cabo en un intervalo de temperatura entre 30-35°C. Estas temperaturas se alcanzaron mediante la exposición de la mezcla contenida en los bioreactores directamente con la radiación solar.

El biogás generado se analizó mediante la técnica de cromatografía de gases y la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR). Los resultados revelaron la presencia de altas cantidades de metano y otros hidrocarburos, con alta capacidad de combustión. La espectroscopia FT-IR también reveló la presencia de altas cantidades de compuestos peligrosos, como el ácido sulfhídrico, el metil mercaptano y el bromometano, entre otros.

Por otro lado, se estudió la actividad fotocatalítica del semiconductor 10%Co/TiO₂ en la purificación del biogás producido por la co-digestión del agave pulquero. El semiconductor fue caracterizado por sus espectros de DRX, UV-Vis, FT-IR y la densidad de sus sitios ácidos y básicos. Los resultados presentados en esta tesis,

revelaron que el fotocatalizador 10%Co/TiO₂ logró una eliminación del 100% del ácido sulfhídrico contenido en el biogás.

Los resultados de la presente investigación sugieren que el bagazo del agave pulquero puede ser una fuente de energía renovable para la producción de un biocombustible altamente energético a gran escala.

Abstract

Biogas is a renewable energy source, which can be exploited directly as biofuel or as a raw material for generating electricity. The agave-salmiana is a crop that grows in arid and semi-arid lands of Mexico and is used for the production of pulque (alcoholic beverage consumed from 1000 A.C.) and it was considered sacred by the Aztecs and Mayans). In Puebla, 10,000 tons of agave bagasse are produced every year after the production of this drink. This is why in this investigation, biogas production of agave-pulquero bagasse was investigated through anaerobic digestion and co-digestion with cow dung. The effect of the addition of nutrients in the production and optimization of biogas is deeply analyzed.

The biogas obtained from the co-digestion of agave bagasse and cow dung, presented a high rate of methane production for at least 1 year of digestion. The process is carried out in a temperature range between 30-35 °C. These temperatures were achieved by exposing the mixture in the bioreactor directly with sunlight.

The biogas produced was analyzed by the technique of gas chromatography and infrared Fourier transform spectroscopy (FT-IR). The results revealed the presence of high amounts of methane and other hydrocarbons which are known as fuel compounds. FT-IR spectroscopy also revealed the presence of high amounts of hazardous compounds such as hydrogen sulfide, methyl mercaptan and bromomethane, among others.

On the other hand, the photocatalytic activity of photocatalyst 10%Co/TiO₂ in the purification of the biogas produced by co-digestion of agave-pulquero was investigated. The semiconductor was characterized by its XRD, UV-Vis, and, FT-IR spectra, and by the density of the acid and basic sites present at its surface. The results presented in this thesis revealed that the photocatalyst 10%Co/TiO₂ achieved a 100% removal of hydrogen sulphide contained in the biogas.

The results of this research suggest that the agave-pulquero bagasse can be a source of renewable energy for the production of a high-energy biofuel at larger scales.

INTRODUCCIÓN

La energía es la fuerza que genera el desarrollo económico y la industrialización en el mundo. Los combustibles fósiles son las principales fuentes que se utilizan para obtener energía. Sin embargo, estos combustibles están limitados por su escasez en el mundo y debido a la quema de los mismos, tiene un impacto fuertemente negativo al medio ambiente. El interés en las energías renovables ha ido creciendo por su sustentabilidad y por la preocupación de mejorar el medio ambiente. El uso de las fuentes de energía renovable está creciendo cada día para la producción de electricidad [1].

La biomasa es considerada una fuente renovable. Todo material biológico incluyendo organismos o los residuos de los organismos como la madera, la basura orgánica, los desechos agrícolas o domésticos pueden ser usados como fuente de biomasa. Las fuentes de biomasa incluyen compuestos de grandes cadenas de moléculas que son convertidas en moléculas simples mediante el proceso de la digestión. Existe un fuerte intervalo de materiales que pueden ser aplicados como biomasa en la producción de biogás:

- Materiales forestales
- Residuos agrícolas
- Residuos de la industria de alimentos
- Desechos de animales
- Basura sólida municipal
- Desagües municipales e industriales.

Actualmente, la teoría y aplicación de la producción de biogás han alcanzado un alto grado de desarrollo. Sin embargo, esta producción debe ser optimizada y los costos de producción deben ser disminuidos para su uso y comercialización. Los factores que afectan la eficiencia de la producción de biogás son aquellos que inhiben el crecimiento de los microorganismos que producen la digestión de la

biomasa: es decir, los nutrientes y la temperatura de desarrollo. Por lo tanto, la producción óptima de biogás de una determinada biomasa dependerá de:

- Optimización de los nutrientes de los microorganismos.
- Optimización de las condiciones de temperatura dentro de los biodigestores.

Por otro lado, hay una gran cantidad de tierras áridas y semi-áridas en todo el mundo [2], estas tierras son capaces de producir cultivos que pueden ser utilizados para generar combustibles, fibras, alimentos, productos químicos, entre otros [3], y posteriormente los desechos agrícolas de las plantas que crecen en esos lugares pueden ser utilizados como biomasa.

La planta de agave que crece en tierras áridas y semiáridas se ha utilizado durante miles de años para producir alimentos, bebidas y fibras [4] .El proceso para obtener las bebidas alcohólicas (pulque, tequila) genera un subproducto principal en forma de bagazo. Por cada litro de mezcal, se producen 15 kg de bagazo en base húmeda [5], generándose mensualmente 141 toneladas de bagazo, este subproducto se puede utilizar como combustible.

En esta investigación se estudió la producción de biogás a partir del bagazo del agave pulquero, en base a las siguientes hipótesis de investigación y objetivos:

OBJETIVOS

Objetivo general

Desarrollar una investigación científica y tecnológica para la producción del biogás usando el proceso de la digestión anaeróbica de los desechos del agave pulquero. Esta investigación permitirá desarrollar un proceso que generará productos de valor agregado de desechos agrícolas que actualmente contaminan el suelo, aire y agua de las regiones productoras.

Objetivos particulares

1. Generar una fuente de energía alternativa utilizando desechos agrícolas (bagazo de agave).
2. Construir un biodigestor original que permita la producción del biogás a partir de los desechos del agave.
3. Desarrollar un sistema de análisis del biogás producido durante la digestión del bagazo de agave que permita determinar de manera exacta, la composición cuantitativa y cualitativamente.
4. Disminuir la contaminación de los campos productores por la presencia de enormes cantidades de desechos de los agaves que generan gases de efecto invernadero incontrolados y son medios de cultivo de insectos y bacterias nocivos para la salud humana.
5. Determinar la presencia de gases nocivos para el medio ambiente, durante la digestión del bagazo de agave.
6. Purificación del biogás obtenido durante la co-digestión del bagazo de agave y estiércol vacuno, por medio de la fotocatalisis heterogénea.

HIPÓTESIS DE INVESTIGACIÓN

Primera hipótesis

1. Después de la producción del pulque, se obtienen grandes cantidades de biomasa que contienen pulpa vegetal residual.
2. Esta pulpa residual del agave pulquero contiene un gran número de macromoléculas como carbohidratos, proteínas y lípidos, los cuales son alimento principal de las bacterias metanógenas.

Por lo tanto, el bagazo de agave después de la producción de pulque, contiene los nutrientes necesarios para favorecer el crecimiento de bacterias metanógenas y generar fuertes cantidades de metano: principal componente del biogás.

Para optimizar la eficiencia de los procesos de producción de biogás, se investigaron los siguientes factores:

- Efecto de la co-digestión del bagazo del agave pulquero con estiércol animal.
- Efecto de la temperatura de digestión del bagazo del agave pulquero usando radiación solar directa en los reactores de digestión.
- Efecto de la adición de nutrientes altamente energéticos en el proceso.

Ahora bien, un problema adicional que presenta el uso del biogás generado de la biomasa es el alto contenido de ácido sulfhídrico (H_2S) y otros compuestos azufrados.

Con el fin de eliminar estos compuestos del flujo producido de biogás, en esta tesis, se investigó un nuevo proceso de purificación del biogás generado, por medio de reacciones fotocatalíticas usando semiconductores complejos, activos en la región visible del espectro electromagnético, en base a la siguiente hipótesis de investigación.

Segunda hipótesis

1. El dióxido de titanio (TiO_2) modificado por la presencia de sales de cobalto (Co) presenta una fuerte actividad en la absorción de radiaciones en la región UV-Vis del espectro electromagnético de la luz.
2. La presencia de Co en TiO_2 infiere una estabilidad a los electrones activados en la capa de conducción de TiO_2 prolongando el tiempo de la estabilidad de electrones y huecos fotogenerados y aumentando la probabilidad de interacción de éstos con el ácido sulfhídrico (H_2S) adsorbido para reducir sus emisiones.
3. El H_2S es un compuesto que puede ser degradado foto-catalíticamente para generar S^0 .

Por lo tanto el semiconductor Co/TiO_2 puede ser utilizado como un fotocatalizador para reducir la concentración del H_2S presente en el biogás producido.

CAPÍTULO I ANTECEDENTES

ANTECEDENTES

1.1 Energías renovables

Los combustibles fósiles han sido, por mucho tiempo, la fuente de energía dominante en el mundo, especialmente el petróleo, el carbón y el gas natural. Sin embargo, las reservas de estos combustibles son limitadas, y su uso a gran escala se asocia con el deterioro del medio ambiente [6,7]. De acuerdo a Kalogirou, hay tres grandes problemas internacionales del medio ambiente [8]:

- La lluvia ácida
- El agotamiento del ozono estratosférico
- El cambio climático

El resultado ha sido un rápido crecimiento en el nivel de concentración de gases de efecto invernadero a la atmósfera y un aumento en los precios del combustible [9], que son los principales impulsores de los esfuerzos para utilizar fuentes de energía renovables [10].

Las fuentes de energía renovables (RES, por sus siglas en inglés) se pueden definir como recursos sostenibles disponibles a largo plazo a un costo razonable que se pueden utilizar sin efectos negativos [11,12]. Las RES incluyen la biomasa, la energía hidroeléctrica, geotérmica, solar, eólica y las energías marinas [13].

En 2011, las energías renovables suministraron alrededor del 19% de la demanda mundial de energía final y el 9.7% provino de fuentes renovables modernas, como la energía hidroeléctrica, eólica, solar, geotérmica y los biocombustibles. La biomasa tradicional, que se utiliza principalmente para cocinar y para calefacción en zonas rurales de países en desarrollo, podría ser considerada como una fuente de energía renovable, pues genera biogás, bioetanol y biodiesel, representando aproximadamente el 9.3% de la demanda total de energía final [14].

De acuerdo con las bases de datos nacionales de energía [15], México produjo 219.5 millones de toneladas de petróleo equivalente de energía durante el año 2011. Se estima que 88.69% provino de los combustibles fósiles, 6.98% a partir de fuentes renovables, 3.17% a partir de carbón y el 1.16% restante a partir de fuentes nucleares (Figura 1).

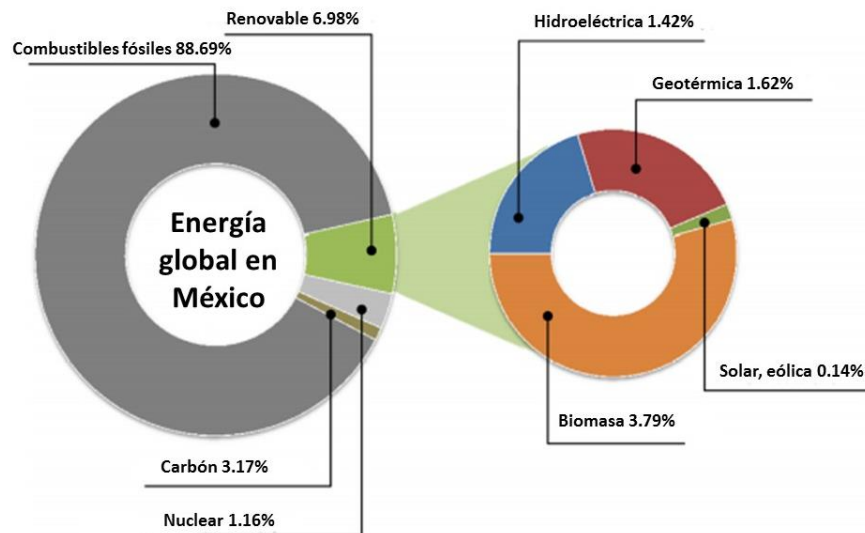


Figura 1. Producción global energética en México [15].

1.1.1 Reducción de la temperatura global en el mundo

Ante el constante aumento en la utilización de los combustibles fósiles y sus emisiones de gases de efecto invernadero, recientemente se presentó la XXI Conferencia Internacional de Cambio Climático COP21 en París [16], teniendo como principal objetivo, el de minimizar los efectos del calentamiento global al planeta, derivado de las grandes cantidades de gases de efecto invernadero, provenientes de combustibles fósiles. Algunos de los objetivos secundarios planteados son los siguientes:

- Mantener el aumento de la temperatura global por debajo de los 2 °C.

- Impulsar los esfuerzos para limitar el aumento de la temperatura global incluso por debajo de 1.5 °C sobre los niveles preindustriales.
- Reforzar la habilidad para hacer frente a los impactos del cambio climático.
- Reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero entre un 40-70% en 2050 en comparación con el año 2010, alcanzando un nivel cero en 2100.



Figura 2. Predicción del efecto del aumento en 4°C en la ciudad de Sydney, debido al calentamiento global.

Por otro lado las economías más avanzadas ya han incluido las energías renovables en su matriz energética y se han planeado para aumentar su uso con el fin de cumplir con sus metas de mitigación:

- Japón pretende derivar 22-24% de su producción de electricidad a partir de fuentes renovables para el 2030.
- China planea incrementar su energía eólica y solar en un 21% en 2016.
- México establece un objetivo del 0% la deforestación para el año 2030.

Cabe mencionar que en México, existen además 59 proyectos operativos reportados para la co-generación y suministro de energía desde el año 2012, a partir de la biomasa [17]. La energía de la biomasa tiene una capacidad instalada de 548 MW en operación, 40 MW son de biogás y el resto de la biomasa del bagazo de la caña de azúcar. Una producción potencial de bioenergía se estima entre 2635 y 3771 PJ /año [18], donde el 77.9% provendría de la biomasa sólida como las plantaciones de eucalipto, desechos y residuos de cultivos agroindustriales, 20.1% de la bioenergética líquidos (de la caña de azúcar,

Jatropha curcas y aceite de palma) y el 2% a partir de biogás (de sólidos municipales, residuos y estiércol de ganado) [19].

Por lo que un tipo de energía que podría ayudar a disminuir y contrarrestar el cambio climático, es el biogás (gas producido por la descomposición de materia orgánica y con un alto contenido de metano). Entre las ventajas que presenta el biogás se pueden resumir las siguientes:

- Fuente de energía renovable
- Posible sustituto de combustibles fósiles
- Beneficia a la reducción de contaminantes en suelos y aguas residuales.
- El digestado proveniente del biogás es un fertilizante natural, rico en nitrógeno, fósforo, magnesio y potasio.

1.2 Desarrollo del biogás en el mundo

La más reciente implementación del biogás, derivada de la descomposición de la materia orgánica, se cree que se originó miles de años atrás en los baños públicos de Siria para el calentamiento del agua [20]. No fue hasta 1950, cuando surgió el interés y la investigación rigurosa sobre la tecnología y se logró el diseño de digestores conocidos como la Grama Laxmi III (propuesto por Joshbai Patel) en la India, el cual después sirvió como prototipo para el digestor de tambor flotante [21]. Los digestores domésticos han tomado un lugar preponderante en países como China y la India, donde los gobiernos apoyan fuertemente la instalación de digestores domésticos. Por el año del 2007, hubo alrededor de 26.5 y 4 millones de digestores domésticos en China y la India, respectivamente [20].

La SNV, Organización Holandesa para el Desarrollo, también ha promovido activamente los programas de digestores a pequeña escala en varios países en desarrollo de Asia y África en los últimos 20 años. Al final de 2012, la SNV manejó la instalación sobre la mitad de un millón de digestores domésticos, subsecuentemente beneficiando a 2.9 millones de personas proporcionando energía limpia para la cocción de alimentos y la iluminación [22].

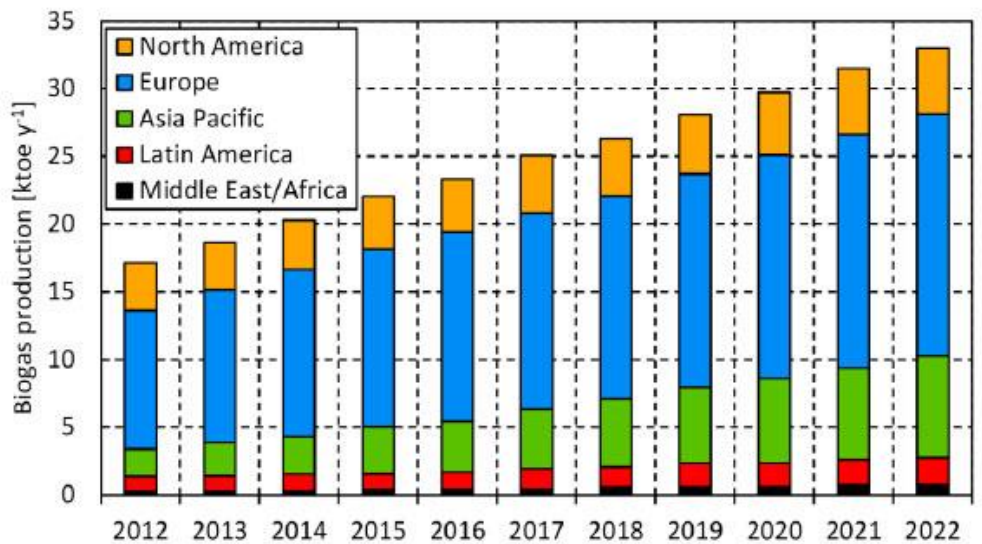


Figura 3. Producción de biogás en el 2012 y su tendencia hacia el 2022 en diferentes áreas del mundo.

En la Figura 3 se puede observar la producción de biogás en el mundo desde 2012 y la proyección de producción hasta 2022. Es evidente que el biogás es una fuente de energía alternativa que va en aumento y que continuará de esta manera en el futuro.

1.3 Tecnología del biogás en México

En México se ha iniciado el intercambio de bonos verdes por reducción de emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera a raíz del Protocolo de Kyoto que pretende la reducción de gases de efecto invernadero como el metano, producido en las instalaciones ganaderas.

Se considera que los establos son una fuente rica para la producción de energía a través de la generación de metano el cual se puede transformar en bonos verdes que pueden entrar en el comercio de emisiones o bien puede transformarse en energía eléctrica [23].

Según el Inventario Nacional de Emisiones de Gases de Efecto Invernadero 1990 2002 elaborado por la SEMARNAT, el 5.99% de los gases de efecto invernadero

son producidos por actividades ganaderas, especialmente por el manejo del estiércol [24].

La Secretaría de Energía (SENER) considera que existe un potencial de 3,000 MW para la generación de energía eléctrica con biogás proveniente de la recuperación y aprovechamiento del metano a partir de residuos animales, residuos sólidos urbanos (RSU) y tratamiento de aguas negras (SENER, 2010).

En 2010 existían en México, 721 biodigestores, de los cuales 367 estaban en operación y 354 en construcción [25].

Los estudios realizados para determinar el número actual de biodigestores en México demuestran que desde 2010, no ha habido conteo ni proyecciones hacia el futuro.

1.4 Biomasa

La biomasa comprende todo material compuesto por células vivas o muertas. En general la biomasa se divide en materia vegetal o animal.

El uso de la materia orgánica derivada de los cultivos para la obtención de productos alimenticios, muebles, entre otras, da lugar a subproductos que contienen un alto contenido de material lignocelulósico que pueden ser utilizados en el campo energético. Independientemente de las transformaciones sufridas por la biomasa, ésta se puede dividir en:

- ❖ Biomasa natural: generada por la naturaleza propia y que no ha sufrido ninguna transformación proveniente del ser humano.
- ❖ Biomasa residual: es la biomasa generada después de atravesar procesos generados por el ser humano. Entre algunos ejemplos se pueden listar:
 - Residuos forestales y agrícolas
 - Residuos sólidos urbanos
 - Residuos animales (estiércol vacuno, purines, etc.)

- Cultivos energéticos (realizados con el único objetivo de ser aprovechados como biocombustibles)

1.4.1 Biomasa lignocelulósica y sus componentes

El componente principal de los materiales lignocelulósicos es la celulosa, seguido de la hemicelulosa y la lignina. La celulosa y la hemicelulosa son macromoléculas constituidas a partir de diferentes azúcares; mientras que la lignina es un polímero aromático sintetizado a partir de precursores de fenilpropanoides. La composición y las proporciones de estos compuestos varían entre plantas [26, 27, 28, 29, 30, 31].

La celulosa es un polímero lineal que se compone de subunidades de D-glucosa unidas por β -1,4 enlaces glucosídicos que forman la celobiosa dímero (Figura 4). Estos forman cadenas largas (o fibrillas elementales) unidas entre sí por enlaces de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals. La celulosa por lo general está presente como una forma cristalina y en una pequeña cantidad por cadenas de celulosa amorfa. En esta última conformación, la celulosa es más susceptible a la degradación enzimática [32].

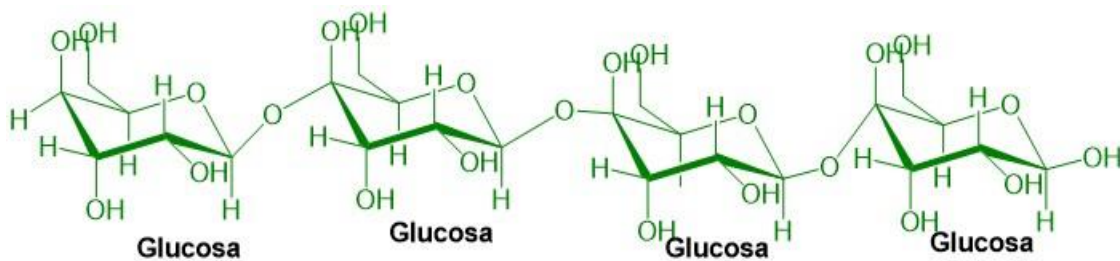


Figura 4. Molécula de la celulosa

La hemicelulosa es un polisacárido con un peso molecular inferior a la celulosa (Figura 5). La principal diferencia entre la hemicelulosa y la celulosa, es que la hemicelulosa tiene ramificaciones con cadenas laterales cortas que constan de diferentes azúcares y la celulosa consta de oligómeros fácilmente hidrolizables [33].

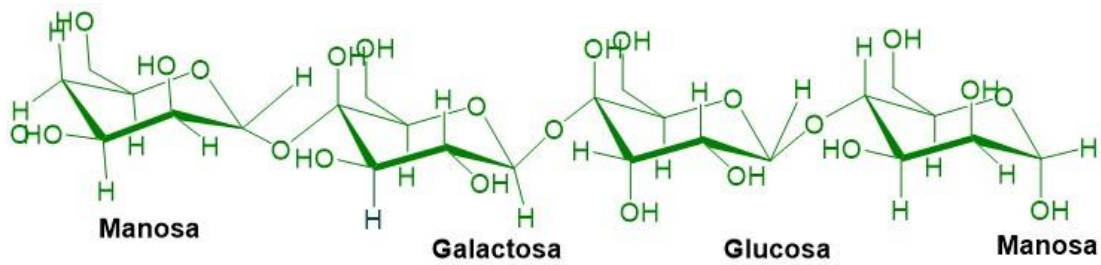


Figura 5. Molécula de la hemicelulosa

La lignina está vinculada tanto a la hemicelulosa y a la celulosa, formando un sello físico que es una barrera impenetrable en la pared celular de la planta (Figura 6). Está presente en la pared celular para dar soporte estructural, impermeabilidad y resistencia contra el ataque microbiano y el estrés oxidativo. Es un heteropolímero amorfo, no soluble en agua (no polar) y ópticamente inactivo que se forma a partir de unidades de fenilpropano unidas entre sí por enlaces no hidrolizables [33].

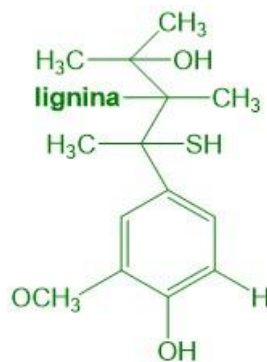


Figura 6. Molécula de la lignina

1.5 Bagazo de agave pulquero

El bagazo de agave es el residuo lignocelulósico acumulado durante la producción de bebidas alcohólicas, a partir de las plantas de la familia Agavacea, como el tequila, mezcal, bacanora, sotol y pulque, y es considerado una materia prima potencial para la producción de biocombustibles [34,35].

En la actualidad, la industria del tequila procesa alrededor de 1.5 millones de toneladas de plantas de agave húmedas por año [36,37] y genera 360 mil

toneladas de bagazo de agave seco [35,37]. Por otro lado, la industria pulquera produce cerca de 1.7 millones de toneladas de agave seco [36].

La Figura 7 muestra los estados con mayor producción de agave, las ciudades con plantas de distribución y las principales ciudades productoras del tequila y del pulque.



Figura 7. Representación esquemática de los principales estados productores de agave, ciudades distribuidoras de agave y principales ciudades con industrias productoras de tequila y pulque [38].

En la Figura 7, se puede observar principalmente, un flujo de bagazo de agave en los estados de Guanajuato, Zacatecas, Guerrero, Michoacán, Oaxaca y Puebla. Obteniéndose así una gran cantidad de biomasa lignocelulósica para la producción de biocombustibles.

1.6 Caracterización del bagazo de agave por sus propiedades fisicoquímicas

a) Acidez y basicidad

Rangel y colaboradores reportan un método para la determinación de la acidez del Agave Salmiana. Los valores reportados indican que el bagazo del agave presenta una pH de aproximadamente 4.5 [39].

b) Caracterización de los grupos funcionales

Rangel et al. [39] estudiaron además los cambios en las frecuencias vibracionales presentes en los grupos funcionales del bagazo de agave mediante la técnica de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier usando un espectrómetro Thermo Nicolet 6700 ATR-FT-IR.

Las bandas de absorción características del bagazo de agave indicaron la presencia de grupos carboxílicos protonados y grupos ésteres alrededor de 1725 cm^{-1} , así como cadenas de alquilo ($-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2$) y grupos $-\text{OH}$ en $2940\text{-}2846\text{ cm}^{-1}$ y 3360 cm^{-1} , respectivamente. Bandas en 1410 y 1020 cm^{-1} confirmaron la presencia de grupos ácidos debido a los enlaces C-O y O-H de estructuras alifáticas y fenólicas respectivamente. Estas bandas pueden estar relacionadas con estructuras cíclicas, tales como la celulosa o la lignina.

c) Componentes principales

En el análisis elemental se muestran los componentes principales del bagazo de agave. Para la caracterización del bagazo, una porción de este fue calcinado en un horno elemental, en el cual, utilizando la masa de los productos de combustión (NO_2 , CO_2 y H_2O) se calculó el porcentaje de C, H y N contenido en la muestra. La concentración de O se calculó por diferencia del 100%, teniendo en cuenta el contenido en peso de cenizas de cada material. Los resultados presentados muestran un porcentaje del 0.42% N, 41.72% C, 1.69% H y 49.26% O [39].

d) Microscopia electrónica de barrido

En la Figura 8 se pueden observar las imágenes de las fibras del Agave Salmiana y del bagazo, medidas mediante microscopia electrónica de barrido (SEM). Las micrografías a y b muestran una parte de la fibra delgada del agave antes del proceso para producción del pulque, mientras que en las micrografías c y d se muestra la fibra del bagazo después del proceso, observándose huecos y grietas

debido al proceso de producción, donde el azúcar es utilizado por los microorganismos, convirtiéndose en diferentes sustancias (principalmente alcoholes) [40].

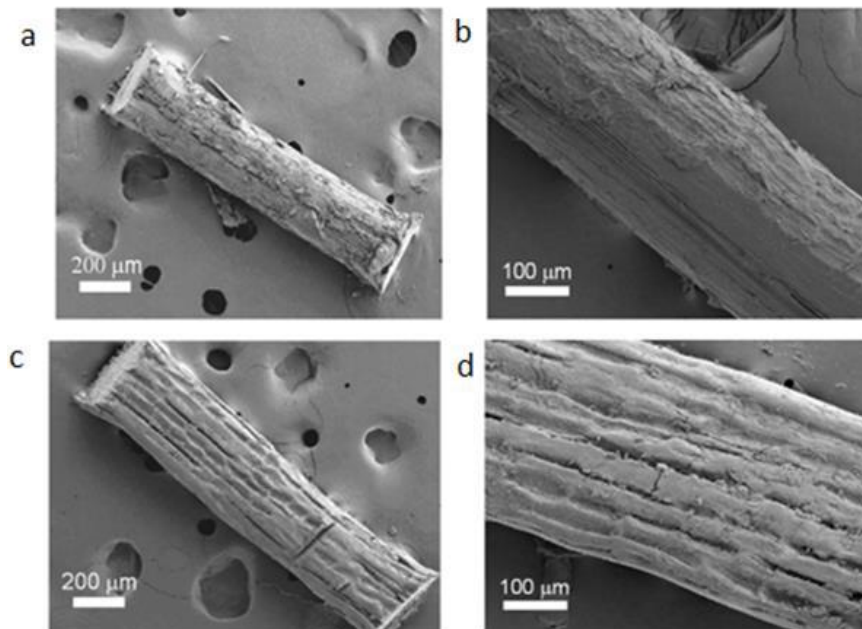


Figura 8. Imágenes SEM mostrando una fibra de *Agave Salmiana* (a y b) y una fibra de bagazo, mostrando huecos debido al proceso de producción de pulque (c y d).

1.7 Composición del bagazo de agave

En la Tabla 1 se puede observar que el bagazo de agave salmiana está compuesto principalmente de celulosa y de una fracción soluble formada de carbohidratos, grasas y proteínas secas.

Tabla 1. Contenido de los principales componentes del bagazo de *Agave Salmiana* en base seca [41].

Bagazo de Agave	Porcentaje (w/w)
Soluble	35.60
Hemicelulosa	14.00
Celulosa	41.14
Lignina	9.10
Inorgánica	0.16

La Tabla 1 nos muestra que hay 64% de biomasa lignocelulósica (lignina, celulosa y hemicelulosa) la cual es difícilmente digerible por las bacterias anaeróbicas generadoras de biogás. Es importante transformar estas moléculas para facilitar el acceso de las bacterias a los nutrientes y acelerar los procesos bioenzimáticos para producir finalmente metano [41].

Para lograr esta aceleración de procesos existen diversos pretratamientos de la biomasa lignocelulósica, los cuales se resumen a continuación.

1.8 Pretratamientos de la biomasa lignocelulósica

El proceso de pretratamiento es requerido para romper la estructura cristalina de la celulosa e hidrolizar la pared celular de la lignina, de esta forma los ácidos o las enzimas pueden acceder fácilmente a la celulosa para convertirla en monómeros y mejorar la producción de biogás a partir de los residuos del agave [42,43].

El pretratamiento permite [44]:

1. Cambiar la estructura de la lignocelulosa
2. Incrementar su área superficial y porosidad
3. Modificar parte de la lignina
4. Polimerizar y remover parcialmente la hemicelulosa
5. Reducir la cristalinidad de la celulosa

Entre las ventajas del pretratamiento de los residuos lignocelulósicos se encuentra que reduce los costos de la conversión de biomasa a combustible, tiene un gran potencial para mejorar la eficiencia de los procesos y un decremento en el costo a gran escala [45,46].

Investigaciones recientes han probado claramente que hay una correlación directa entre la modificación de lignina y hemicelulosa y la digestibilidad de la celulosa [47,48]. En la Figura 9 se presenta un diagrama del efecto del pretratamiento de la biomasa lignocelulósica en la degradación de los componentes principales de los residuos agrícolas.

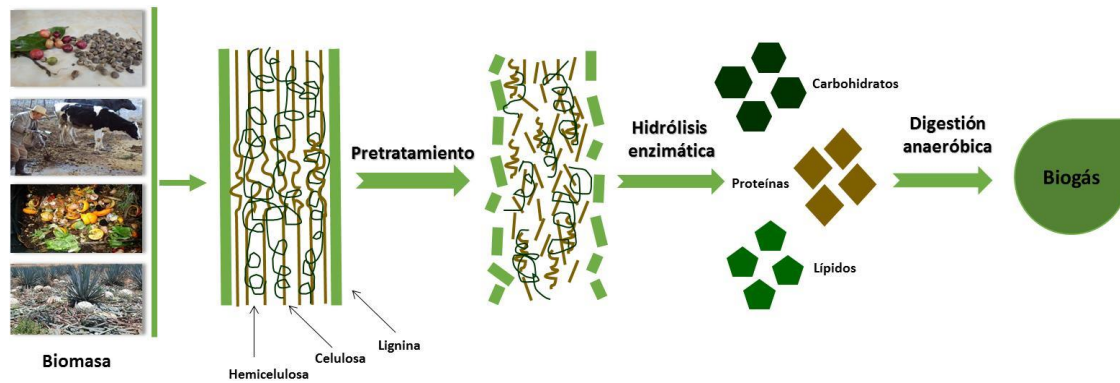


Figura 9. Diagrama esquemático del efecto de proceso de pretratamiento de la biomasa lignocelulósica.

1.8.1 Procesos de pretratamiento

Los métodos de pretratamiento se pueden dividir en diferentes categorías: físicos (molienda o triturado), químicos (alcalino, ácido diluido, agentes oxidantes y solventes orgánicos), físico-químicos (vapor de agua, oxidación húmeda), biológicos, eléctricos o una combinación de estos [45, 46, 48, 49].

a) Método físico

El pretratamiento físico es usado para incrementar la accesibilidad en el área superficial y el tamaño de poro de las lignocelulosas, y para disminuir la cristalinidad y el grado de polimerización de la celulosa [42]. Diferentes tipos de procesos físicos como la molienda y el cortado, pueden ser usados para mejorar la digestibilidad enzimática del material lignocelulósico residual [50,51]. La reducción del tamaño de partícula es usada en la mayoría de las investigaciones de hidrólisis, pero poca información está disponible acerca de las características del sustrato y además no son económicamente factibles, debido a un alto consumo energético en los procesos [52].

b) Método químico

El pretratamiento químico ha llegado a ser uno de los métodos más prometedores para mejorar la biodegradabilidad de la celulosa por la remoción de lignina y/o

hemicelulosas y la disminución del grado de polimerización y cristalinidad de los componentes celulósicos en las lignocelulosas [53, 54].

Además, hay algunos químicos, los cuales han sido reportados por tener un efecto significativo en la modificación de la estructura de la biomasa lignocelulósica, no producen residuos tóxicos y las reacciones son llevadas a cabo a temperatura y presión ambiental [53].

Los químicos como agentes oxidantes, alcalinos, ácidos o sales, pueden ser usados para degradar a la lignina, la hemicelulosa y la celulosa de los residuos lignocelulósicos. Los ácidos orgánicos tales como el ácido oxálico, el ácido acetilsalicílico y el ácido salicílico, pueden ser usados como catalizadores, mientras que un solvente orgánico o un solvente acuoso orgánico mezclado con ácidos inorgánicos (HCl o H₂SO₄) también son usados para romper la lignina interna y los enlaces de la hemicelulosa [55-57].

En la Tabla 2 se han agrupado los pretratamientos químicos en diferentes materias primas reportados en la literatura:

Tabla 2. Efecto de pretratamientos químicos en diferentes materias primas y su rendimiento [58]:

Pretratamiento	Materia prima	Condiciones de pretratamiento	Rendimiento
Ácido	Bagazo de caña	2-6% H ₂ SO ₄ , 100-128 °C temp, 0-300 min	21.6 g/L xilosa 3 g/L glucosa 0.5 g/L furfural 3.65 g/L ácido acético (24 min a 122 °C y 2% H ₂ SO ₄)
Ácido	Residuo de eucalipto	0.65% H ₂ SO ₄ , 157 °C temp, 20 min	1.65 g/L glucosa 13.65 g/L xilosa 1.55 g/L arabinosa 3.10 g/L ácido acético 1.23 g/L furfural 0.20 g/L HMF
Ácido	Poda de olivo	0.75% H ₂ SO ₄ , 90 °C temp, 240 min	26% rendimiento total de azúcar
Ácido	Celulosa y hierba	1-10% H ₃ PO ₄ , 150-200 °C temp, 0-15 min	6.7% (w/w) xilosa 2.5% (w/w) arabinosa 6.1%(w/ w) glucosa
			Máximo rendimiento de xilosa entre

Ácido	Arce rojo basam, pasto varilla	0.25-1% (w/v) H ₂ SO ₄ , 160-190 °C temp, 0-24 min	70% (basam) a 94% (Panicum virgatum) glucosa 10.6-13.6%, otros azúcares menores 8.6- 58.9%
Ácido	Caña de azúcar, bagazo y bagacillo	1.2% (v/v) HCl, 121 °C temp, 4 horas	Reducción de rendimiento de azúcar 37.21% caña de azúcar 35.37% bagacillo y caña de azúcar
Ácido	Residuos de maíz	0.25% (v/v) H ₂ SO ₄ , 121 °C temp, 30-180 min	16.56% (w/w) xilosa, 1.55% (w/w) arabinosa 3.36% (w/w) de material de glucosa seco en bruto en 105 min a 121 °C 2.13% (v/v) H ₂ SO ₄
Ácido	Hojas de olivo	0-32% (w/w) H ₂ SO ₄ , 60-90 °C temp, 0-240 min	30% (w/w) azúcares reductores 7% (w/w) de glucosa de materia prima seca en 100 min a 90 °C 31.8% (w/w)
Básico	Paja de trigo	2.15% H ₂ O ₂ (v/v), pH 11.5, 35 °C temp, 0.240 min	8.6% (w/v) azúcares monoméricos
Básico	Sorgo de trigo bicolor	2% NaOH, 60 °C temp, 60-90 min	Aumento de 4.3 veces en total de azúcar con 2% de NaOH a 60 °C durante 90 min
Básico	Residuos de maíz	0.5 g Ca (OH) ₂ , 55 °C temp, 4 semanas, 15 FPU enzima/g celulosa	Rendimiento de glucosa de 93.2% xilosa 79.5%
Básico	Residuos de maíz	Método de percolación de amoníaco reciclado	Reducción del contenido de lignina en un 70-80%

c) Método físico-químico

Los pretratamientos que combinan procesos químicos y físicos son importantes en la disolución de la hemicelulosa y en la alteración de la estructura de la lignina, lo que permite una mejor accesibilidad de la celulosa para las enzimas hidrolíticas [59,60]. Esta categoría incluye la gran mayoría de los métodos de pretratamiento, tales como, explosión de vapor, vapor de agua, explosión de fibra por amoníaco, oxidación húmeda, amoníaco acuoso, y explosión por CO₂ [43,48].

1.8.1.1 Investigación del pretratamiento ácido

El pretratamiento ácido de la lignocelulosa es un proceso muy eficaz y bastante conocido para obtener una estructura adecuada para la hidrólisis enzimática.

El pretratamiento ácido depende de parámetros tales como:

- El tipo de ácido
- La concentración del ácido
- La relación sólido-líquido
- La temperatura

Los ácidos inorgánicos tales como el ácido sulfúrico, el ácido nítrico, el ácido clorhídrico y el ácido fosfórico han sido utilizados para el pretratamiento lignocelulósico. El pretratamiento usando ácido sulfúrico es utilizado comúnmente debido a su alta actividad catabólica [49,61, 62].

El pretratamiento ácido permite hidrolizar las hemicelulosas, especialmente la xilosa. Las hemicelulosas pueden ser degradadas en la xilosa, manosa, ácido acético, galactosa, glucosa, entre otros. A altas temperaturas y presiones, comúnmente usadas en los procesos industriales, la glucosa y xilosa se degradan en productos tales como furfural e hidroximetil furfural, y una mayor degradación forma ácido fórmico y ácido levulínico. Los compuestos fenólicos son también formados durante el pretratamiento de la ruptura parcial de la lignina [49,63, 64].

Todos éstos compuestos tienen efectos negativos en los residuos de los procesos, es decir, son compuestos inhibidores. Por lo tanto, la remoción de éstos compuestos es esencial, lo cual además incrementa el costo del proceso.

1.8.1.2 Investigación del pretratamiento básico

El pretratamiento básico emplea varios compuestos alcalinos como hidróxido de sodio, hidróxido de calcio, hidróxido de potasio, amoníaco acuoso, hidróxido de amonio, y peróxido de hidrógeno o una combinación de éstos [65-73].

El pretratamiento alcalino remueve el grupo acetil y las sustituciones de aminoácidos en las hemicelulosas aumentando la accesibilidad de hemicelulosas y celulosas para las enzimas hidrolíticas [74]. Durante el pretratamiento alcalino las reacciones de solvatación y saponificación van a sufrir un proceso de asociación de moléculas de un disolvente y los iones de un soluto, generando [75]:

- Disminución en el grado de polimerización y la cristalinidad
- Aumento de la superficie interna

- Alteración de la estructura de la lignina
- Ruptura de los enlaces estructurales entre la lignina y los carbohidratos

Sin embargo, se encontró que cuenta con una desventaja significativa en la conversión a sales irrecuperables, y/o a la incorporación de sales en la biomasa durante el proceso de pretratamiento. El tratamiento utilizando una gran cantidad de sales se ha convertido en una cuestión difícil para el pretratamiento alcalino [74].

1.8.1.3 Investigación del pretratamiento térmico

El pretratamiento térmico es usado para remover parte de la lignina y de hacer más accesible la celulosa en la biomasa evitando al mismo tiempo la formación de compuestos inhibidores que se producen a temperaturas más altas [76]. Sin embargo, una completa deslignificación no es posible sin ayuda de otro pretratamiento, debido a la re-condensación de los compuestos solubles originarios de la lignina. Este pretratamiento presenta varias ventajas, tales como:

- No incluye ningún catalizador o químico.
- Requiere bajas temperaturas
- Minimiza la degradación de los productos
- Elimina las etapas de lavado y neutralización
- Presenta un bajo costo del solvente para aplicaciones a gran escala

Adicionalmente, no se requiere una reducción del tamaño de biomasa, ya que las partículas son fragmentadas durante el pretratamiento, lo cual hace que el proceso sea más atractivo a gran escala [77,78].

El vapor de agua rompe los enlaces hemiacetales, por lo tanto, se libera ácido durante el tratamiento, lo que facilita la ruptura de enlaces éter en la biomasa.

1.9 Proceso de la digestión anaeróbica para la producción del biogás

Durante el procesamiento del agave para producir el pulque, se generan varios residuos lignocelulósicos, estos residuos corresponden a las hojas que se

obtienen en las zonas de cultivo, ya que no son utilizados en el proceso de fabricación, generando un problema de contaminación considerable. Sin embargo, pueden ser utilizados como materia prima para generar varios productos de valor agregado, incluyendo el biogás y el bioetanol, entre otros.

La digestión anaeróbica es el proceso biológico mediante el cual la materia orgánica es degradada y transformada en ausencia de oxígeno en biogás, obteniéndose productos mayoritarios como el metano y dióxido de carbono. El proceso de biodegradación incluye 4 etapas principales: hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis [79], como lo muestra la Figura 10.

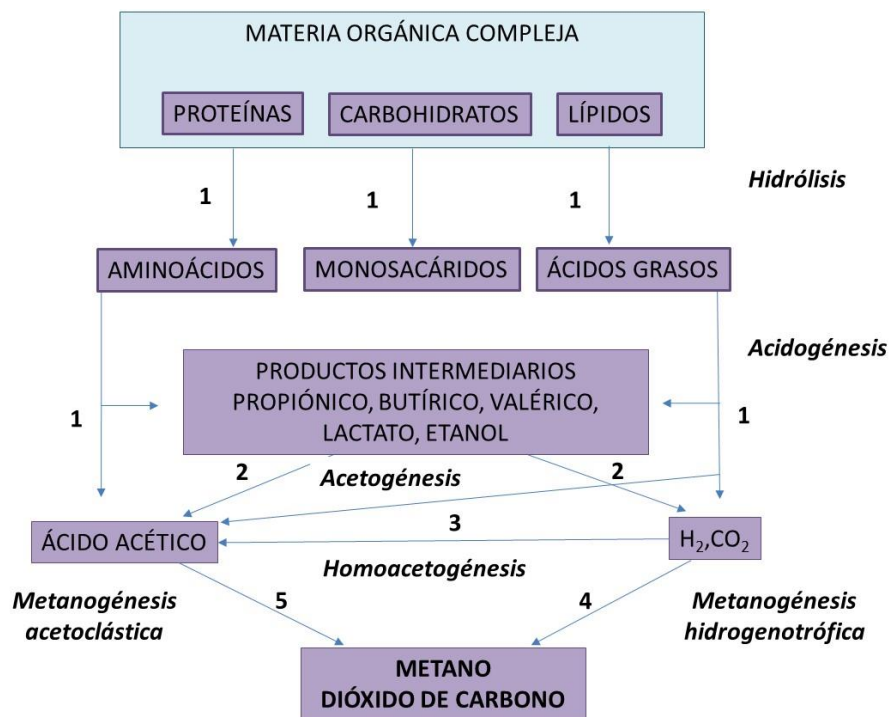


Figura 10. Los números indican la población bacteriana responsable del proceso: 1: bacterias fermentativas; 2: bacterias acetogénicas que producen hidrógeno; 3: bacterias homoacetogénicas; 4: bacterias metanogénicas hidrogenotróficas; 5: bacterias metanogénicas acetoclásticas.

1. Hidrólisis

La hidrólisis es la primera etapa del proceso anaeróbico, en el cual las macromoléculas y los sustratos orgánicos granulados (lípidos, proteínas,

carbohidratos) son hidrolizados por bacterias fermentativas, en partículas de menor peso molecular (por ejemplo, ácidos grasos, glucosa y aminoácidos): generalmente, la hidrólisis es considerada como la etapa limitante en la digestión anaeróbica de los residuos orgánicos sólidos, debido a que la enzima hidrolítica debería ser adsorbida primeramente en la superficie de los sustratos sólidos [80,81].

2. Acidogénesis

En la segunda etapa, los monómeros y los sustratos orgánicos granulados hidrolizados en la primera etapa son degradados por bacterias acidogénicas en ácidos grasos volátiles de cadenas cortas (acetato, propionato y butirato), alcoholes y subproductos como el amoníaco, el dióxido de carbono y el ácido sulfhídrico.

3. Acetogénesis

Los sustratos orgánicos producidos en la segunda etapa son digeridos adicionalmente en acetato, hidrógeno, dióxido de carbono, entre otros, los cuales pueden ser usados por bacterias metanógenas para la producción de metano.

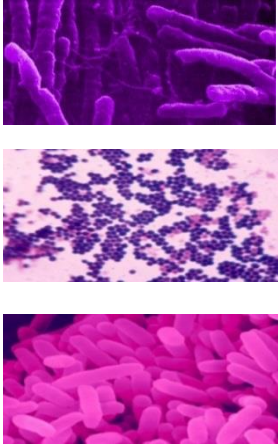
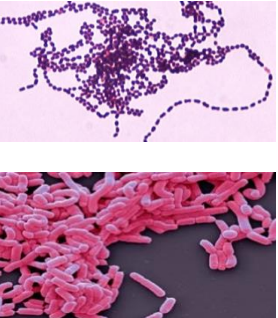
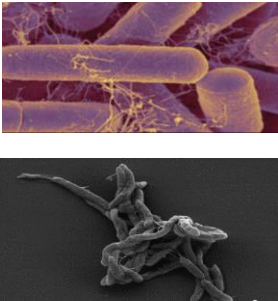
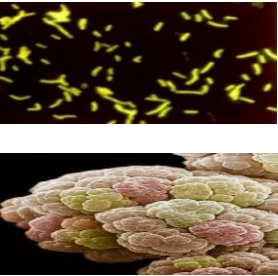
Generalmente, los sustratos que pueden ser utilizados por los metanógenos incluyen tres tipos: (1) ácidos grasos de cadenas cortas (C1-C6); (2) alcoholes y (3) gases (monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrógeno).

4. Metanogénesis

Finalmente la producción de metano puede ser obtenida por dos grupos de metanógenos: un primer grupo aprovecha principalmente el acetato, y otro grupo utiliza H_2/CO_2 . Aunque, debido a que los ácidos grasos volátiles son el principal producto durante la digestión anaeróbica, gran parte del metano es producido a través de la ruta del acetato [79,80].

Algunas de las bacterias involucradas en el proceso de la digestión anaeróbica son enlistadas en la Tabla 3:

Tabla 3. Principales bacterias anaeróbicas involucradas en las etapas de la digestión anaeróbica.

ETAPA	BACTERIAS	IMAGEN
Hidrólisis	<p>Clostridium: rompe los enlaces complejos de las proteínas, celulosa, lignina o lípidos en moléculas como aminoácidos, glucosa, ácidos grasos y glicerol.</p> <p>Staphylococcus: rompe los enlaces complejos de las proteínas, celulosa, lignina o lípidos en moléculas como aminoácidos, glucosa, ácidos grasos y glicerol.</p> <p>Bacteroides: rompe los enlaces complejos de las proteínas, celulosa, lignina o lípidos en moléculas como aminoácidos, glucosa, ácidos grasos y glicerol.</p>	
Acidogénesis	<p>Streptococcus: fermentan carbohidratos produciendo ácido láctico.</p> <p>Lactobacillus: sus miembros convierten a la lactosa y a otros monosacáridos en ácido láctico.</p>	
Acetogénesis	<p>Syntrophobacter wolnii: especializada en la oxidación de propionato.</p> <p>Syntrophomonas wolfei: oxida ácidos grasos que tienen de 4 a 8 átomos de carbono, convierten el propiónico, butírico y algunos alcoholes en acetato, hidrógeno y dióxido de carbono.</p>	
Metanogénesis	<p>Methanobacterium propionicum: oxida el ácido propiónico.</p> <p>Methanosarcina: es el único metanógeno conocido que produce metano usando las tres rutas metabólicas.</p>	

1.10 Proceso de co-digestión anaeróbica

La descompensación de nutrientes que benefician el proceso de la digestión anaeróbica puede provocar una disminución en la velocidad de producción del biogás. En la mayoría de los casos el problema reside en un desbalance de minerales en la mezcla biodegradable. Una solución a este problema es la degradación de dos o más sustratos distintos para obtener las condiciones y nutrientes necesarios para una mejor producción de biogás.

Los beneficios de la co-digestión incluyen [83]:

- ❖ Dilución del potencial tóxico de algunos compuestos
- ❖ Mejorar el balance de nutrientes
- ❖ Efectos sinérgicos entre los microorganismos
- ❖ Mejorar el rendimiento de producción de biogás

La co-digestión presenta un gran interés desde el punto ambiental, ya que la unión de dos sustratos o más incrementa la velocidad y tiempo de digestión de la mezcla, así como el poder calorífico del biogás generado, lo que se traduce en una mayor cantidad de energía que podría ser utilizada para la cocción de alimentos en países en desarrollo, como combustible ecológico y para la generación de electricidad.

1.11 Composición del biogás y sus usos

La composición del biogás varía con el tipo de materia prima y las condiciones de operación del digestor. En general, el biogás consiste de 50-75% CH₄ y 25-50% CO₂ junto con otras trazas de componentes como vapor de agua (H₂O), ácido sulfhídrico (H₂S), y amoníaco (NH₃). La composición típica del biogás y las propiedades de los componentes son mostradas en la Tabla 4.

El CH₄ es el único componente del biogás que contribuye con el valor calorífico, 1 m³ de biogás crudo a temperatura y presión estándar conteniendo 60% de CH₄ tiene un valor calorífico de 21.5 MJ (5.97 kWh de electricidad equivalente)

comparada con 35.8 MJ (9.94 kWh de electricidad equivalente) por m³ de CH₄ puro (gas natural) a temperatura y presión estándar [84]. Estos valores muestran que el biogás puede generar grandes cantidades de energía, y por lo tanto sustituir al gas natural que es un combustible fósil.

Tabla 4. Composición química del biogás y propiedades de sus componentes [85].

Componentes	Concentración	Propiedades
CH ₄	50-75%(v/v)	Acarreador de energía
CO ₂	25-50%(v/v)	Reductor del valor calorífico Corrosivo, especialmente en presencia de humedad
H ₂ S	0-5000 ppm(v/v)	Corrosivo Emisión de dióxido de azufre durante la combustión
NH ₃	0-5000 ppm(v/v)	Emisiones de NO _x durante la combustión
N ₂	0-5% (v/v)	Reductor del valor calorífico
Vapor de agua	1-5%(v/v)	Facilita la corrosión en presencia de CO ₂ y dióxido de azufre (SO ₂)

1.12 Técnicas de purificación del biogás

El biogás puede ser utilizado como un sustituto del gas natural en los hogares y la industria o utilizado como fuente de energía renovable y sostenible para la producción de calor y electricidad en los motores de combustión interna [86].

Sin embargo, algunas impurezas, como el ácido sulfhídrico (H₂S) se deben retirar antes de la utilización para garantizar un mejor rendimiento y para evitar la contaminación del medio ambiente, con las emisiones de gases tóxicos durante los procesos de producción y combustión de biogás [87].

El contenido de H₂S en el biogás se extiende desde los 10-30 hasta los 500-2000 ppm, que se limita normalmente a unas pocas ppm en las rejillas de gas natural para evitar la corrosión en las instalaciones, la producción innecesaria de

subproductos, y la posible exposición pública y quejas [88,89]. Los métodos de eliminación de H₂S convencionales incluyen la adsorción por desulfuración, por ejemplo, los óxidos de metal [90,91] y zeolitas [92], la desulfuración biológica [93,94] y el lavado químico [95]. Cada método no sólo posee sus ventajas pero también algunos inconvenientes para la eliminación de H₂S a partir de biogás (Tabla 5).

La desulfuración biológica podría eliminar eficazmente el H₂S, pero es un proceso lento e ineficiente, con una alta concentración de H₂S en comparación con otros métodos [93]. Los óxidos metálicos pueden adsorber H₂S pero necesitan de alta temperatura para que pueda llevarse a cabo la reacción [96] y la regeneración del sustrato es complicada [90]. Un proceso de purificación alternativo e innovador para la purificación del biogás es la fotocatalisis, el cual es explicado a continuación.

Tabla 5. Ventajas y desventajas de la eliminación de H₂S en el biogás

Método	Ventajas	Desventajas
FeCl ₃ /FeCl ₂ /FeSO ₄ (en digestor)	Inversión barata: tanque de almacenamiento y bomba dosificadora Requerimientos bajos de electricidad y calor Operación y mantenimientos simples Técnica compacta Sin aire en el biogás	Baja eficiencia (100-150 cm ³ m ⁻³) Operación costosa (sal de hierro) Cambios en pH/temp sin beneficio para la digestión Dificultad en dosificación correcta.
Lecho de Fe ₂ O ₃ /Fe(OH) ₃ Material de óxido de acero (astillas de madera o gránulos impregnados)	Alta eficiencia de eliminación: >99% También son atrapados mercaptanos Inversión barata	Sensible para el agua Costos de operación elevados Regeneración exotérmica: riesgo de ignición de las astillas Reacción en superficie se reduce cada ciclo El polvo liberado puede ser tóxico
Absorción química NaOH FeCl ₃	Bajo requerimiento eléctrico Volumen y vasos más pequeños (comparado con absorción en H ₂ O) Menor bombeo Bajas pérdidas de CH ₄	Inversión y operación costosos Técnica más complicada No regenerativa Técnica compleja
Absorción química	Alta eficiencia de eliminación: 95-100%	Técnica compleja Regeneración través de la

Fe(OH) ₃ Fe-EDTA Coobab™	Operación barata Volumen requerido pequeño Regenerativo Bajas pérdidas de CH ₄	oxigenación CO ₂ H ₂ CO ₃ (usando EDTA) conduce a la precipitación
Membranas	Posible eliminación >98% CO ₂ también es eliminado	Mantenimiento y operación costosos Complejo
Adsorción en carbón activado (impregnado con KI 1-5%)	Alta eficiencia (H ₂ S <3 cm ³ m ⁻³) Alta purificación Baja temperatura operacional Técnica compacta Alta capacidad de carga	Inversión y operación costosos Pérdidas de CH ₄ H ₂ O y O ₂ necesarios para eliminar H ₂ S H ₂ O puede ocupar los lugares de unión del H ₂ S Regeneración a 450 °C Residuo presente hasta 850 °C

1.12.1 Fotocatálisis

La purificación del biogás por el método fotocatalítico no se ha llevado a cabo, en nuestro conocimiento, en ninguna parte del mundo. Por esta razón, en esta tesis se inició una investigación de la posibilidad de degradación del H₂S usando la radiación fotónica solar incidente en un fotocatalizador en presencia de biogás.

Base científica

El término fotocatalisis se define como la aceleración de una foto reacción producida por un catalizador.

Este proceso se basa en la absorción de energía radiante, bien sea ultravioleta o visible, por un sólido, que generalmente es un semiconductor de banda ancha o **band gap** (energía necesaria para que un electrón que se encuentra en la banda de valencia llegue a la banda de conducción). La excitación del semiconductor tiene lugar de dos formas; la primera, es por excitación directa del semiconductor, absorbiendo éste los fotones que se van a gastar en el proceso; y la segunda, por excitación de las moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las cuales son capaces de transmitir los electrones al semiconductor. De esta forma, el flujo neto de electrones es nulo y el catalizador permanece inalterado.

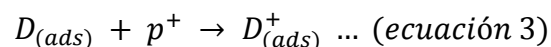
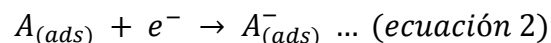
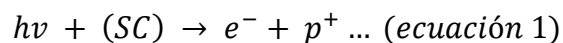
Las características principales de la fotocatalisis heterogénea son:

- En el medio reaccionante, se presenta más de una fase, ya que el semiconductor es sólido.
- Generalmente los reactivos y los productos están en cualquier fase (gases, líquidos o sólidos).
- Las reacciones ocurren en la interface del sólido.
- Los semiconductores poseen una gran área superficial, como por ejemplo la sílica - alúmina que llega a tener un área de 300 m²/g. [97].

Algunos óxidos y calcogenuros tienen suficiente energía de band gap para ser excitados por la radiación UV o luz visible, y el potencial redox en su superficie de la banda de valencia y la banda conducción puede promover reacciones óxido/reducción. De los semiconductores disponibles, el ZnO es generalmente inestable en soluciones acuosas iluminadas, especialmente en valores de pH bajos, y el WO₃, aunque útil en el rango del visible, es en general menos activo foto catalíticamente que el TiO₂. Entre otros semiconductores, tenemos CdS, ZnS, y óxidos de hierro que también han sido probados. Sin embargo, el TiO₂ es hasta ahora, el catalizador más útil para fines foto catalíticos, debido a sus excepcionales propiedades ópticas y electrónicas, a su estabilidad química, no toxicidad y bajo costo [98].

Cuando un semiconductor catalítico (SC) como los óxidos (TiO₂, ZnO, ZrO₂, CeO₂) o los sulfuros (CdS, ZnS), es iluminado con fotones cuya energía es igual o mayor a su energía de band-gap E_G ($h\nu \geq E_G$) hay una absorción de estos fotones y dentro de la masa existe una creación de los pares electrón-hueco, que se disocian en fotoelectrones libres en la banda de conducción y fotohuecos en la banda de valencia (Figura 11).

Simultáneamente, en presencia de una fase fluida (gas o líquido), una adsorción espontánea se produce y de acuerdo con el potencial redox (o nivel de energía) de cada adsorbato, una transferencia de electrones procede hacia moléculas aceptoras, mientras que un fotohueco positivo se transfiere a una molécula donante (en realidad la transferencia del hueco corresponde al traspaso de un electrón por el donante al sólido).



Cada ion formado posteriormente reacciona para formar compuestos intermedios y productos finales. Como consecuencia de las reacciones (1-3), la excitación fotónica del catalizador aparece como el paso inicial de la activación de todo el sistema catalítico. Desde allí, el fotón eficiente tiene que ser considerado como un reactivo y el flujo de fotones como una fase fluida especial, la "fase electromagnética". La energía de los fotones se adaptará a la absorción por el catalizador, y no por los reactivos [99].

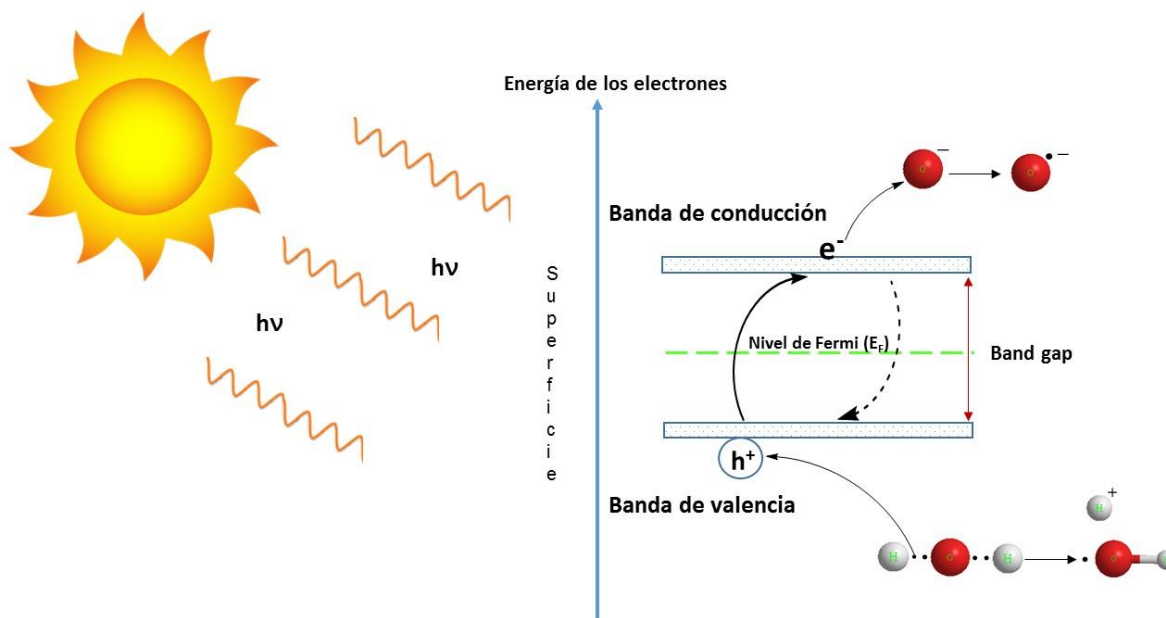


Figura 11. Diagrama de bandas de los semiconductores intrínsecos.

Esta tecnología se aplica ampliamente a la oxidación de compuestos orgánicos e inorgánicos y tiene el potencial de ser un método prometedor para la eliminación

de H₂S, pero muy poco se pueden encontrar en la literatura sobre este tema. Canela et al. y Kato et al. han propuesto la oxidación completa de H₂S a sulfato, donde el agua adsorbida, el OH⁻ superficial y el O₂ [100,101] son atrapados por los electrones y los huecos del fotocatalizador.

El dióxido de titanio (TiO₂) utiliza el espectro de la luz ultravioleta con longitud de onda <387 nm, esto se debe a que la energía de banda prohibida E_G del TiO₂ es 3.2 eV, según la ecuación 4:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \dots (\text{ecuación 4})$$

h = constante de Planck (4.135×10^{-15} eV·s)

c = velocidad de la luz (2.998×10^8 m/s)

λ = longitud de onda (nm)

Por lo que la estimulación energética que generan los fotones UV sobre su superficie es suficiente para generar el par $e^- + h^+$ y dar lugar a las reacciones redox con la materia orgánica presente en el medio.

Un proceso de oxidación avanzada, utilizando dióxido de titanio (TiO₂) como fotocatalizador, podría ser utilizado como una vía alternativa para remover el H₂S debido a su estabilidad química, baja toxicidad, capacidad de regeneración, alta eficiencia fotocatalítica y bajo costo [102,103]. Sin embargo, se pueden presentar algunos problemas durante el proceso. Uno es la desactivación del TiO₂, la cual se puede atribuir al depósito de azufre o sulfato en la superficie de este, cubriendo los sitios activos durante el proceso de oxidación del H₂S [104]. Otro problema que podría ocurrir es la formación y emisión de algunos compuestos tóxicos, por ejemplo SO₂. Finalmente, existe muy poca información acerca de fotocatalizadores utilizados para la eliminación de H₂S.

Muchas veces se intenta buscar una manera de volver más eficiente un semiconductor debido a sus características, ya que puede ser idóneo para el

ambiente en que se desempeña, y así evitar la recombinación del par electrón-hueco. Uno de los métodos utilizados, es la presencia de sólidos metálicos sobre la superficie del semiconductor, ya que altera las propiedades eléctricas de este, pues se crean nuevas interfaces de tipo metal-semiconductor las cuales favorecen a una banda prohibida menor por el aporte de los electrones en la capa de valencia del semiconductor [105-108].

CAPÍTULO II METODOLOGÍA

METODOLOGÍA

En este capítulo se describe de manera detallada la preparación del bagazo de agave para la obtención del biogás, los pretratamientos utilizados en la degradación de la celulosa, la hemicelulosa y la lignina, así como el análisis mediante cromatografía de gases y espectroscopia infrarroja del biogás obtenido. Finalmente se muestra el método de preparación y caracterización del fotocatalizador utilizado en la purificación del biogás.

2.1 Obtención de la biomasa lignocelulósica

La recolección de los sustratos se realizó de la siguiente manera:

- Bagazo de agave, especie *Agave Salmiana*, fue recolectado en el Jardín Botánico, ubicado en la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. La biomasa se cortó en partículas de aproximadamente 5 cm y se almacenó en bolsas hasta su posterior uso.
- Recolección de excretas de ganado vacuno en el rancho “Marisela”.

2.2 Proceso de la producción del biogás

Para una digestión óptima del bagazo de agave con excretas vacunas para la producción del biogás, se estudiaron los siguientes parámetros: temperatura, potencial hidrógeno (pH) y la relación biomasa/agua.

1. Temperatura

La digestión anaeróbica puede tener lugar a temperaturas debajo de los 20°C, pero la mayoría de los reactores operan en cualquiera de las temperaturas mesófilas (35 °C) o termófilas (55 °C). Las estructuras de las comunidades microbianas de las dos temperaturas son muy diferentes a las óptimas.

Un cambio de temperatura en las condiciones mesófilas a termófilas (o viceversa) puede dar lugar a una drástica disminución en la producción del biogás. Incluso a

pequeños cambios (de 35 hasta 30 °C) se ha demostrado una reducción de la tasa de producción del biogás.

2. Potencial hidrógeno (pH)

El intervalo de pH ideal para la digestión anaeróbica es muy estrecho (6.8-7.2). La tasa de crecimiento de las bacterias metanógenas se reduce considerablemente por debajo de un pH= 6.6, mientras que un exceso de alcalinidad puede conducir a la desintegración de los gránulos microbianos y posteriormente a su extinción. Aunque el pH óptimo de la producción de metano es de alrededor de 7.0 (neutro), el pH óptimo de la hidrólisis y acidogénesis ha sido reportado entre pH 5.5 y 6.5. Esta es una razón importante por la que algunos diseñadores prefieren la separación de la hidrólisis/acidificación y la acetogénesis/metanogénesis en procesos en dos etapas.

En esta investigación se estudió la digestión del bagazo de agave en un intervalo de pH de 6.6 a 7, y a una temperatura óptima de 30-35 °C. El esquema de la producción del biogás está representado en la Figura 12:

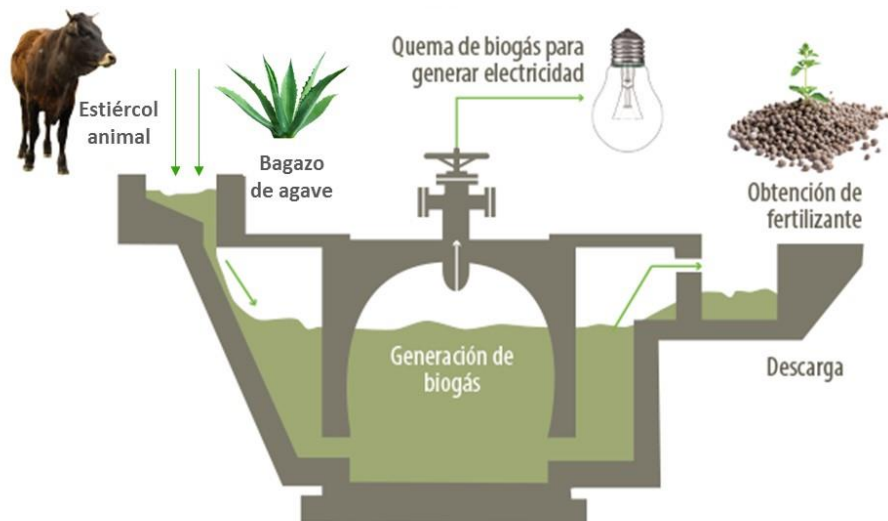


Figura 12. Producción de biogás a partir del bagazo de agave pulquero y estiércol animal.

3. Relación biomasa/agua

La relación óptima entre la mezcla alimentada al biodigestor y el agua adicionada, se ve reflejada directamente en la producción del biogás. Una cantidad insuficiente de agua ocasionará que las bacterias no se encuentren en el entorno apropiado y la digestión de materia orgánica sea relativamente poca, de esta manera la cantidad de biogás no será la deseada. Para residuos que contengan un alto contenido fibroso, se requiere de mayor cantidad de agua para facilitar la digestión. Por esta razón en nuestra investigación se utilizó una relación biomasa/agua=1/2.5, para promover una biodegradación efectiva.

2.3 Métodos de degradación del bagazo de agave

El grado de polimerización y cristalinidad de la celulosa, la hemicelulosa y la lignina pueden ser considerados como un factor importante al momento de la producción del biogás.

La presencia de la celulosa impide el acceso parcial de las bacterias generadoras del biogás, por otro lado, la lignina restringe la velocidad y la eficiencia en la hidrólisis enzimática, al actuar como una pared impermeable, y de esta manera disminuyen también las etapas posteriores de la digestión.

1. Pretratamiento Básico

En este pretratamiento el bagazo de agave fue degradado en un medio básico (pH=13) con el fin de romper la estructura lignocelulósica y aumentar la velocidad de digestión posterior por las bacterias metanógenas. El pretratamiento consistió:

- El bagazo de agave se mantuvo en pretratamiento durante 1 mes en una solución NaOH (1 molar), expuesto 5 horas diarias a la radiación solar, alcanzando una temperatura máxima media de 40°C. Finalizado el tiempo de pretratamiento, el bagazo se lavó en repetidas ocasiones para eliminar los residuos de las bases.

2. Pretratamiento Ácido

Se investigó el efecto del pretratamiento con ácido (pH=2) aplicado al agave pulquero, para su posterior aplicación en la digestión anaeróbica. El proceso se efectuó de la siguiente manera:

- El bagazo de agave se mantuvo en pretratamiento durante 1 mes en una solución de 2% H_2SO_4 -6% $NaHSO_3$, expuesto 5 horas diarias a la radiación solar, alcanzando una temperatura máxima media de 40°C. Transcurrido el tiempo de pretratamiento, el agave se lavó con agua varias veces para eliminar los residuos del ácido.

3. Pretratamiento Térmico

En esta investigación se estudió el efecto del pretratamiento a alta temperatura del agave en la posterior generación de biogás durante la digestión de esta biomasa. El proceso consistió en lo siguiente:

- Una cantidad medida de agave se mezcló con agua y se mantuvo en autoclave durante 4 horas a 250°C, con el fin de degradar los compuestos de hemicelulosa, celulosa y lignina presentes en el agave.

2.4 Diseño y construcción del biodigestor

Para el estudio de la producción del biogás se diseñó un biodigestor anaeróbico, el cual fue construido en un garrafón de 20 litros de capacidad con una alta resistencia para soportar altas presiones. El garrafón fue sellado con un tapón de caucho con dos orificios para la salida del biogás y para la medida de la temperatura interna. El sistema no permite la entrada de aire, pero si la salida de los gases de digestión. El calentamiento de los biodigestores se llevó a cabo por absorción de la radiación solar durante el día.

El biogás producido es conducido a los sistemas de análisis de cromatografía de gases y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) como se muestra en la Figura 13. La temperatura dentro del biodigestor fue monitoreada todos los días durante el tiempo de digestión.

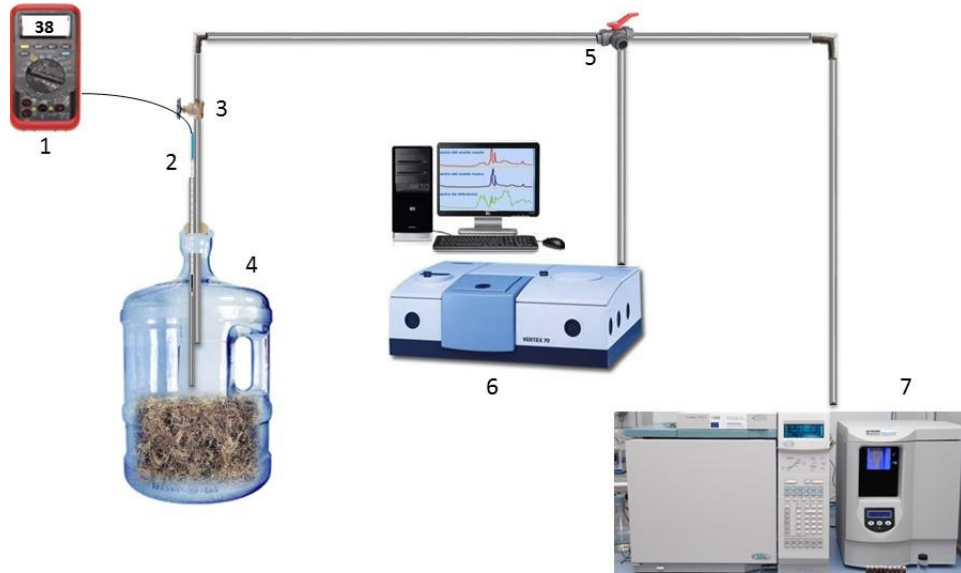


Figura 13. Sistema de análisis del biodigestor anaeróbico solar. 1: Multímetro; 2:Termopar; 3:Válvula de salida; 4: Biodigestor; 5: Válvula entrada de 3 vías; 6: Espectómetro infrarrojo; 7: Cromatógrafo de gases.

Los bioreactores construidos en esta investigación se enlistan en la Tabla 6:

Tabla 6. Composición de los bioreactores de estudio

Bioreactor	Bagazo de agave	Agua	Estiércol	Pretratamiento del agave
1	2 kg	2.5 litro	0	Sin pretratamiento
2	0	2.5 litro	2 kg	Sin pretratamiento
3	1 kg	2.5 litro	1 kg	Sin pretratamiento
4	1 kg	2.5 litro	1 kg	Acido
5	1 kg	2.5 litro	1 kg	Básico
6	1 kg	2.5 litro	1 kg	Térmico

En esta tabla se puede observar que los bioreactores 4, 5 y 6 están construidos con el bagazo del agave pretratado por diferentes métodos los cuales se describen en el inciso 2.3.

2.6 Determinación de sólidos totales y sólidos volátiles

El principio de este método se basa en la medición cuantitativa de los sólidos disueltos así como la cantidad de materia orgánica contenida en los digestores de estudio, mediante la evaporación y calcinación de las muestras, a temperaturas específicas, en donde los residuos son pesados y sirven de base para el cálculo del contenido de estos.

Los aparatos que se utilizaron para realizar las pruebas de sólidos volátiles y sólidos totales se enlistan a continuación:

- Balanza analítica, con sensibilidad de 0.0001.
- Cápsulas de porcelana, de 200 cm³ de capacidad.
- Mufla eléctrica capaz de mantener una temperatura de (550°C ± 25°C).
- Estufa con control de temperatura capaz de mantener de (103°C a 105°C).
- Desecador con deshidratante adecuado (zeolita)
- Equipo usual de laboratorio.

Procedimiento

Para sólidos totales y sólidos volátiles, se sigue el procedimiento indicado por la **Norma Oficial Mexicana NOM-AA-34-1976**:

1. En función de la cantidad de sólidos probables, tomar una cantidad de muestra que contenga como mínimo 25 mg de sólidos totales generalmente 100 cm³ de muestra es un volumen adecuado.
2. Transferir la muestra a la cápsula que previamente ha sido puesta a masa constante a (550°C) (G). Secar la muestra en la estufa a (103-105° C) hasta peso constante
3. Enfriar en desecador hasta temperatura ambiente y determinar su masa (G1).
4. El contenido de sólidos totales, se calcula por medio de la ecuación 5.

$$ST = \left[\frac{G1 - G}{V} \right] 1000, \quad \text{ecuación 5}$$

En donde:

ST = Sólidos totales, en mg/L

G1 = Masa de la cápsula con el residuo, después de la evaporación, en mg.

G = Masa de la cápsula vacía, en mg.

V = Volumen de muestra, en ml.

Para conocer el contenido de sólidos volátiles, se procede de la manera siguiente:

1. La cápsula conteniendo el residuo se introduce a la mufla a (550°C) durante 15 a 20 minutos. Sacar la cápsula, enfriar en desecador y determinar su masa (G2).

2. El contenido de sólidos volátiles, se determina por la ecuación 6:

$$STV = \left[\frac{G1 - G2}{V} \right] 1000, \quad \text{ecuación 6}$$

En donde:

STV = Sólidos totales volátiles, en mg/L

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

V = Volumen de muestra, en ml.

2.7 Análisis del biogás por cromatografía de gases

En esta investigación se utilizó el cromatógrafo de gases marca Shimadzu modelo GC 14B (Figura 14), el cual cuenta con una columna empacada Porapak 80/100 y un detector de termoconductividad (TCD), para la determinación del porcentaje de compuestos como CH₄, CO₂ y H₂O, producidos durante las diferentes etapas de la digestión del bagazo de agave y estiércol vacuno.



Figura 14. Cromatógrafo de gases

2.8 Análisis del biogás por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

En este trabajo se utilizó un espectrofotómetro FT-IR Bruker modelo Vertex 70 (Figura 15), que cuenta con una celda para el análisis del biogás producido, con un paso óptico de 0.1 m y un sistema para la captura de datos, acoplado a un software QASoft Infrared Analysis GRAMS, para la determinación de la composición del biogás durante la digestión. Este sistema permite la detección de 280 compuestos gaseosos.



Figura 15. Espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier

2.9 Preparación del fotocatalizador 10%Co/TiO₂.

El soporte comercial utilizado en esta investigación fue el dióxido de titanio (TiO₂), proporcionado por Sigma-Aldrich y la sal empleada fue el nitrato de cobalto Co(NO₃)₂.

La síntesis del fotocatalizador se realizó de la siguiente manera (Figura 16):

1. En una balanza marca Shimadzu AX200, se pesaron 100 g de TiO₂ y 49.38 g de Co(NO₃)₂ para obtener un sistema 10%Co/TiO₂.
2. Se adicionaron 100 ml de H₂O al TiO₂ y 60 ml al Co(NO₃)₂; disolviéndose cada uno perfectamente.
3. Se sometió a agitación la solución de TiO₂, para después añadir la sal de Co(NO₃)₂.

4. La mezcla se sometió a evaporación durante 4 horas a 80 °C en una parrilla eléctrica y posteriormente a 250 °C durante 5 horas más.
5. Finalmente el fotocatalizador se calcinó en flujo de aire durante 6 horas a una temperatura inicial de 200° C, aumentando 10 °C cada minuto, hasta alcanzar la temperatura de 1000° C en una mufla Thermo Scientific Thermolyne.

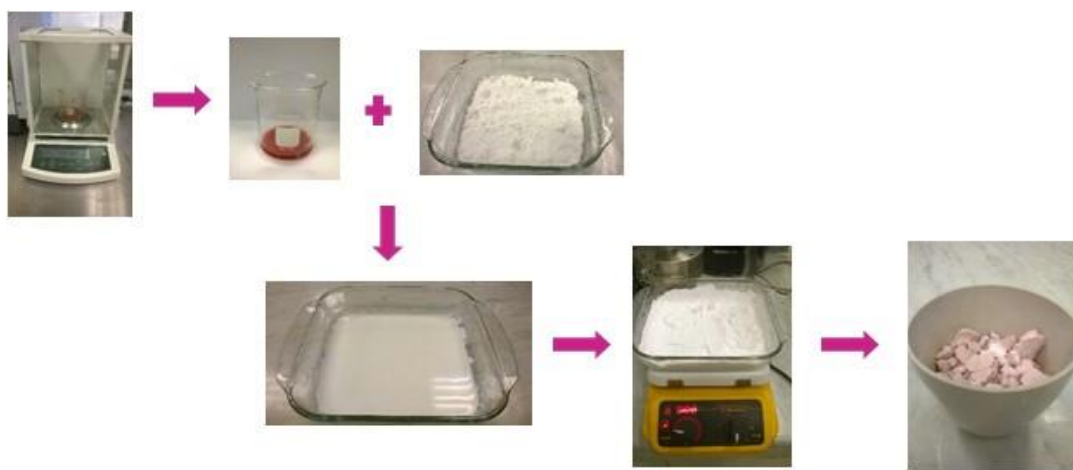


Figura 16. Sintetización del fotocatalizador 10%Co/TiO₂

Los cálculos empleados para la preparación del fotocatalizador 10%Co/TiO₂ se muestran en la siguiente secuencia:

Se pesaron 100 g de TiO₂ y se calculó la cantidad necesaria para obtener el 10% de Co en peso:

$$\begin{array}{rcl}
 100\text{g TiO}_2 & \text{-----} & 100\% \\
 X & \text{-----} & 10\% \\
 X = 10 \text{ g Co} & &
 \end{array}$$

Finalmente se calculó el peso requerido de la sal para obtener los 10 g de Co:

$$\begin{array}{rcl}
 290.9 \text{ Co(NO}_3)_2 & \text{-----} & 58.9 \text{ g Co} \\
 X & \text{-----} & 10\text{g Co} \\
 X = 49.38 \text{ g Co(NO}_3)_2 & &
 \end{array}$$

2.10 Construcción del fotoreactor para la purificación del biogás

Para el análisis de la purificación del biogás se construyó un sistema original que permitiera la interacción del biogás producido con el fotocatalizador 10%Co/TiO₂, para la eliminación de compuestos de azufre, que pudieran ser dañinos para el medio ambiente, durante la combustión del biogás.

Este sistema cuenta con una válvula para la entrada del biogás y otra válvula para la salida de este, un foco incandescente de 25 watts y un matraz Erlenmeyer de 2 litros, mostrado en la Figura 17. El proceso mediante el cual se llevó a cabo la purificación del biogás fue la fotocatalísis. Para la determinación de la actividad fotocatalítica del catalizador, se midió la composición inicial del biogás (antes del contacto con el fotocatalizador). Después de 8 horas en contacto con el fotocatalizador en presencia de un flujo luminoso, se midió la composición final del biogás.

La actividad del catalizador fue relacionada con la diferencia de concentraciones de compuestos azufrados iniciales y finales.



Figura 17. Fotoreactor utilizado para el análisis de la purificación del biogás.

Las etapas de la fotocatalisis son descritas a continuación:

2.10.1 Etapas de la fotocatalisis durante la purificación del biogás

El análisis cuantitativo y cualitativo de los diferentes compuestos fue determinado por un software especializado (QAssoft), adaptado al sistema de detección FT-IR. El método, siendo de alta precisión, necesitó del desarrollo de un proceso nuevo, el cual se describe en la siguiente figura (Figura 18).

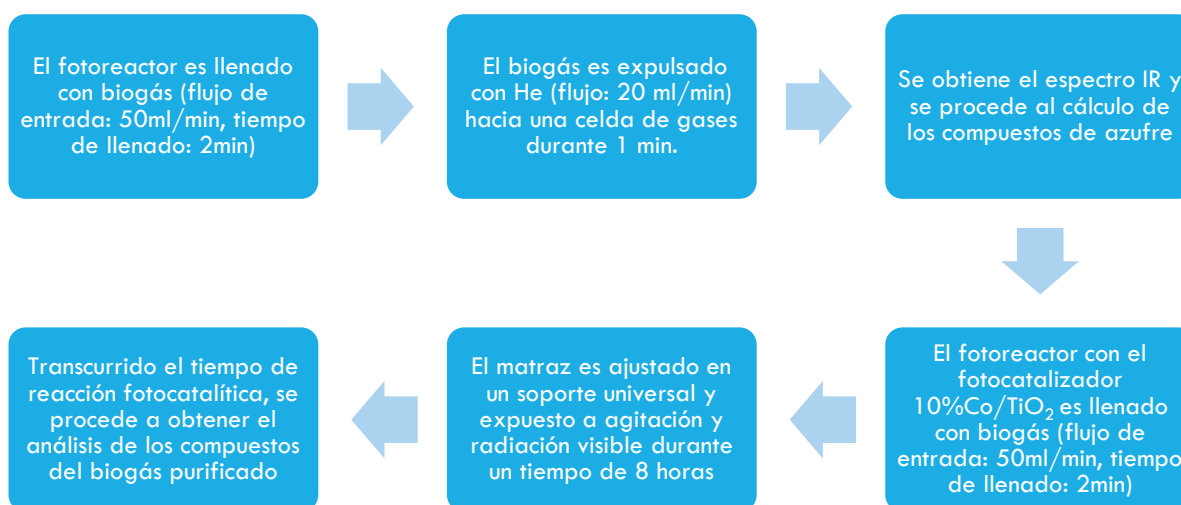


Figura 18. Diagrama de flujo del proceso de la fotocatalisis para la purificación del biogás.

2.11 Análisis del fotocatalizador por Difracción de Rayos X (DRX)

El fotocatalizador preparado se analizó por difracción de rayos X utilizando un equipo de Difracción de Rayos X (DRX) D8-Discover marca Bruker con detector Lynx Eye (ojo de lince), las muestras se analizaron desde 20° hasta 80° (valores 2θ), obteniendo los patrones de difracción del fotocatalizador. Para su análisis, la muestra se molió obteniendo un polvo fino homogéneo, posteriormente, se forma una pastilla la cual es colocada en un porta muestras del equipo (Figura 19).

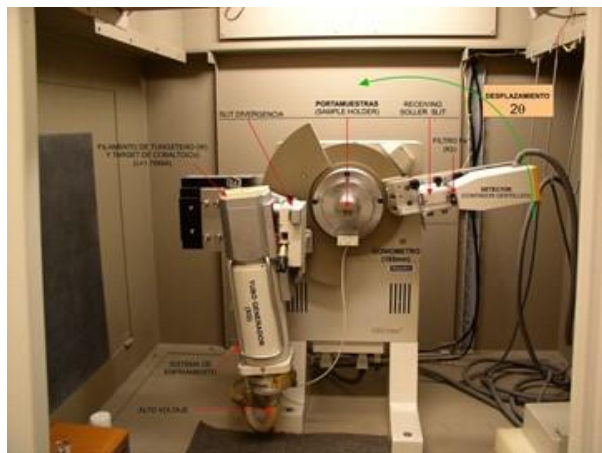


Figura 19. Equipo de difracción de rayos-X.

2.12 Análisis del fotocatalizador por Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-VIS)

El fotocatalizador 10%Co/TiO₂ fue caracterizado por sus propiedades de semiconducción, midiendo la absorbancia de la muestra en función de la longitud de onda en el intervalo UV-Vis de la radiación electromagnética. Para ello se usó un espectrómetro UV-Vis 5000, el cual determina las bandas de absorción de polvos (Figura 20).

La muestra se pulveriza hasta obtener un polvo fino, se deposita sobre BaSO₄ para formar una pastilla y posteriormente es colocado en el porta muestras del equipo para su análisis.

El espectro obtenido nos proporciona la información de los estados electrónicos de los componentes del fotocatalizador, indicando su actividad fotocatalítica.

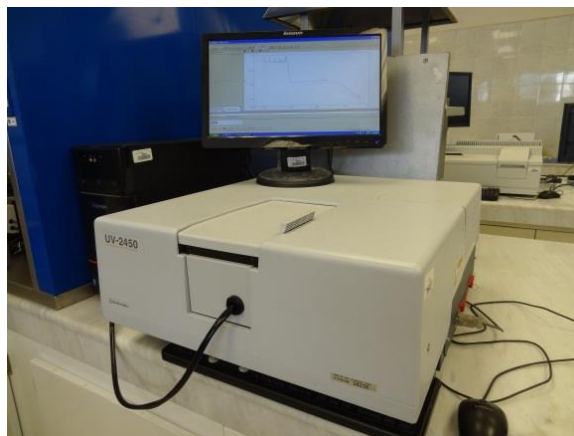


Figura 20. Espectrómetro de UV-Vis.

2.13 Análisis potenciométricos de acidez y basicidad

Para la determinación de los sitios ácidos y básicos en el fotocatalizador 10%Co/TiO₂, se utilizó el método potenciométrico desarrollado por G. Corro et al [109].

- Para el análisis de sitios básicos la metodología se lleva a cabo de la siguiente manera:

1. Pesar 1 gramo del catalizador.
2. Medir 10 ml de una solución de 0.001 M de HCl.
3. Calibrar el potenciómetro y tomar como medida inicial el valor de pH de la solución antes de agregar el catalizador.
4. Medir el pH final después de 2 horas.

La medida de los sitios básicos se realizó de la siguiente manera:

Se obtienen los valores de la concentración de los sitios básicos [OH⁻] de los valores de pH inicial y final del proceso de acuerdo a las ecuaciones (7-10). Estos valores se deben convertir por medio de la constante de Avogadro (6.023x10²³) en moles/litros.

$$pH + pOH = 14, \quad \text{ecuación (7)}$$

$$pOH = 14 - pH, \quad \text{ecuación (8)}$$

$$pOH = -\log[OH^-], \quad \text{ecuación (9)}$$

$$[OH^-] = -\text{antilog } [pOH], \quad \text{ecuación (10)}$$

- Para el análisis de sitios ácidos la metodología fue la siguiente:

1. Pesar 1 gramo del catalizador.
2. Medir 10 ml de una solución de 0.001 M de NaOH.
3. Calibrar el potenciómetro y tomar como medida inicial el valor de pH de la solución antes de agregar el catalizador.
4. Medir el pH final después de 2 horas.

La medida de los sitios ácidos se realizó de la siguiente manera:

Se obtienen los valores de la concentración de los sitios ácidos $[H^+]$ de los valores de pH inicial y final del proceso de acuerdo a las ecuaciones (11-12). Estos valores se deben convertir por medio de la constante de Avogadro (6.023×10^{23}) en moles/litros.

$$pH = -\log[H^+], \quad \text{ecuación (11)}$$

$$[H^+] = \text{antilog } [-pH], \quad \text{ecuación (12)}$$

CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Mecanismo teórico propuesto de la generación de metano a partir del bagazo de Agave Salmiana

Para explicar la generación del biogás a partir de esta biomasa, se propone a continuación el mecanismo de degradación de cada uno de los grupos de moléculas presentes. Para esta propuesta, se analizaron profundamente las reacciones de hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis reportadas en la bibliografía, y se aplicaron los procesos establecidos a la digestión del bagazo del agave salmiana [79]. Es importante decir que en la literatura científica y tecnológica investigada, no se encontró el desglose de ninguna de las etapas del proceso.

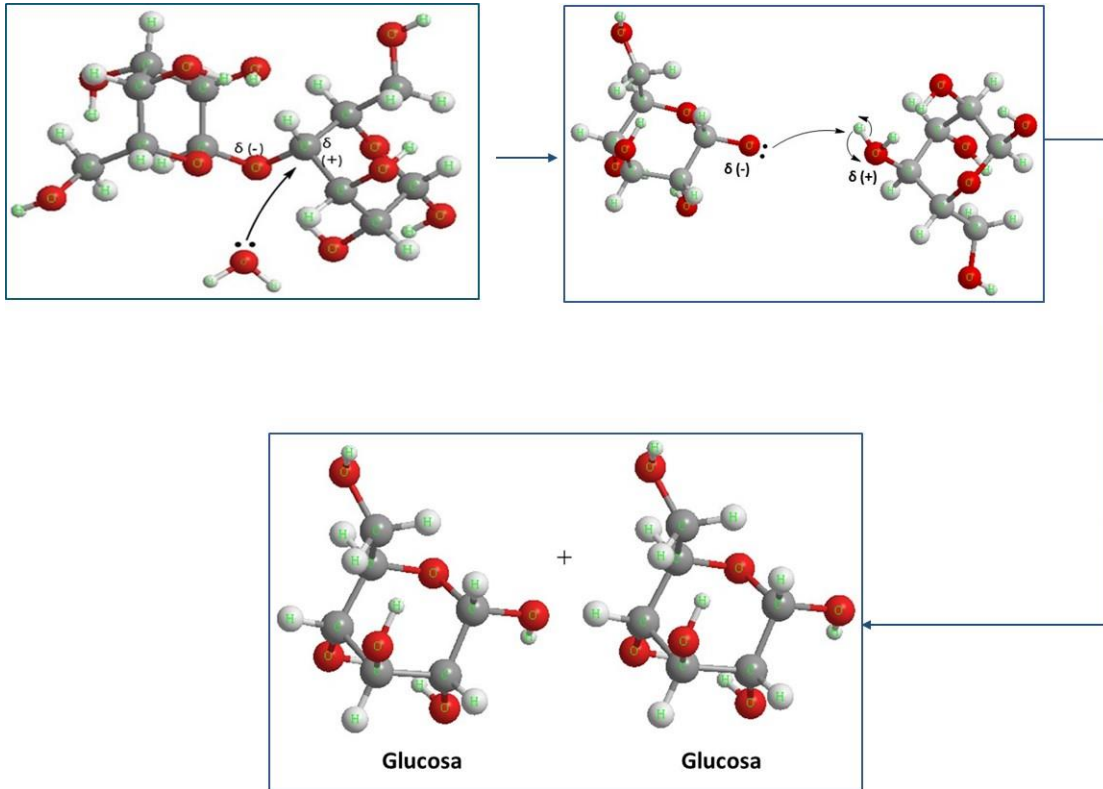
La determinación de la composición del bagazo del agave muestra la presencia de lípidos, carbohidratos y proteínas, además de los compuestos de la celulosa y la lignina [41].

1. Transformación de carbohidratos

a) Hidrólisis enzimática

La hidrólisis de carbohidratos se lleva a cabo mediante la ruptura del enlace glucosídico (unión de dos moléculas de glucosa) por medio de una molécula de agua, catalizada por hidrolasas (enzimas). La ruptura generará:

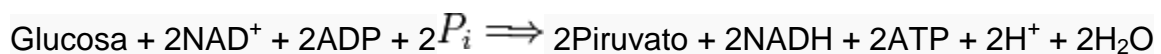
1. Una molécula (1) con un oxígeno O^- (con carga negativa) y otra molécula (2) con un oxígeno $O^{\delta+}$ que se encuentra parcialmente positivo.
2. De esta manera la molécula 2 tenderá al equilibrio, reteniendo el par electrónico del enlace O-H y liberando un protón (H^+).
3. Finalmente la molécula 1 atraerá al protón liberado, generándose 2 moléculas de glucosa.



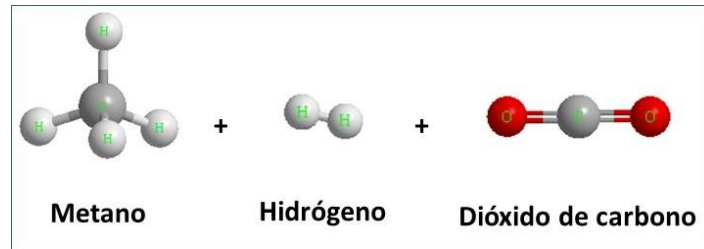
b) Fermentación anaerobia

En esta etapa las bacterias acidogénicas oxidarán a la glucosa en lactato, butirato, hidrógeno y acetato, mediante distintas rutas metabólicas que dependerán de las condiciones del medio. Posteriormente, estos ácidos grasos volátiles serán utilizados por bacterias acetogénicas para la producción de metano, dióxido de carbono e hidrógeno. Algunas de estas rutas metabólicas se describen a continuación:

1. Glucólisis: es la vía enzimática encargada de oxidar una molécula de glucosa para la obtención de energía (ATP). Consiste en 10 reacciones consecutivas que convierten a la glucosa en dos moléculas de piruvato. Obteniéndose como reacción global:



Si no hay suficiente cantidad de oxígeno disponible, el piruvato seguirá otras rutas metabólicas y dependiendo nuevamente de las condiciones del medio y el tipo de microorganismos presentes, determinará la ruta a seguir. Los productos principales de la oxidación del piruvato son metano, hidrógeno y dióxido de carbono.



2. Fermentación láctica: se divide en 2 tipos de fermentación dependiendo de la bacteria generadora de ácido láctico.

En el metabolismo homofermentativo, se produce predominantemente ácido láctico y las bacterias utilizan a las hexosas siguiendo la vía de Embert-Meyerhof. Esta fermentación puede además dar lugar a una mezcla de ácidos cuando existe una concentración de glucosa limitante, cuando se incrementa el pH, se aumenta la temperatura o se fermentan azúcares diferentes a la glucosa; en estos casos, la diferencia radica en el metabolismo del piruvato.

La fermentación heteroláctica sigue la vía de las pentosas y produce cantidades equimolares de otros productos de fermentación como ácido acético, etanol y dióxido de carbono.

3. Fermentación butírica: en este tipo de fermentación ocurrirá una conversión de la glucosa en ácido butírico por acción de bacterias de la especie *Clostridium butyricum*. Se produce a partir de la lactosa con formación de ácido butírico y gas.

En la Figura 21 se muestra un esquema de la fermentación de la glucosa y las distintas rutas metabólicas para la producción de metano, dióxido de carbono e hidrógeno.

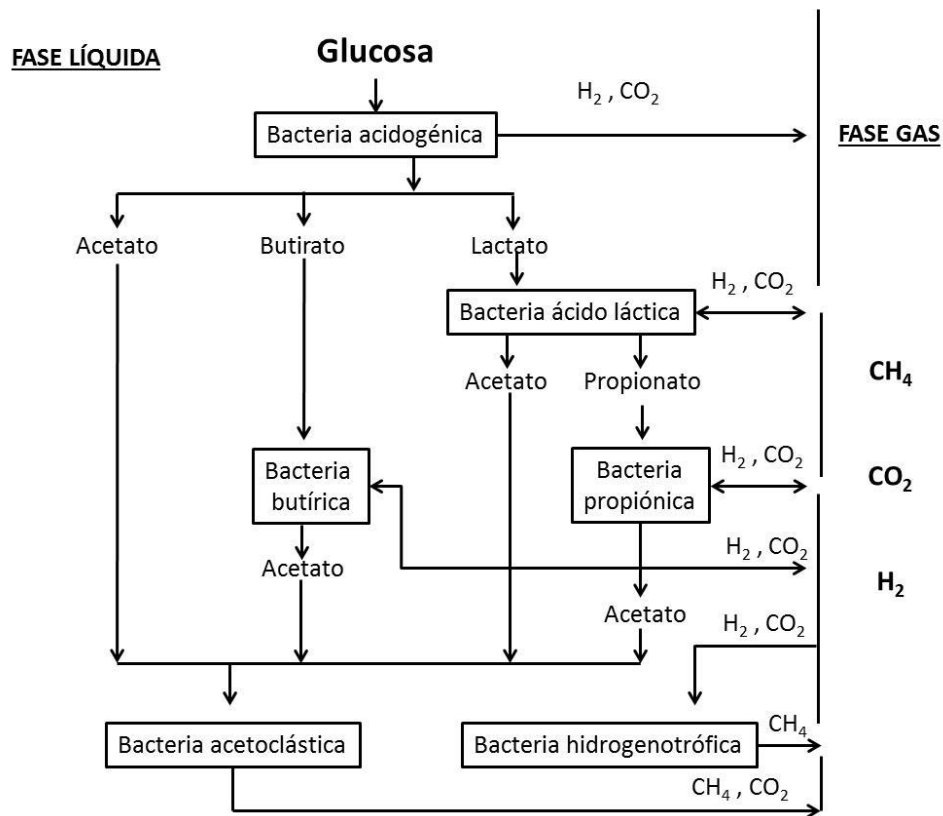


Figura 21. Producción de metano, hidrógeno y dióxido de carbono a partir de la glucosa.

Un intermediario importante en las etapas de la digestión anaerobia es el H_2 , generado principalmente a partir de la hidrólisis y fermentación de los carbohidratos. La producción de H_2 se le atribuye a las bacterias acidogénicas y acetogénicas, que se encuentran de manera natural en las excretas vacunas.

Como se muestra en la Figura 21, los polímeros orgánicos son hidrolizados (1) hasta monómeros gracias a la acción de bacterias fermentativas. Estas mismas bacterias fermentan (2) los monómeros dando como productos una mezcla de ácidos orgánicos de bajo peso molecular y alcoholes. Estos productos son oxidados hasta ácido acético, por la acción de bacterias acetogénicas que a la par producen H_2 , en un proceso denominado acidogénesis. Finalmente los metanógenos acetoclásticos transforman el acetato en metano y dióxido de carbono (4). Como se puede notar en la Figura 21, en este proceso se produce H_2 , en un paso crucial de la digestión anaerobia.

En la mayoría de los sistemas biológicos fermentativos, todo el H_2 producido puede ser atribuido a interacción de los H^+ presentes en el medio de reacción con los electrones derivados de una reacción: la descarboxilación oxidativa del piruvato mediante la piruvato-ferredoxina oxidoreductasa (Figura 22). Las hexosas pueden ser metabolizadas hasta piruvato mediante varias rutas, a menudo mediante la glucólisis o la ruta Entner-Doudoroff. Ambas producen dos moles de piruvato y dos moles de NADH, por cada mol de hexosa transformado.

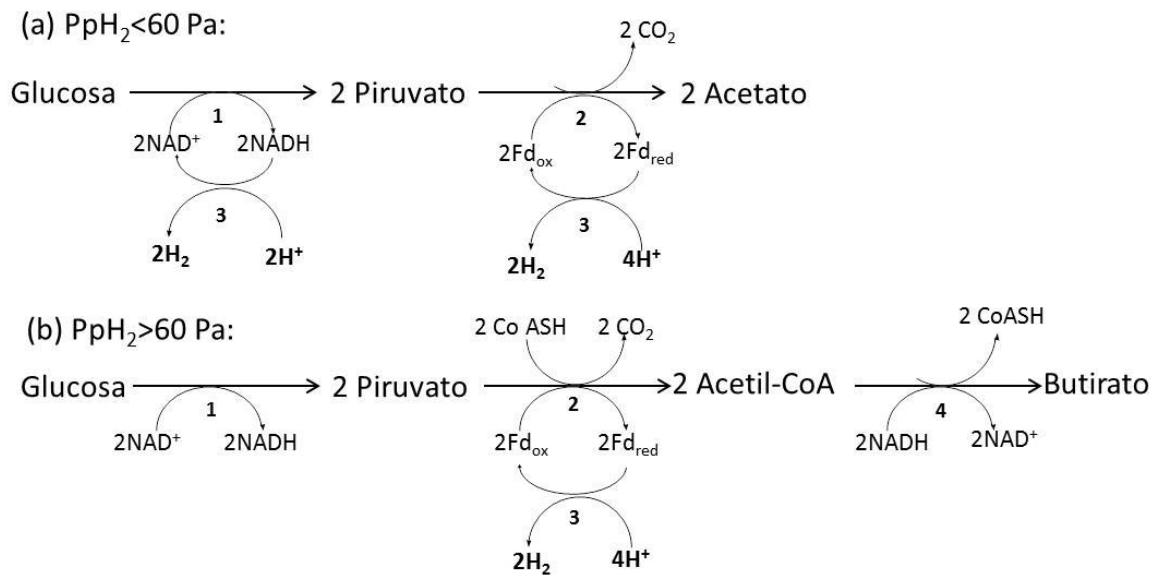


Figura 22. Producción de hidrógeno a partir de la glucosa.

Por lo tanto, el metabolismo de las hexosas por bacterias que poseen la piruvato-ferredoxina oxidoreductasa puede resultar en la formación de 2 moles de hidrógeno por mol de hexosa. Si la presión parcial de hidrógeno (P_{H_2}) es suficientemente baja ($< 60 \text{ Pa}$), el NADH producido también puede utilizarse para generar H_2 (en el mejor de los casos, 2 moles de H_2 adicionales por mol de hexosa). Pero probablemente la mayoría del NADH sea oxidado mediante otras rutas, tales como la fermentación butírica, la fermentación láctica o la producción de etanol, butanol o acetona [110].

En el caso de que el acetato sea el producto final de la fermentación, se obtiene un rendimiento teórico máximo de 4 moles de H_2 por mol de glucosa. Cuando se

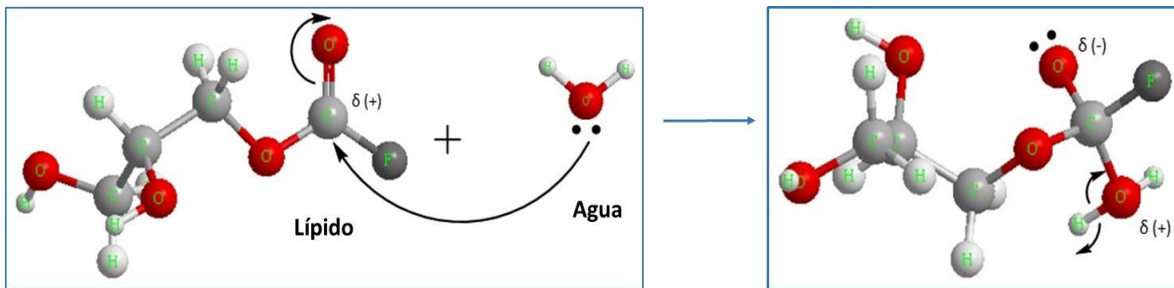
obtiene butirato como producto final, se encuentra un máximo teórico de 2 moles de H_2 por mol de glucosa [110].

2. Transformación de lípidos

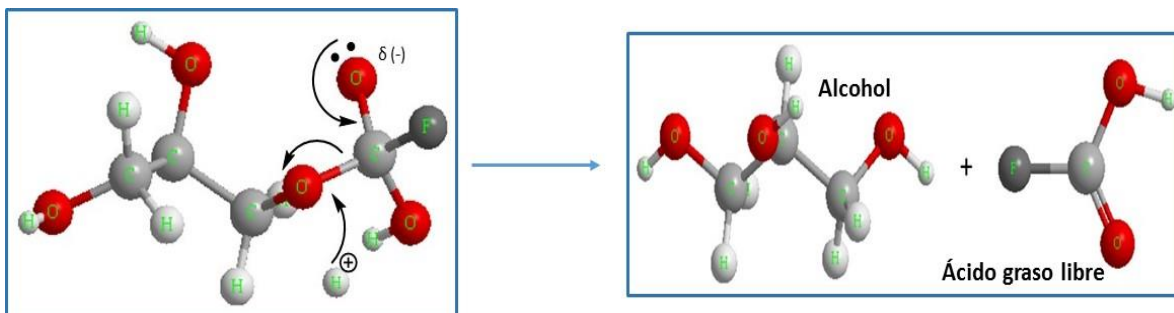
a) Hidrólisis

La hidrólisis de los lípidos comienza con el ataque nucleofílico de una molécula de agua al carbono alfa del lípido.

1. Generación de un átomo de oxígeno con carga parcial positiva.
2. Simultáneamente, la inestabilidad de este oxígeno produce la extracción del par electrónico del enlace covalente, expulsando un protón al medio.



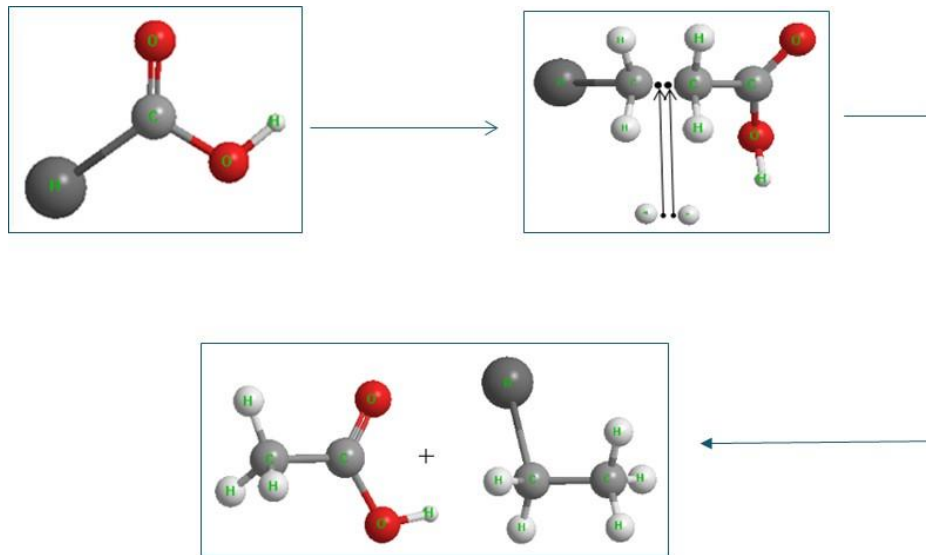
3. El par electrónico del oxígeno forma un doble enlace con el carbono, desplazando un ion metóxido y produciéndose una molécula de ácido graso libre.
4. Al mismo tiempo el protón generado ataca al metóxido lo que ocasiona la producción de un alcohol.



b) Acetogénesis

Durante esta etapa el ácido graso libre sufrirá una ruptura homolítica generada por la interacción de una molécula de H_2 , la cual a su vez se disocia, adicionándose a

los fragmentos de la molécula de ácido graso libre y formando dos nuevas moléculas: el ácido acético y un alcano.



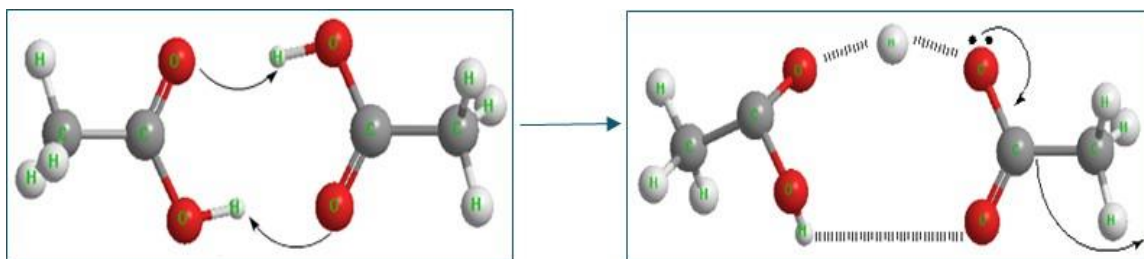
Ácido acético + Alcano

Es importante notar que el H_2 involucrado proviene del producido durante las reacciones de degradación de los carbohidratos.

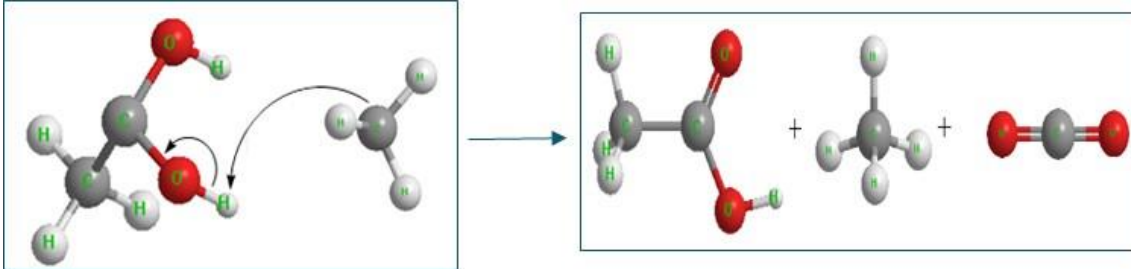
c) *Metanogénesis*

En esta etapa las moléculas de ácido acético producido durante la acetogénesis forman dímeros que se encuentran unidos por puentes de hidrógeno.

1. El oxígeno del grupo ácido de la molécula 1 que forma el dímero, extrae el protón del grupo ácido de la molécula 2.
2. En la molécula 2 que forma el dímero, el par electrónico libre del oxígeno forma un doble enlace con el carbono alfa desplazando al grupo CH_3^- y formando una molécula de dióxido de carbono (CO_2).



- Finalmente el grupo CH_3^- , extrae un protón de la molécula 1 del dímero, obteniéndose así una molécula de metano y la regeneración de la molécula 1 de ácido acético.

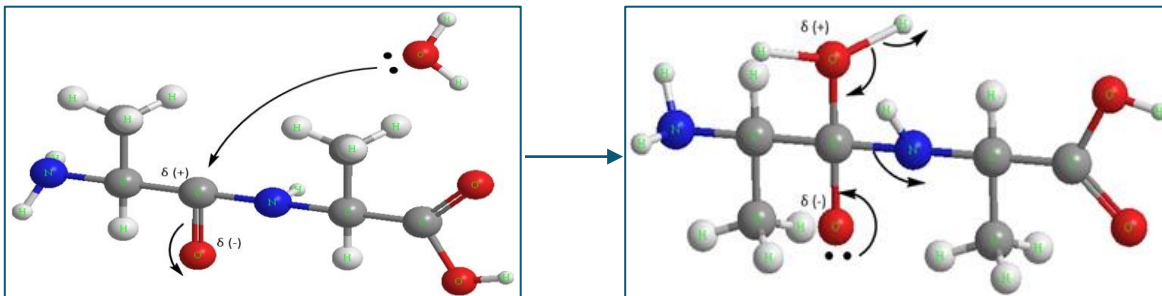


3. Transformación de proteínas

a) Hidrólisis

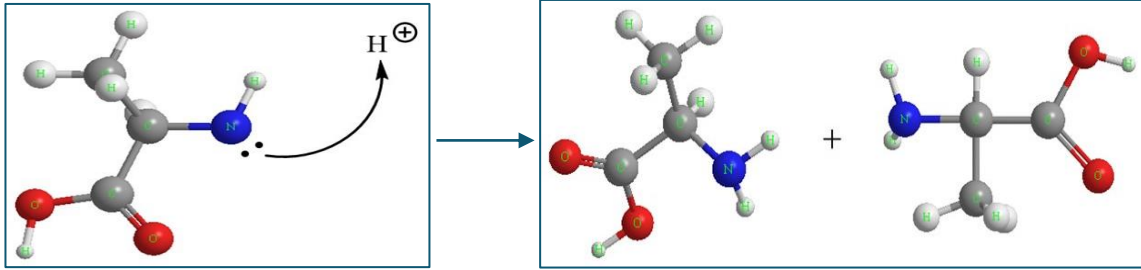
En esta etapa las enzimas proteolíticas (presentes naturalmente en la biomasa) acelerarán la interacción del agua con el carbono quiral (átomo de carbono que está unido a sustituyentes diferentes) de la proteína.

- Ataque de la molécula de agua al carbono quiral y expulsión del par electrónico del doble enlace con el oxígeno.
- El oxígeno con carga positiva extrae el par electrónico del enlace O-H, expulsando un protón al medio.
- El par electrónico del oxígeno forma un doble enlace en la molécula, rompiendo el enlace peptídico que forma con el grupo amino adyacente de la molécula 2.



Proteína + agua

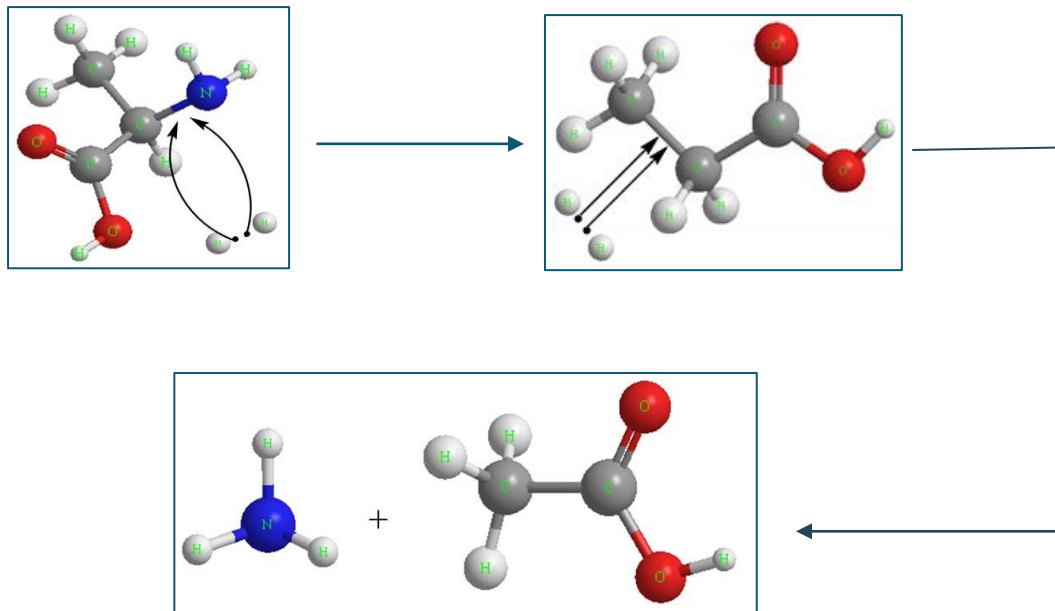
- A partir de la ruptura peptídica, se forma un aminoácido, y la molécula 2 atrae un protón del medio para generar otro aminoácido.



b) Acetogénesis

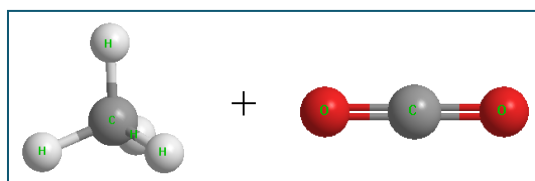
1. En esta etapa el aminoácido es fragmentado por medio de hidrogenólisis (H_2) para la formación de una molécula de amoniac y otra de ácido propiónico.

2. A continuación otra molécula de H_2 ataca al ácido propiónico (hidrogenólisis), generándose una molécula de ácido acético.



c) Metanogénesis

Por último, las bacterias metanogénicas actuarán de la misma manera en que lo hicieron con los lípidos, para finalmente generar metano y dióxido de carbono.



Metano y dióxido de carbono

3.2 Caracterización de la actividad de los biodigestores por medio de cromatografía de gases

Los biodigestores fueron caracterizados por su actividad en la producción de biogás. Esta caracterización fue llevada a cabo por las determinaciones de la producción de CH_4 en función del tiempo de digestión proporcionadas por el método de cromatografía de gases descrito en la Parte Experimental. Las temperaturas reportadas en las tablas corresponden a las temperaturas máximas registradas en el día de medición.

1. Biodigestor 1 (Excretas de ganado vacuno)

En la Tabla 7 se muestra la composición del Biodigestor 1 y los valores de pH inicial y final. Los valores de pH muestran que inicialmente la mezcla en el biodigestor presentó una acidez débil. Después de la digestión de las excretas, la mezcla llegó a un estado de neutralidad.

Tabla 7. Composición del Biodigestor 1 y variación del pH en el tiempo de digestión.

Excretas animales (kilogramos)	Agua (litros)	pH	
		Inicio	Final
2.0	1.2	6.1	7.2

En la Figura 23 y la Tabla 8 se han representado los resultados de los análisis cuantitativos de CH_4 , H_2O y CO_2 realizados durante la determinación de la composición de gases emitidos por el biodigestor en función del tiempo de digestión.

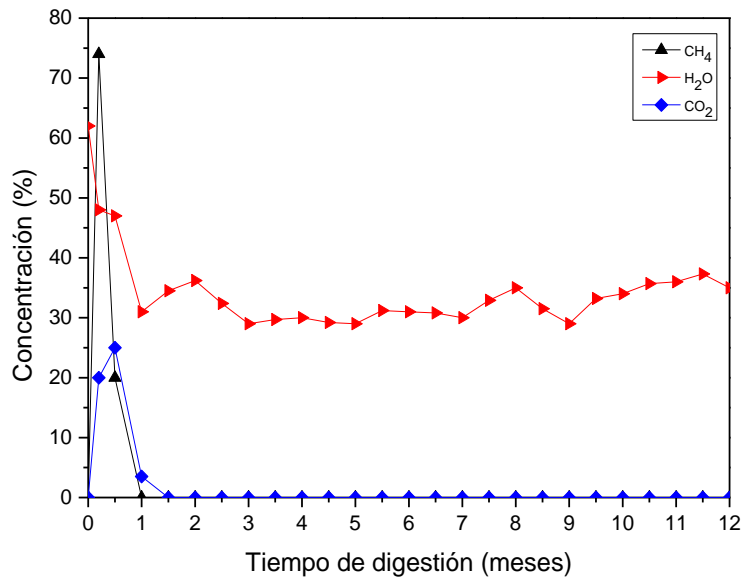


Figura 23. Variación de la concentración de CH₄, CO₂ y H₂O en el flujo de biogás producido por el Biodigestor 1, en función del tiempo de digestión (Masa total = 2k).

Tabla 8. Datos de la composición del biogás producido en función del tiempo de digestión en el Biodigestor 1.

Tiempo digestión (meses)	Concentración de CH ₄ (%)	Concentración de H ₂ O (%)	Concentración de CO ₂ (%)	Temperatura (°C)
0	0	62	0	18
0.2	74	48	20	27
0.5	20	47	25	29
1	0	31	3.5	31
2	0	37	0	29
3	0	27	0	30
4	0	30	0	29
5	0	29	0	32
6	0	31	0	31
7	0	30	0	29
8	0	35	0	30
9	0	29	0	29
10	0	34	0	34
11	0	36	0	30
12	0	35	0	31

Los datos reportados muestran lo siguiente:

- Durante los primeros días de digestión, la velocidad de producción de metano fue muy alta, produciéndose una fuerte cantidad de CH₄.

- Esta producción disminuyó rápidamente durante los primeros 15 días de digestión.
- No se registró ninguna cantidad de CH₄ después de los primeros 15 días de digestión.

Los resultados presentados indican que el estiércol tiene una fuerte capacidad de producción de biogás. Sin embargo, la producción termina rápidamente debido a una muy alta concentración de bacterias generadoras de biogás, las cuales crecen rápidamente, terminando con los relativamente pocos nutrientes que se encuentran en el estiércol y por consiguiente iniciando la fase logarítmica de muerte bacteriana.

2. Biodigestor 2 (Bagazo de agave)

En la Tabla 9 se presenta la composición del Biodigestor 2 y los valores de pH inicial y final. Los valores de pH indican que la mezcla en el biodigestor inicialmente se encontraba en un medio ácido. Después de la digestión del bagazo de agave, la mezcla permaneció con un pH ácido.

Tabla 9. Composición del Biodigestor 2 y variación de pH en el tiempo de digestión.

Bagazo de agave (kilogramos)	Agua (litros)	pH	
		Inicio	Final
2.0	1.5	4	4.7

En la Figura 24 y la Tabla 10 muestran las medidas de las concentraciones de CH₄, H₂O y CO₂ realizadas durante los análisis de la composición de gases emitidos por el biodigestor en función del tiempo de digestión.

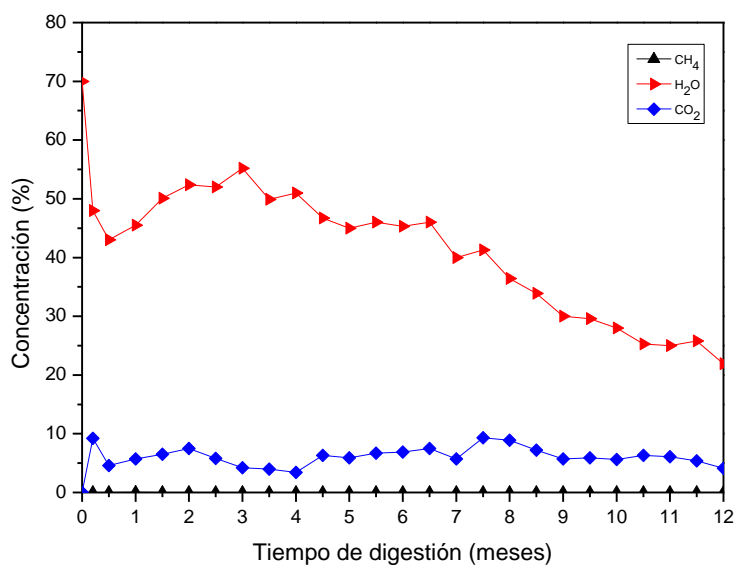


Figura 24. Variación de la concentración de CH₄, CO₂ y H₂O en el flujo de biogás producido por el Biodigestor 2, en función del tiempo de digestión (Masa total = 2k).

Tabla 10. Datos de la composición del biogás producido en función del tiempo de digestión en el Biodigestor 2.

Tiempo digestión (meses)	Concentración de CH ₄ (%)	Concentración de H ₂ O (%)	Concentración de CO ₂ (%)	Temperatura (°C)
0	0	70	0	18
0.2	0.01	48	9.2	27
0.5	0.02	39	4.6	29
1	0.04	52	5.7	31
2	0	55	7.5	29
3	0	57	4.2	30
4	0	48	3.4	29
5	0	45	5.9	32
6	0	51	6.9	31
7	0	39	5.7	29
8	0	35	10,3	30
9	0	30	5.7	29
10	0	28	5.6	34
11	0	25	6.1	30
12	0	20	5.4	31

Los datos reportados indican lo siguiente:

- La producción de CH₄ fue nula durante todo el tiempo de digestión.
- Solo se registraron cantidades considerables de H₂O durante los primeros 6 meses de digestión.

Esta ausencia de producción de biogás se explica por la alta acidez contenida en la mezcla, lo cual provocó la inhibición de la digestión anaeróbica, matando a las bacterias hidrolíticas, las cuales no pueden crecer en medios ácidos.

3. Biodigestor 3 (Bagazo de agave-Excretas de ganado vacuno)

La composición y los valores de pH del Biodigestor 3 se muestran en la Tabla 11. Los valores de pH inicial y final indican que la adición de excretas de ganado vacuno disminuyó el nivel ácido del bagazo de agave, neutralizando la mezcla durante la digestión, hasta el final de la producción de biogás.

Tabla 11. Contenido del Biodigestor 3 y variación del pH en el tiempo de digestión.

Bagazo de agave (kilogramos)	Agua (Litros)	Excretas animales (kilogramos)	pH	
			Inicio	Final
1.0	2.5	1.0	5.0	6.9

En la Figura 25, la Figura 26 y la Tabla 12 se han representado los resultados de las determinaciones de las concentraciones de CH₄, H₂O y CO₂ realizadas durante los análisis de la composición de gases emitidos por el biodigestor en función del tiempo de digestión. Los datos reportados muestran lo siguiente:

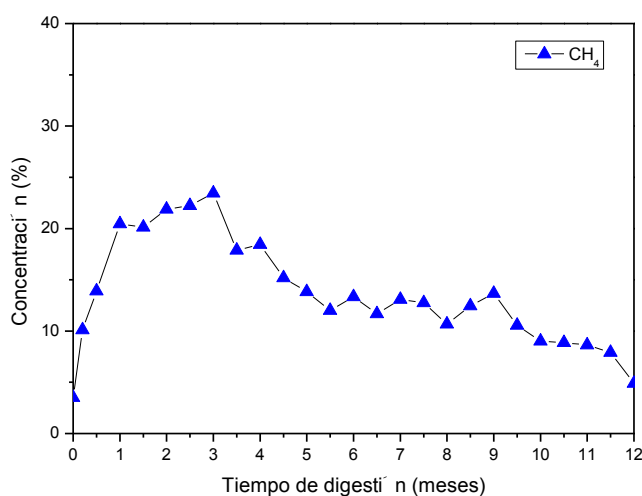


Figura 25. Variación de la concentración de CH₄ en el flujo de biogás producido por el Biodigestor 3, en función del tiempo de digestión. (Masa total = 2k).

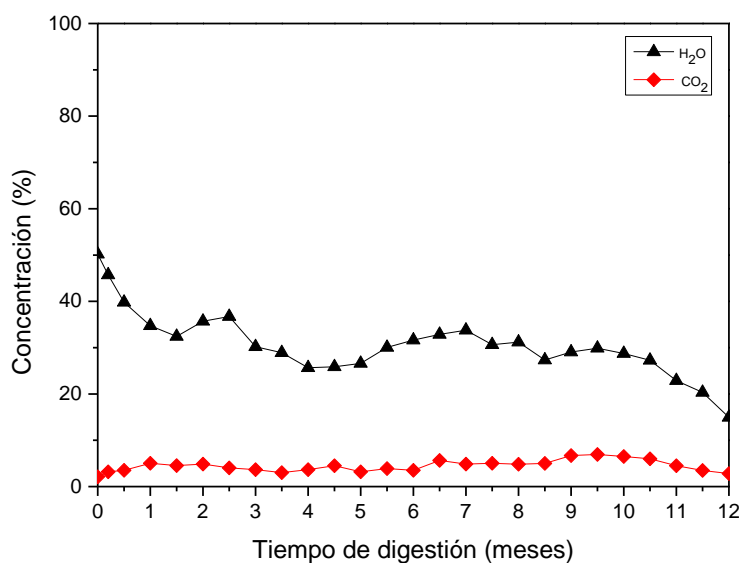


Figura 26. Variación de la concentración de CO₂ y H₂O en el flujo de biogás producido por el Biodigestor 3, en función del tiempo de digestión. (Masa total = 2k)

Tabla 12. Datos de la composición del biogás producido en función del tiempo de digestión en el Biodigestor 3.

Tiempo digestión (meses)	Concentración de CH ₄ (%)	Concentración de H ₂ O (%)	Concentración de CO ₂ (%)	Temperatura (°C)
0	3.5	62	0	18
0.2	10.1	48	20	27
0.5	13.9	47	7	29
1	21.78	31	8.5	31
2	19.27	37	7.3	29
3	17.03	27	4.0	30
4	14.16	30	3.4	29
5	10.97	29	5.9	32
6	11.22	31	7.7	31
7	11.43	30	5.8	29
8	10.85	35	12.4	30
9	10.5	29	5.7	29
10	10.34	34	5.6	34
11	9.99	36	4.6	30
12	4.93	35	5.4	31

- La velocidad de producción de metano de la digestión del agave aumenta notablemente con la adición de excretas de ganado vacuno.
- No se detectó la señal de producción de metano, correspondiente a la producción por las excretas vacunas en los primeros días de digestión.

- Sin embargo, se detectó una producción del 23% de CH₄, correspondiente a la mezcla de las dos biomásas (excretas vacunas y residuos de agave).
- Esta velocidad de producción de metano se mantuvo constante durante 4 meses más. Después de este tiempo de digestión, se detectó una producción de metano del 15% durante cinco meses más.

En este biodigestor, se registró una producción de CH₄ durante 12 meses de digestión, sin haber cambiado las condiciones de producción. En nuestro conocimiento, ningún tipo de biomasa ha generado biogás, en estas condiciones de producción de metano (reactor tipo batch), por más de 6 meses. Este resultado permite pensar que el residuo de agave puede ser una fuente generadora de biogás que se usaría con cualquier biodigestor, en condiciones variables de temperatura, sin parar la producción de metano durante por lo menos 12 meses, sin adicionar nutrientes y sin mantener el proceso en flujo constante de biomasa.

4. Biodigestor 4 (bagazo de agave con pretratamiento ácido+excretas de ganado vacuno)

En la Tabla 13 se presenta la composición del Biodigestor 4 y los valores de pH inicial y final. Los valores de pH indican que inicialmente la mezcla dentro del biodigestor se encontraba en un estado fuertemente ácido. La mezcla permaneció en estado ácido durante todo el tiempo de digestión. La evolución del metano generado es mostrada en la Figura 27.

Tabla 13. Contenido del Biodigestor 4 y variación del pH en el tiempo de digestión.

Bagazo de agave (kilogramos)	Agua (Litros)	Excretas animales (kilogramos)	pH	
			Inicio	Final
1.0	2.5	1.0	4.5	5.8

5. Biodigestor 5 (bagazo de agave con pretratamiento básico+excretas de ganado vacuno)

Los valores de pH inicial y final y la composición del Biodigestor 5 son presentados en la Tabla 14. El monitoreo de pH inicial indicó que la mezcla en el biodigestor

presentó una acidez moderada. Transcurrido el tiempo de digestión del bagazo pretratado, la mezcla llegó a un estado de neutralidad. La producción de metano a partir de este bagazo es mostrada en la Figura 27.

Tabla 14. Contenido del Biodigestor 5 y variación del pH en el tiempo de digestión.

Bagazo de agave (kilogramos)	Agua (Litros)	Excretas animales (kilogramos)	pH	
			Inicio	Final
1.0	2.5	1.0	5.0	6.5

6. Biodigestor 6 (bagazo de agave con pretratamiento térmico+excretas de ganado vacuno)

En la Tabla 15 se presenta la composición del Biodigestor 6 y los valores de pH inicial y final. El valor inicial de pH indica que la mezcla se encontraba en un estado ligeramente ácido. Después del tiempo de digestión del bagazo, la mezcla presentaba un pH neutro. La generación de metano es mostrada en la Figura 27.

Tabla 15. Contenido del Biodigestor 6 y variación del pH en el tiempo de digestión.

Bagazo de agave (kilogramos)	Agua (Litros)	Excretas animales (kilogramos)	pH	
			Inicio	Final
1.0	2.5	1.0	5.0	6.7

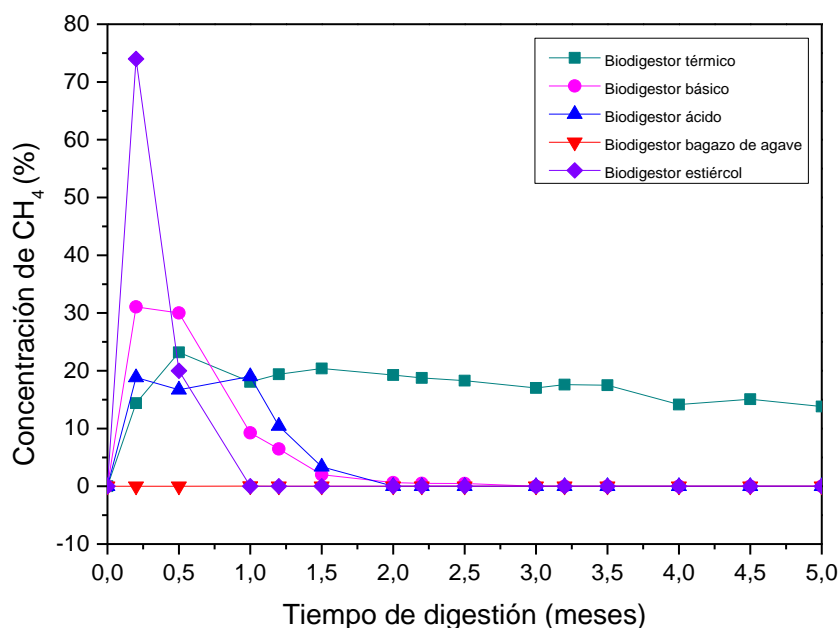


Figura 27. Variación de la concentración de CH₄ en el flujo de biogás producido por los distintos biodigestores en función del tiempo de digestión (Masa total en cada digestor = 2k).

En la Figura 27 se representan las concentraciones de CH₄ realizadas durante los análisis de la composición de gases emitidos por los distintos biodigestores en función del tiempo de digestión. Los datos reportados muestran lo siguiente:

- **Biodigestor ácido.** La mayor producción de CH₄ en el Biodigestor ácido se registró después de 30 días de digestión, con una producción del 19.03% en volumen, disminuyendo drásticamente después de 7 días de digestión. Este resultado puede explicarse, considerando las condiciones ácidas en las que se encontraba la mezcla, lo que ocasionó la inhibición de la etapa de la hidrólisis.
- **Biodigestor básico.** En las condiciones básicas de este digestor, se registró una producción de 31.05% de CH₄ durante las primeras 2 semanas de producción. Esta producción disminuyó en la tercera semana de digestión.
- **Biodigestor Térmico.** El Biodigestor térmico presentó una producción de CH₄ del 23.19% durante las primeras 2 semanas de digestión. Esta producción se mantuvo constante durante 5 meses más.

Estos resultados muestran que el estiércol de ganado vacuno tiene alta eficiencia para neutralizar la acidez de la biomasa y lograr las condiciones óptimas de producción de metano.

Para explicar el efecto de la presencia de las excretas vacunas en el aumento de pH de la mezcla bagazo de agave/excretas vacunas, se recurre al mecanismo propuesto de degradación proteínica por las enzimas proteolíticas (Inciso 3.2):

Durante la etapa de acetogénesis se obtiene como producto intermediario al amoníaco (NH₃). Este amoníaco sería el responsable de la disminución de la acidez del bagazo del agave reaccionando con los iones H⁺ del medio acuoso (Figura 28):

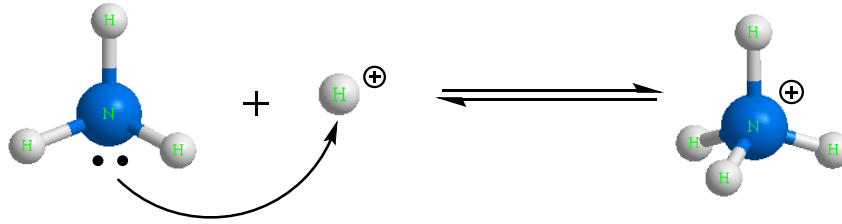


Figura 28. Formación de amonio a partir de amoniaco generado en la etapa de acetogénesis.

Las emisiones de amoniaco detectadas durante los primeros días de digestión fueron de **24.7 ppm**, mientras que esta cantidad después de 1 mes de digestion fue de **0 ppm**. Estos resultados comprueban la hipótesis del aporte de moléculas de amoniaco por parte de las excretas vacunas, que son las responsables de neutralizar el pH ácido del bagazo de agave utilizando los iones H^+ presentes en el medio acuoso.

El estiércol de ganado proporciona, además de nutrientes, las bacterias y enzimas que son necesarias para digerir la biomasa presente en el desecho del agave pretratado que se encuentra en los distintos biodigestores. Sin embargo solo el biodigestor conteniendo el agave pretratado térmicamente produjo cantidades considerables de CH_4 .

Este resultado se puede explicar, considerando que los residuos de agave pretratados con ácido y con base, fueron neutralizados (después del pretratamiento) con lavados sucesivos de agua, hasta obtener la neutralidad de la biomasa. Los lavados debieron reducir los nutrientes por solubilización. La reducción de nutrientes, no permitió el desarrollo de bacterias durante largos periodos de tiempo. En el caso de los residuos de agave pretratados térmicamente, la totalidad de la concentración de nutrientes inicial se mantuvo, debido a la ausencia de lavados y por consiguiente, el tiempo de digestión de las bacterias se mantuvo alto también.

7. Biodigestor 3 (bagazo de agave-excretas de ganado vacuno) después de la adición de azúcar.

Con el fin de investigar el efecto de la adición de nutrientes a un biodigestor activo en su fase final (cuando la producción de metano ha disminuido a la mitad de su producción máxima), el biodigestor 3 fue adicionado con 100 gramos de azúcar. La biodigestión se mantuvo en las mismas condiciones de temperatura. La producción de metano fue monitoreada en los siguientes meses de biodigestión. Los resultados del monitoreo se representan en la Figura 29 en la cual se observa un incremento exponencial de metano en los primeros días de esta nueva digestión. La alta producción de metano se mantuvo durante 3 meses adicionales, mostrando el efecto primordial que representan los carbohidratos en el proceso.

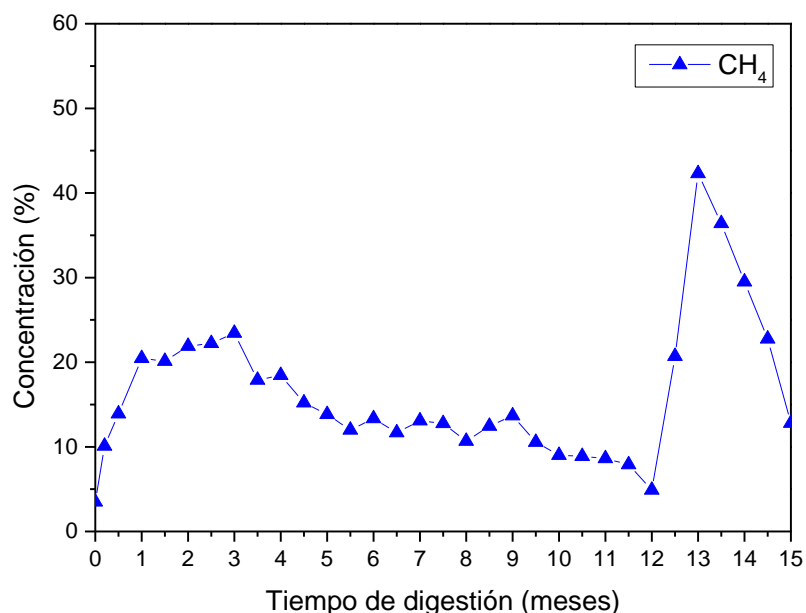


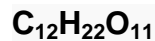
Figura 29. Variación de la concentración de CH_4 en el flujo de biogás producido por el Biodigestor 7, en función del tiempo de digestión (Masa total = 2k).

En la Figura 29 se han representado las concentraciones de CH_4 determinadas durante los análisis de la composición de gases emitidos por el Biodigestor 3 en función del tiempo de digestión (durante 12 meses en condiciones optimizadas y 3 meses más después de la adición de 100g de azúcar). Los datos reportados muestran lo siguiente:

- La adición de azúcar (carbohidratos) incrementó la producción de CH₄ hasta un 41.3%. La velocidad de producción de metano a partir de la adición de azúcar fue la más alta registrada en el tiempo de digestión de este biodigestor.
- Esta producción disminuyó durante los siguientes 3 meses de digestión hasta un 12.8%. Es importante señalar que la producción de metano podría mantenerse muy alta si se adicionara agave para asegurar los nutrientes de la bacteria en su máximo de desarrollo, después de la adición del azúcar.

El fuerte incremento en la producción de CH₄ puede explicarse en base a las siguientes consideraciones:

- El azúcar está compuesto de sacarosa cuya fórmula es:



- La sacarosa es uno de los productos de la hidrólisis de carbohidratos (ver mecanismo en la parte experimental). La hidrólisis es una reacción que requiere un fuerte aporte energético para generar sacarosa y fructosa.
- Al adicionar sacarosa al medio reaccionante, se evita el gasto de energía para la hidrólisis de los carbohidratos. La sacarosa presente reaccionará rápida y directamente en la etapa de metanogénesis, resultando en una fuerte producción de metano.
- Ahora bien, la producción de metano a partir de la sacarosa, genera una fuerte cantidad de calor, el cual probablemente es transferido a las moléculas de lípidos, proteínas y carbohidratos no digeridos, produciendo nuevos nutrientes para las bacterias de cada una de las etapas de la digestión y resultando en una producción notable de metano adicional por más tiempo de digestión.

8. Biodigestor 3 (bagazo de agave-excretas de ganado vacuno después de la adición de azúcar) y después de la adición de plátano de desecho.

Los resultados presentados en el inciso 3.2.5 muestran que la adición de azúcar a la biomasa genera fuertes cantidades de biogás adicional. Sin embargo, el costo de la adición de azúcar aumentaría el precio del biogás producido. Aunado a este inconveniente, el uso de azúcar en la producción de una energía alternativa, podría poner en riesgo la alimentación de las poblaciones. Por esta razón, se investigó el efecto de la adición de desechos de fruta, que contienen una proporción de sacarosa (no comestible), en la velocidad de producción del biogás.

Con el propósito de conocer la evolución de metano posterior a la producción de biogás en el Biodigestor 3 (después de la adición de azúcar), una segunda adición de 100 gramos de desechos de plátano se llevó a cabo. El Biodigestor 3 se mantuvo en las mismas condiciones de temperatura durante el tiempo de digestión. Los resultados del monitoreo de la producción de metano son presentados en la Figura 30, en la cual se percibe un nuevo aumento en la producción de metano con esta nueva adición de carbohidratos. Esta producción se mantuvo constante durante 2 meses más, a pesar de la pequeña cantidad de azúcar contenida en el plátano de desecho (2 % aproximadamente), demostrando el aporte de nutrientes y de energía para las bacterias generadoras de biogás.

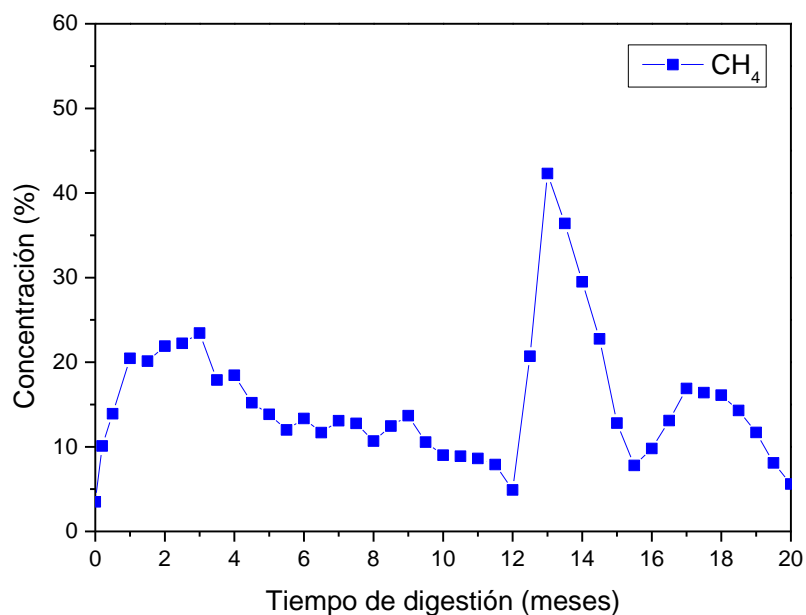


Figura 30. Variación de la concentración de CH₄, CO₂ y H₂O en el flujo de biogás producido por el Biodigestor 8, en función del tiempo de digestión. (Masa total = 2k)

En la Figura 30 se ha representado la evolución las concentraciones de CH₄ determinadas durante los análisis cromatográficos de la composición de gases emitidos por el Biodigestor 3 en función del tiempo de digestión. Los datos reportados muestran lo siguiente:

- La adición de residuos de plátano incrementó la generación de CH₄ de 10% a 17%.
- Esta producción se mantuvo constante durante 2 meses. Finalmente después de este tiempo, la producción de metano decayó hasta 5.6%.

Los resultados mostrados en la Figura 28 demuestran que al mezclar dos desechos agrícolas se obtiene un efecto de sinergia, el cual podría aplicarse en la producción de biogás industrial.

3.2.1 Medida de la temperatura media en función de la radiación solar.

Uno de los parámetros que es determinante para la producción del biogás es la temperatura de digestión. La temperatura en los biodigestores se alcanzó por la función de la radiación solar, la cual varía dependiendo de la estación del año y del día. La Figura 31 muestra la variación de las temperaturas medias medidas dentro de los biodigestores en función de la intensidad de la radiación solar determinadas durante 12 meses de digestión.

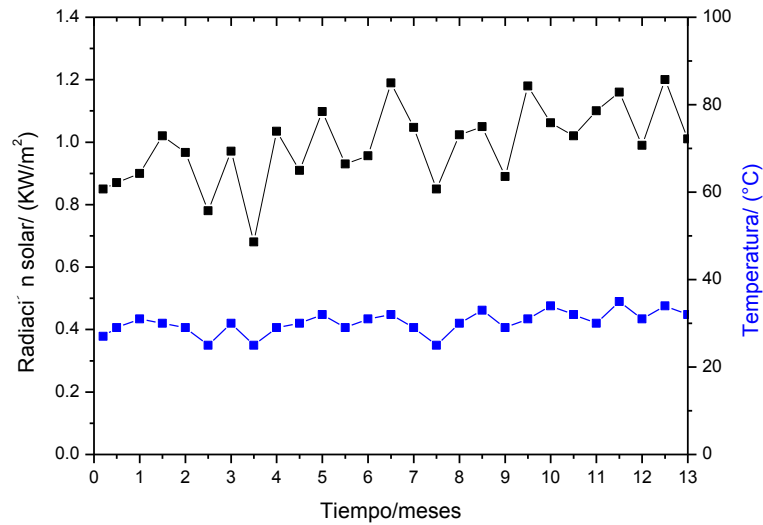


Figura 31. Temperaturas medias en función de la radiación solar

La Figura 31 muestra que de una manera general los procesos de digestión llevados a cabo en esta investigación se mantuvieron a una temperatura media entre 20-36.

3.3 Resultados de la determinación de la evolución de los compuestos sólidos totales y sólidos volátiles.

La Tabla 16 muestra los resultados obtenidos de la determinación de los sólidos volátiles y sólidos totales, contenidos dentro de la mezcla bagazo de agave/excretas vacunas en el Biodigestor 3, durante las distintas etapas de la codigestión. Esta determinación se efectuó según la Norma Mexicana **NOM-AA-34-1976**. Estos datos son muy importantes debido a que la variación de los sólidos totales y volátiles, nos relaciona la velocidad de producción del biogás.

Tabla 16. Compuestos Sólidos (volátiles y totales) de los sustratos usados para la producción del biogás.

Biodigestor 3	Sólidos Totales (mg/L)	Sólidos Volátiles (mg/L)
Inicio de la biodigestión	4.59x10 ⁶	2.90x10 ⁶
Después de 3 meses		

de digestión	6.78×10^5	2.60×10^5
Después de 6 meses de digestión	1.53×10^5	2.15×10^4

En esta Tabla se puede observar que la cantidad de sólidos totales y sólidos volátiles, decae gradualmente en función del tiempo de digestión. Esto es debido a la conversión de la materia orgánica en biogás, por medio de las bacterias metanógenas.

3.4 Caracterización del biogás por medio de la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

Después de realizar los análisis cuantitativos de CH₄, CO₂ y H₂O contenidos en el biogás por la técnica de cromatografía de gases, se procedió a realizar el estudio de la composición del biogás generado por medio de la espectroscopia FT-IR para determinar la presencia o ausencia de los diferentes gases. Para este efecto, se hizo uso del software QAssoft condicionado para la determinación cualitativa y cuantitativa de 280 compuestos gaseosos. El programa se encuentra adaptado al funcionamiento del espectrómetro FT-IR usado (Bruker, Vertex 70).

Como se ha mencionado, en el inciso anterior, el Biodigestor 3 produjo resultados óptimos en la producción y en el tiempo de producción de biogás en las condiciones descritas de temperatura y de composición de la mezcla de digestión. Por esta razón, la naturaleza de la composición del biogás generado por este biodigestor, fue analizada profundamente por medio de la espectroscopia FT-IR al inicio de la digestión, y después de 12 meses de digestión. Se analizó el biogás, después de este tiempo de digestión, debido a que la velocidad de producción de metano llegó a un valor mínimo.

1. Hidrocarburos conteniendo de 1 a 8 carbonos (C1-C8) detectados en el biogás

Los resultados del análisis cualitativo y cuantitativo del biogás de la presencia de hidrocarburos conteniendo de 1 a 8 carbonos (C1 a C8) se presentan en la Tabla 17, y en la Figura 32 y 33, donde se observan los principales hidrocarburos generados al inicio de la digestión y los hidrocarburos producidos después de 12 meses de digestión.

En esta tabla se observa que además de metano, el biogás producido en el biodigestor 3 contiene altas concentraciones de butano, 2-metil-1 Buteno, 3-metil-1-Buteno y otros gases de alta capacidad de combustión.

Este resultado permite demostrar, que el residuo del agave, puede generar durante su biodigestión altas cantidades de gases combustibles (productos de valor agregado).

Tabla 17. Hidrocarburos de (C1–C8) contenidos en la producción del biogás (Biodigestor 3)

Hidrocarburos, C ₁ - C ₈	Contenido (ppmV)	
	Inicio	Final
Butano	2595.06	493.27
Ciclopropano	817.25	350.27
Isobutano	867.68	163.24
Metano	8688.66	1826.88
Ciclopenteno	1102.42	873.77
2-Metil-1- Buteno	5190.69	764.65
3-Metil-1-Buteno	2797.43	434.11
n-hexano	611.01	142.3
1-hexeno	2454.72	355.19
3-metilpentano	1236.13	223.89
2-metil-1-penteno	1188.09	157.12
2-metil-2-penteno	1795.49	253.53
Benceno	359.97	240.50
Isopropil benceno	2830.63	2247.85
n-propil benceno	3229.80	2624.00

Después de 12 meses de digestión, la producción de todos los hidrocarburos (C₁-C₈) disminuye de una manera lógica.

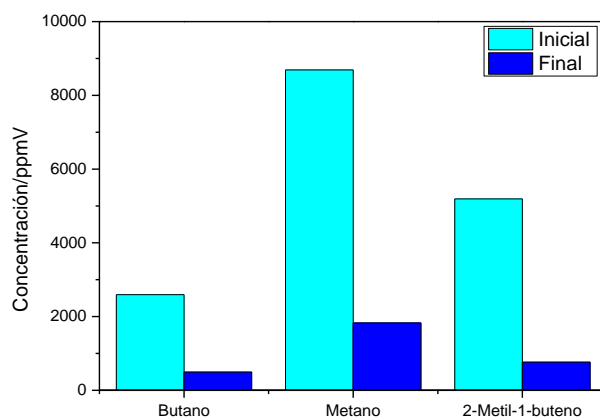


Figura 32. Evolución de los hidrocarburos de C1-C8 del biodigestor 3

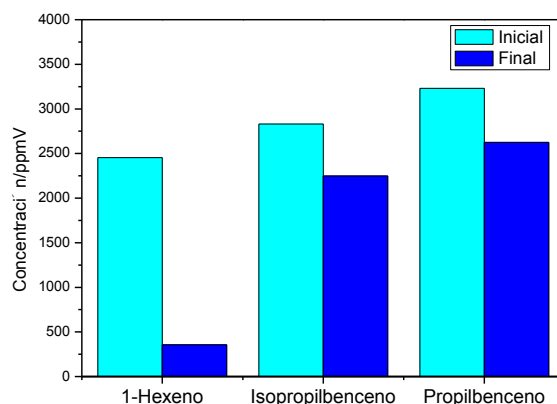


Figura 33. Evolución de los hidrocarburos de C1-C8 del biodigestor 3

Los siguientes párrafos, describen la evolución de los diferentes grupos de moléculas generadas durante la biodigestión del residuo del agave, medidas al inicio y al final del proceso (después de 12 meses).

2. Hidruros, óxidos y peróxidos detectados en el biogás

En la Tabla 18 y la Figura 34 se muestran los hidruros, los óxidos y peróxidos contenidos en el Biodigestor 3 producidos al inicio de la digestión y al finalizar su producción.

En esta tabla se observan altas concentraciones de H₂O y de CO₂, los cuales son los productos mayoritarios de la digestión anaeróbica. Se observa un incremento

en la producción de agua al finalizar el tiempo de vida del digestor lo cual es normal, debido a la disminución relativa de los otros gases de digestión.

La concentración final de los demás compuestos disminuyó durante la degradación microbiana, como era de esperarse.

Tabla 18. Hidruros, óxidos, y peróxidos contenidos en la producción del biogás (Biodigestor 3)

Hidruros, Óxidos, y Peróxidos	Concentración ppmV	
	Inicio	Final
Hidrazina	364	0
Arsina	63.53	14.56
Agua	7781.93	8535.8
Dióxido de carbono	11,115.29	9075.24
Dióxido de cloro	615.36	505.43
Óxido de etileno	1935.33	466.63

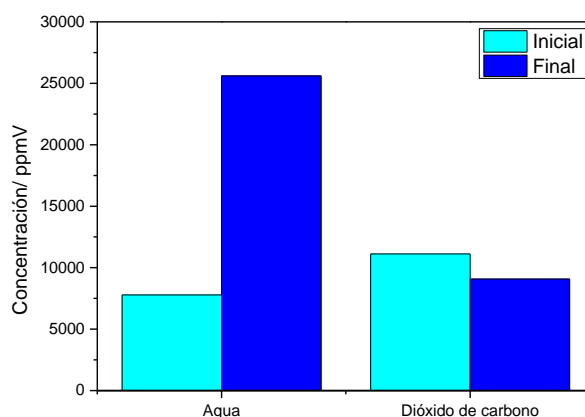


Figura 34. Evolución de los compuestos de agua y dióxido de carbono del biodigestor 3

3. Alcoholes y ésteres detectados en el biogás

En la Tabla 19 y la Figura 35 se muestran los alcoholes y los ésteres contenidos en el Biodigestor 3 producidos al inicio de la digestión y al finalizar su producción.

Los alcoholes primarios se forman a partir de la degradación de carbohidratos y lípidos, y los ésteres a partir de los ácidos grasos libres presentes en la mezcla

bagazo-de-agave/estiércol-vacuno. En esta tabla se observa una gran producción de alcohol diacetona, butil acetato y acetato de metilo.

Tabla 19. Alcoholes y ésteres contenidos en la producción del biogás (Biodigestor 3)

Alcoholes y ésteres	Concentración ppmV	
	Inicio	Final
Alcohol bencílico	516.44	20.78
Alcohol diacetona	6406.99	469.41
1-nonanol	577.64	408.28
Propanol	600.66	446.80
Butil acetato	1798.01	251.91
Acetato de metilo	1519.42	160.41

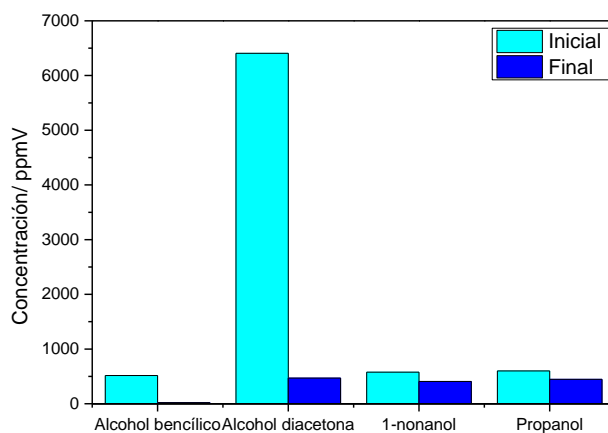


Figura 35. Evolución de los compuestos de alcohol producidos en el biodigestor 3.

4. Compuestos Nitrogenados detectados en el biogás

La procedencia de los compuestos nitrogenados se debe a la presencia de aminoácidos en las excretas del ganado vacuno. Esto es debido a que estos animales reciben alimentación artificial adicional con alto contenido en proteínas.

En la Tabla 20 y la Figura 36 se muestran los compuestos nitrogenados contenidos en el Biodigestor 3 producidos al inicio de la digestión y al finalizar su producción.

Tabla 20. Compuestos nitrogenados contenidos en la producción del biogás (Biodigestor 3)

Compuestos nitrogenados	Concentración ppmV	
	Inicio	Final
Ácido isocianico	1903.65	1524.89
Dióxido de nitrógeno	62.94	43.90
Ácido nitroso	724.53	100.49
Acrilonitrilo	126.51	22.92
Metilamina	2654.35	2745.03
Metilhidrazina	1764.49	2056.78
Isocianato de metilo	1395.07	1163.74

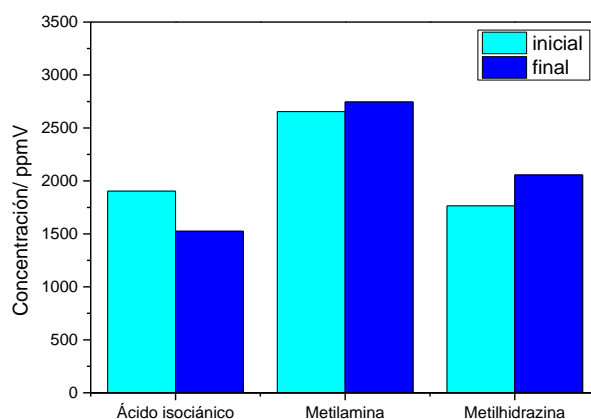


Figura 36. Evolución de los compuestos nitrogenados producidos en el biodigestor 3.

5. Compuestos de azufre detectados en el biogás

En la Tabla 21 y la Figura 37 se muestran los compuestos de azufre contenidos en el Biodigestor 3 producidos al inicio de la digestión y al finalizar su producción.

Como se observa en la tabla se produjeron grandes cantidades de estos compuestos, esto se debe, entre otras causas, a los fertilizantes utilizados en las áreas de cultivo de maguey. Estos fertilizantes contienen compuestos como amoníaco, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, entre otros, que son transferidos al biogás al momento de la co-digestión. Por otro lado, el estiércol-vacuno también contiene compuestos de azufre, fósforo y potasio, que se encuentran en la tierra y en el alimento del ganado (paja, residuos agrícolas y suplementos alimentarios).

Tabla 21. Compuestos de azufre contenidos en la producción del biogás (Biodigestor 3)

Compuestos de azufre	Concentración ppmV	
	Inicio	Final
Etil mercaptano	9212.91	1907.08
Ácido sulfhídrico	51309.1	12743.57
Dióxido de azufre	10.72	6.72
Metil mercaptano	6473.50	472.13

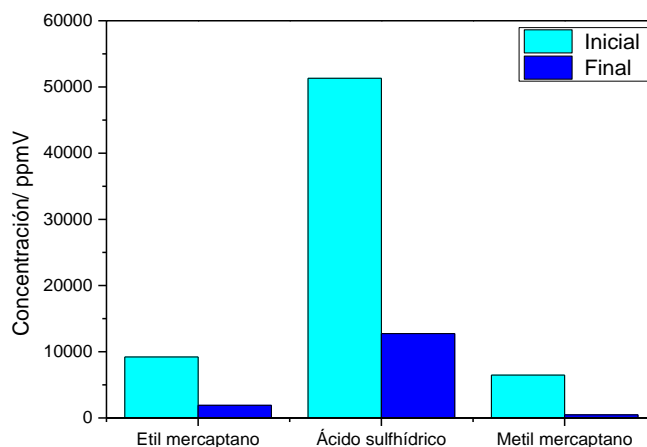


Figura 37. Evolución de los compuestos de azufre producidos en el biodigestor 3.

6. Compuestos halogenados detectados en el biogás

Dentro de los compuestos analizados en el FT-IR encontramos a los compuestos halogenados. La presencia de estos compuestos se explica por el uso de estiércol-vacuno en el proceso de co-digestión estudiado en esta tesis. Debido a que la alimentación del ganado es mayoritariamente paja, y residuos agrícolas, los cuales contienen fuertes cantidades de insecticidas y fertilizantes compuestos por sales de bromo y cloro, el estiércol producido contiene también fuertes cantidades de estos elementos.

Aunado a esto, se debe considerar que el agua de brebaje y de riego de los cultivos, contiene cloro en cierta proporción en algunas granjas y zonas de cultivo.

Compuestos halogenados	Concentración ppmV	
	Inicio	Final
Bromometano	4388.87	3813.03
Clorometano	18052.46	14723.23
Bromoetano	5318.21	755.00
1,3-dicloropropeno	7199.43	6097.66

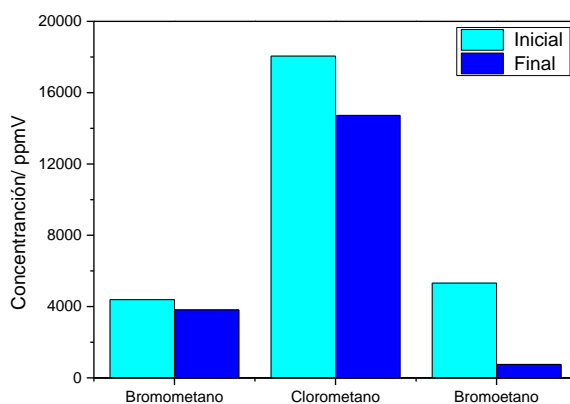


Figura 38. Evolución de los compuestos de azufre producidos en el biodigestor 3.

Los resultados presentados en la Tabla 22 y la Figura 38, muestran que la co-digestión de la mezcla bagazo-de-agave/estiércol-vacuno, genera un biogás que contiene fuertes cantidades de gases combustibles (metano, butano, entre otros). Sin embargo, compuestos altamente peligrosos como el ácido isocianico, el bromuro de metilo y el ácido sulfhídrico también están presentes, por lo que la emisión de estos gases a la atmósfera debe ser evitada.

Cuando el ácido sulfhídrico (H_2S) es liberado a la atmósfera, principalmente en forma de gas, este se dispersa en el aire y forma dióxido de azufre (SO_2), posteriormente reacciona con moléculas de agua, que se encuentran en el medio, formando trióxido de azufre (SO_3) y ácido sulfúrico (H_2SO_4). Estos ácidos pueden permanecer suspendidos en el aire por periodos indefinidos, para después ser removidos por medio de la precipitación del agua. Por esta razón se les considera uno de los principales contribuyentes de la lluvia ácida.

Una forma de evitar estas emisiones a la atmósfera es un proceso de purificación del biogás. Para llevar a cabo la purificación del biogás, en esta investigación, se estudió la posibilidad de degradación del H₂S mediante un proceso fotocatalítico usando un sistema catalítico construido con cobalto depositado en dióxido de titanio.

3.5 Proceso de purificación del biogás por fotocatalisis heterogénea

El proceso fotocatalítico descrito en la parte experimental para la degradación del H₂S, no se encuentra reportado (en nuestro conocimiento) en la literatura científica ni tecnológica. El proceso que se llevó a cabo en esta investigación, consistió en una fotodegradación del H₂S mediante la acción fotocatalítica de TiO₂ y de CoTiO₃.

3.5.1 Caracterización del fotocatalizador 10%Co/TiO₂

3.5.1.1 Caracterización del fotocatalizador 10%Co/TiO₂ por su densidad de sitios ácidos y básicos

Los resultados del cálculo de la densidad específica de los sitios ácidos y básicos superficiales medidos en el fotocatalizador 10%Co/TiO₂ antes y después de la purificación del biogás son mostrados en la Tabla 23. Estas densidades fueron calculadas de acuerdo a las ecuaciones 13 y 14 en las cuales los valores de los centros ácidos y centros básicos fueron determinados por las ecuaciones 7-12 descritas en la Parte Experimental (inciso 2.8.6).

$$\Delta a = \frac{\textit{centros ácidos}}{\textit{gramo de catalizador}}, \quad \textit{ecuación (13)}$$

$$\Delta b = \frac{\textit{centros básicos}}{\textit{gramo de catalizador}}, \quad \textit{ecuacion (14)}$$

Tabla 23. Densidad específica de sitios ácidos y básicos superficiales del fotocatalizador 10%Co/TiO₂ antes y después de la purificación del biogás.

10%Co/TiO ₂	Antes	Después
Δa	4.16x10 ¹⁰	8.07x10 ¹⁰
Δb	8.5x10 ¹⁴	2.18x10 ¹²

Estos resultados indican lo siguiente:

- El fotocatalizador, muestra una gran densidad de sitios básicos debido a la presencia de especies oxígeno del titanato de cobalto (determinado por la espectroscopía de dispersión de rayos-X).
- La densidad de sitios ácidos es debida a las especies Co²⁺ y Ti⁴⁺, ambos considerados como sitios ácidos de Lewis, en la superficie del catalizador.
- Después de las reacciones de purificación del biogás (fotocatalíticas) la densidad de sitios básicos disminuyó, probablemente debido a los equilibrios de adsorción de compuestos con carácter ácido como el H₂S, considerado como un ácido diprótico (ácido capaz de donar 2 H⁺ por cada molécula) en los sitios básicos del fotocatalizador.

3.5.1.2 Caracterización del fotocatalizador por espectroscopia de Difracción de Rayos-X

El fotocatalizador 10%Co/TiO₂ fue caracterizado por su espectro de difracción de rayos-X. Este espectro permitió la determinación de la estructura y de las especies formadas durante su preparación.

TiO₂

La Figura 39 muestra el espectro de difracción de rayos-X de TiO₂ calcinado a 1000 °C. Se observan las señales características de este compuesto en su fase rutilo (2θ = 27.4°, 36.0°, 39.1°, 41.2°, 44.0°, 54.3°, 56.6°, 62.3°, 64.0°, 69.0°, 69.7°, 72.4°, 76.5°, 79.82°).

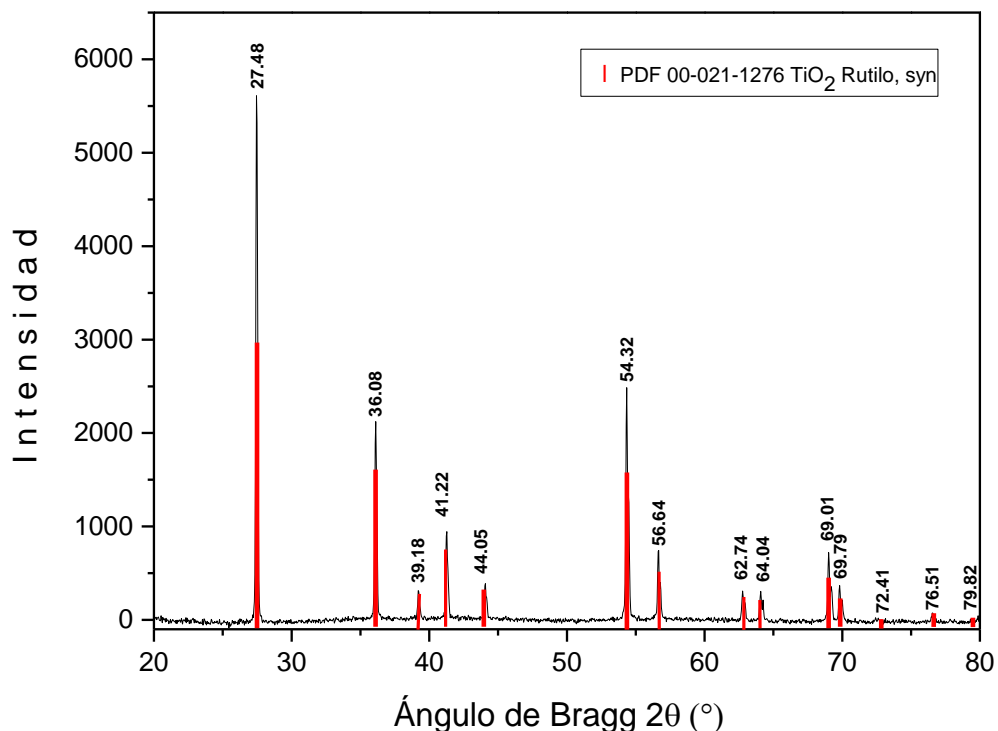


Figura 39. Espectro de difracción de rayos-X (DRX) de TiO_2 calcinado a $1000\text{ }^{\circ}C$

Fotocatalizador 10%Co/TiO₂

La Figura 40 muestra el espectro de difracción de rayos-X del fotocatalizador 10%Co/TiO₂ preparado en esta investigación. Se observan nuevamente las señales características de TiO₂ en su fase rutilo. Este resultado se esperaba dada la temperatura de calcinación en la preparación del catalizador ($1000^{\circ}C$). Este espectro reveló, además de las señales características de TiO₂ en su fase rutilo, la presencia de CoTiO₃ ($2\theta = 23.9^{\circ}, 32.8^{\circ}, 35.3^{\circ}, 43.1^{\circ}, 49.0^{\circ}, 53.5^{\circ}, 61.9^{\circ}, 63.5^{\circ}, 70.9^{\circ}, 71.3^{\circ}, 74.8^{\circ}, 76.9^{\circ}$). Este resultado demuestra la incorporación de Co en la red cristalina de TiO₂. Y más aún, la formación de un nuevo compuesto: CoTiO₃. La actividad fotocatalítica de este catalizador estará relacionada a la acción estabilizadora de Co en TiO₂ así como a la acción fotocatalítica del CoTiO₃, como se mostrará más adelante.

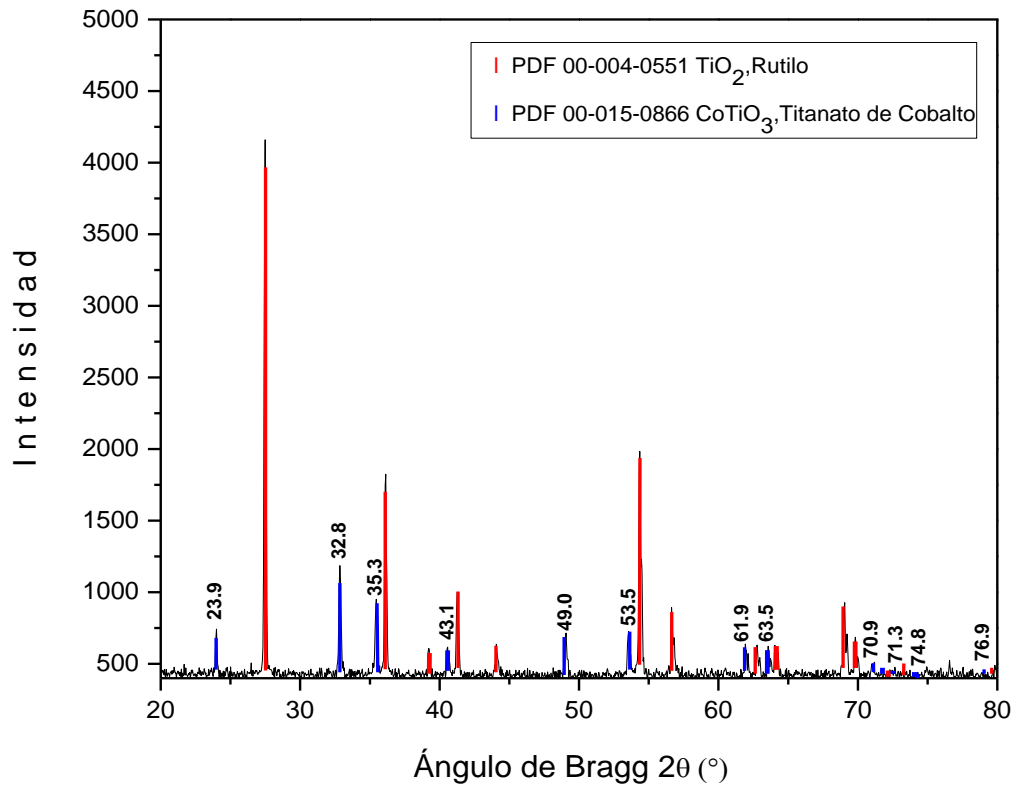


Figura 40. Espectro de difracción de rayos-X (DRX) del fotocatalizador 10%Co/TiO₂ calcinado a 1000 °C

3.5.1.3 Caracterización del fotocatalizador 10%Co/TiO₂ por espectroscopia ultravioleta-visible

El fotocatalizador 10%Co/TiO₂ fue caracterizado por la espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis, la cual permitió determinar los cambios posibles de la estructura del fotocatalizador antes y después de la purificación del biogás.

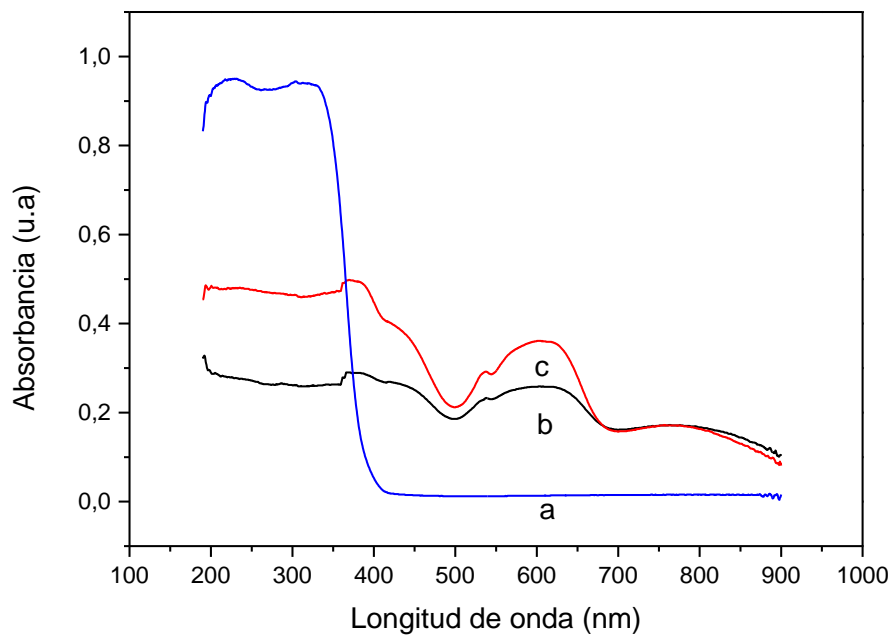


Figura 41. Espectro de absorción UV-Vis del fotocatalizador: a) TiO_2 calcinado a 1000°C , b) $10\%\text{Co}/\text{TiO}_2$ fresco; c) $10\%\text{Co}/\text{TiO}_2$ después de la purificación.

El espectro UV-Vis representado en la Figura 41 (b) del fotocatalizador fresco (antes de las reacciones) muestra una banda entre aproximadamente 500-700 nm, indicando su fuerte actividad fotónica en la región visible del espectro electromagnético. Se observa también que la banda característica de TiO_2 se encuentra fuertemente disminuida y sobrelapada con otra banda (probablemente entre 350-500 nm). Las bandas observadas a 500-700 nm y 350-500 nm, probablemente corresponden a la absorción fotónica del titanato de cobalto (CoTiO_3) generado durante la calcinación del catalizador, como fue demostrado en estudios anteriores [111]. Este argumento está respaldado por los espectros de dispersión de rayos-X de las muestras (Figuras 39 y 40), los cuales demuestran la presencia de CoTiO_3 en el catalizador. La Figura 41 (c) muestra que después de la reacción de purificación del biogás, el catalizador presenta básicamente las mismas bandas de absorción que antes de las reacciones, mostrando su fuerte estabilidad.

3.5.1.4 Caracterización del fotocatalizador 10%Co/TiO₂ por Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

Los espectros de absorción FT-IR del sistema fotocatalítico se compararon con la base de datos del software QASoft Infrared Analysis GRAMS, con la finalidad de comprobar la existencia de compuestos azufrados, que pudieran quedar adsorbidos en el fotocatalizador durante las reacciones de purificación del biogás.

La Figura 42 muestra el espectro FT-IR del fotocatalizador 10%Co/TiO₂ antes (a) y después (b) de la purificación del biogás.

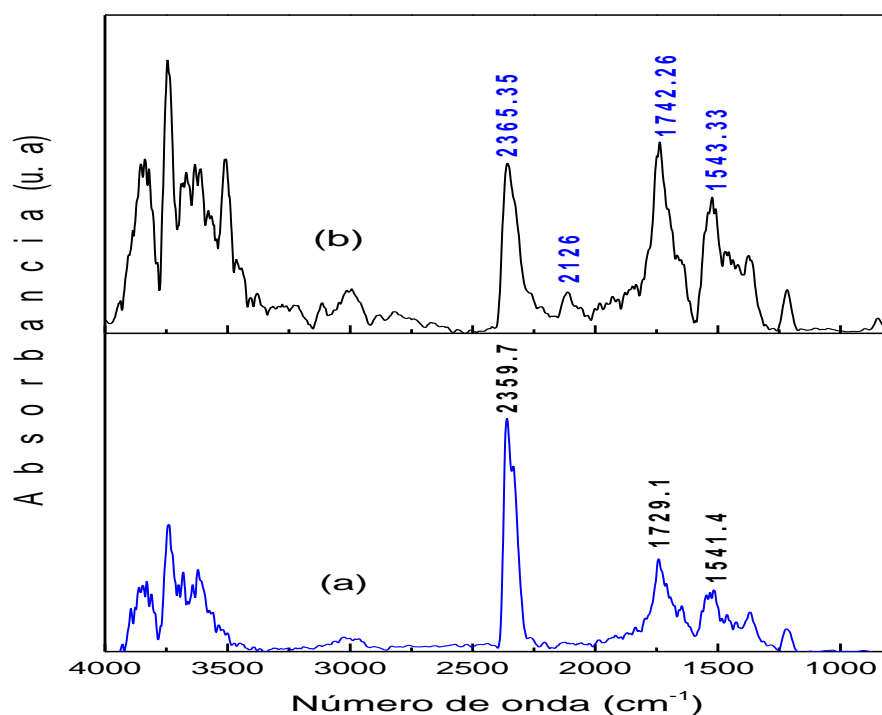


Figura 42. Espectros de absorción FT-IR del fotocatalizador: a) 10%Co/TiO₂ antes de la purificación; b) 10%Co/TiO₂ después de la purificación.

El espectro del fotocatalizador 10%Co/TiO₂ antes de la purificación (a), muestra bandas en el intervalo de 4000-3500 cm⁻¹ y 2000-1300 cm⁻¹, atribuidas a las vibraciones interatómicas de las moléculas de agua. Se observan otras bandas

bien definidas entre 2500-2300 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones interatómicas en el dióxido de carbono.

Ahora bien, el espectro del fotocatalizador después de la degradación fotocatalítica del biogás, revela una banda a 2126 cm^{-1} (probablemente debida a la adsorción del H_2S [112]).

3.5.2 Purificación del biogás por foto-degradación catalítica usando 10%Co/TiO₂

En la Tabla 24 se han agrupado algunos compuestos representativos del biogás, antes y después del proceso de purificación fotocatalítica. Los compuestos fueron detectados por FT-IR.

Tabla 24. Compuestos analizados antes y después de la purificación fotocatalítica del biogás fotocatalizada por 10%Co/TiO₂.

COMPUESTO	ANTES	DESPUÉS
Etil mercaptano	566	0
Ácido sulfhídrico	4521	0
Dióxido de azufre	0	0
Butano	194.11	193.29
Metano	453.50	480.25
n-Hexeno	59.9	54.27

En esta tabla se puede constatar lo siguiente:

- Las concentraciones de metano, butano, n-hexeno permanecieron iguales después del tratamiento fotocatalítico.
- Los compuestos con mayor degradación fotocatalítica fueron los compuestos azufrados mostrados en la tabla.

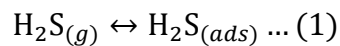
Ahora bien, la fuente luminosa utilizada para esta reacción fue luz visible (ver reactor fotocatalítico, Parte Experimental). Esto implica lo siguiente:

- Que la actividad de TiO₂ (que absorbe radiación UV), fue ampliada a la región del Visible del espectro electromagnético. Esta constatación demuestra el efecto de Co en TiO₂, lo que resulta en una muy fuerte actividad fotocatalítica.
- Que la presencia de CoTiO₃ muestra la actividad fotocatalítica en la región visible del espectro electromagnético.

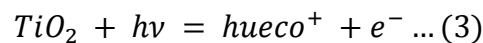
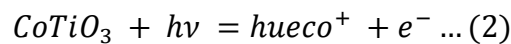
3.5.3 Consideraciones mecánísticas de la degradación fotocatalítica del H₂S presente en el biogás

Para explicar los resultados obtenidos de la disminución de la concentración del H₂S presente en el biogás, se propone un mecanismo probable de reacción el cual se desglosa a continuación [113]:

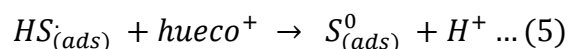
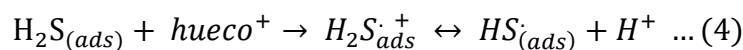
1. Adsorción del H₂S en los centros básicos de la superficie del catalizador (Reacción 1):



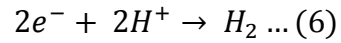
2. Excitación electrónica del fotocatalizador por fotones de energía compatible con las energías de absorción fotónica de las especies activas en el catalizador 10%Co/TiO₂ (CoTiO₃ y TiO₂) para generar el par electrón-hueco (Reacciones 2 y 3):



3. El H₂S_(ads) será transformado en azufre elemental S⁰_{ads} según las Reacciones 4 y 5:



4. Los $2H^+$ generados tomarán 2 electrones de la banda de conducción generados según las Reacciones 4 y 5, produciendo una molécula de $H_{2(g)}$, según la Reacción 6:



5. El H_2S detectado en la superficie del catalizador por FTI-R, correspondería a las moléculas adsorbidas durante el equilibrio de adsorción-desorción del proceso fotocatalítico heterogéneo, según la Reacción 1.

Los resultados presentados en esta investigación, nos indican que un proceso fotocatalítico del biogás podría ser una solución a la eliminación del H_2S que es uno de los compuestos presentes en el biogás que impide la combustión de CH_4 y por lo tanto el proceso propuesto puede elevar la calidad del biogás e inducir su comercialización.

CONCLUSIONES

1. Como se pudo observar en los resultados anteriores, la producción de biogás a partir del bagazo de agave pulquero como principal componente, en la co-digestión con las excretas de ganado vacuno (Bioreactor 3), generó durante al menos un año, velocidades de producción de metano elevado y otros hidrocarburos con alta capacidad de combustión. Esto comprueba la primera hipótesis planteada en esta investigación.

1ª Hipótesis

El bagazo de agave después de su producción de pulque, contiene los nutrientes necesarios para favorecer el crecimiento de bacterias metanógenas y generar fuertes cantidades de metano: principal componente del biogás.

2. El Bioreactor 2, conteniendo únicamente bagazo de agave y agua, produjo muy bajas cantidades de gases combustibles durante un corto tiempo. Esto demuestra la baja concentración de bacterias metanógenas presentes en la biomasa estudiada.

3. El bagazo de agave, al cual se le aplicó un pretratamiento ácido o básico, generó cantidades bajas de metano y el tiempo de vida del biodigestor no superó los 3 meses, aun cuando la temperatura de digestión se mantuvo entre 30-35 °C. Se concluye que estos pretratamientos no son útiles en la producción del biogás para uso doméstico o industrial.

4. Cuando el bagazo de agave fue pretratado térmicamente, la cantidad de biogás generado fue mayor en comparación con los otros pretratamientos (ácido y básico), así como el tiempo de producción. Sin embargo, la producción de biogás fue menor que en el caso del agave no pretratado.

5. Los resultados demuestran que los pretratamientos disminuyen o transforman los nutrientes de las bacterias metanógenas en compuestos no aptos para el crecimiento de los consorcios. La falta de nutrientes en la co-digestión llevó rápidamente a la inactividad total de los microorganismos.

5. El estudio de la adición de azúcar al biodigestor 3 (bagazo de agave-estiércol), generó un aumento de CH_4 del 41.3%, después de un año de digestión. Este resultado demuestra un aporte energético a la mezcla, acelerando las etapas de digestión posteriores a la transformación de la sacarosa y la velocidad de producción de metano.

6. La adición de desechos de plátano, reactivó la producción de metano, después de 16 meses de digestión, pasando de 5% a 17% de metano.

7. El análisis del biogás en el Bioreactor 3, realizado por espectroscopia FT-IR, reveló grandes cantidades de metano, butano, 2-metil-1 Buteno, 3-metil-1-Buteno y otros gases con alto valor agregado. El análisis también determinó grandes cantidades de compuestos de azufre, como el ácido sulfhídrico y el metil mercaptano, los cuales deben ser minimizados antes de la combustión del biogás, para evitar emisiones contaminantes de combustión.

8. Se demostró por medio de la espectroscopia de difracción de rayos-X, que en el fotocatalizador 10%Co/TiO₂ calcinado a 1000 °C, se obtuvo la formación de la fase rutilo y el compuesto de titanato de cobalto. Este último resultado corrobora, que el Co se incorporó en la red cristalina del TiO₂ y que se formó el CoTiO₃.

9. El estudio de la espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis permitió demostrar una fuerte estabilidad en el fotocatalizador 10%Co/TiO₂, permaneciendo inalteradas sus bandas características de absorción fotónica, antes y después de la purificación del biogás.

10. La fuerte actividad del fotocatalizador 10%Co/TiO₂ en la degradación del H₂S, es probablemente debida al efecto estabilizador de Co en TiO₂, el cual aumentó el

intervalo de actividad fotónica del dióxido de titanio en el espectro electromagnético desde 200-800 nm. Esta conclusión refuerza nuestra 2ª hipótesis de investigación.

2ª Hipótesis

El semiconductor Co/TiO₂ puede ser utilizado como un fotocatalizador para reducir la concentración del H₂S presente en el biogás producido.

11. La presencia de Co en TiO₂ también aumentó el tiempo de recombinación de los pares electrón-hueco, como ha sido ampliamente demostrado en estudios científicos anteriores.

13. Los resultados obtenidos a partir de los espectros FTIR, demuestran el equilibrio de adsorción-desorción del H₂S en la superficie del fotocatalizador, después de la purificación del biogás.

CONCLUSIÓN GENERAL

En base a las hipótesis planteadas, el bagazo de agave producido partir de la industria del pulque, contiene grandes cantidades de carbohidratos, lípidos y proteínas, capaces de generar productos de valor agregado, como es el biogás.

Sin embargo se demostró que la falta de bacterias metanógenas y la alta acidez contenida en este tipo de biomasa no permite una producción considerable de biogás, por lo que es necesario adicionar un sustrato que contenga estas bacterias (estiércol animal) y de esta manera estabilizar la carga de nutrientes contenida en el bagazo de agave.

La adición de carbohidratos (azúcar o residuos de fruta) para aumentar las velocidades de producción del biogás, es preferida en comparación con un pretratamientos ácido, básico o térmico. Un proceso de pretratamiento al bagazo de agave, requiere grandes cantidades de agua para los posteriores lavados de esta biomasa, un costo adicional de los reactivos y la energía requerida para su calentamiento. Mientras que la adición de carbohidratos es realizada directamente dentro del biodigestor, sin la necesidad de un pretratamiento para un aumento de metano.

Finalmente la eliminación de H_2S se llevó a cabo por medio de un sistema de bajo costo nunca antes realizado y por otro lado, se evitó la emisión de este gas a la atmósfera.

REFERENCIAS

- [1] Chu, S., Majumdar, A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future. *Nature* 2012, 488:294-303.
- [2] Reynolds-Nielsen Jens, R. Chemistry: marking fuels from biomass. *Science* 2005, 315: 808-10.
- [3] Wiley-Hinman, C. New crops for arid lands. *Science* 1984, 225: 1445-8.
- [4] Kuttruff-Jenn, T., Gail-DeHart, S., O'Brien-Michael, J. 7500 Years of orehisotic footwear from Arnold research cave, Missouri. *Science* 1998, 281: 72-5.
- [5] Colunga-García, P., Larqué, A., Eguiarte, L., Zizumbo-Villareal, D. En lo ancestral hay futuro: del tequila, los mezcales y otros agaves. *CONABIO, México* 2007, 304:978-968-6532-18-0.
- [6] Manzano-Agugliaro, F. Use of bovine manure for ex situ bioremediation of diesel contaminated soils in Mexico. *ITEA* 2010.
- [7] Manzano-Agugliaro, F., Sánchez-Muros, María, J., Barroso, F., Martínez-Sánchez, A., Rojo, S., Pérez-Bañón, C. Insects for biodisel production. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 2012, 16: 3744-53.
- [8] Kalogirou, S. Solar thermal collectors and applications. *Progress in Energy and Combustion Science* 2004, 30: 231-95.
- [9] Hernandez-Escobedo, Q., Manzano-Agugliaro, F., Gazquez-Parra, J., Zapata-Sierra, A. Is the wind a periodical phenomenon? The case of Mexico *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 2011, 15: 721-8.
- [10] Baños, R., Manzano-Agugliaro, F., Montoya, F., Gil, C., Alcayde, A., Gómez, J. Optimization methods applied to renewable and sustainable energy: a Review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 2011, 15: 1753-66.
- [11] Chartes, W. Developing markets for renewable energy technologies. *Renewable Energy* 2001, 22: 217-22.
- [12] Dincer I. Environmental impacts of energy. *Energy Policy* 1999, 27: 845-54.
- [13] Fridleifsson, IB. Geothermal energy for the benefit of the people. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 2001, 5: 299-312.
- [14] Network R. Renewables 2013- Global Status Report 2013.
- [15] SENER. National Energy Balance 2011.
- [16] <http://www.cop21.gouv.fr/en/>. XXI International Conference on Climate Change in Paris COP21.
- [17] PROMEXICO. Renewable energy, Business Intelligence Unit 2012.
- [18] SENER. Introduction to Bioenergetics Program 2010.
- [19] CEPAL. Statistical yearbook for Latin America and the Caribbean, 2007 2008.
- [20] Bond, T., Templeton, M. History and future of domestic biogas plants in the developing world. *Energy for Sustainable Development* 2011; 15:347-54.
- [21] Venkata, P. Biogas programme in India. *TIDE* 1991; 1:1-18.
- [22] www.snvworld.org. Netherlands Development Organization (SNV).

- [23] <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=14113205>. Estudio de factibilidad para la puesta en marcha de los digestores anaeróbicos en establos lecheros en la cuenca de delicias, Chihuahua.
- [24] <http://www.bioenergeticos.gob.mx/Biocombustibles-SAGARPA>.
- [25] http://sofaestudio.com/Rembio/?page_id=643. Red Mexicana de Bioenergía.
- [26] Prasad, S., Singh, A., Joshi, H. Ethanol as an alternative fuel from agricultural, industrial and urban residues. *Resources, Conservation & Recycling* 2007; 50:1–39.
- [27] McKendry, P. Energy production from biomass: overview of biomass. *Bioresource Technology* 2002; 83:37–43.
- [28] Malherbe, S., Cloete, T. Lignocellulose biodegradation: fundamentals and applications. *Re/Views Environmental Science & Bio/Technology* 2002; 1: 105–14.
- [29] Monsalve, John-F., Medina, Victoria-I., Ruiz, Ángela, Ruiz-C. Ethanol production of banana shell and cassava starch. *DYNA: revista de la Facultad de Minas. Universidad Nacional de Colombia. Sede Medellín* 2006; 3:150:21-27.
- [30] Stewart, D., Azzini, A., Hall, A., Morrison, I. Sisal fibers and their constituent non-cellulosic polymers. *Industrial Crops and Products*. 1997; 6:17–26.
- [31] Reguantm J., Rinaudo, M. Fibras Lignocelulosicas. En *Iniciation á la Chimie et á la Physico-Chimie Macromoleculares. Les polymères naturels: Structure, modifications, applications. Groupe Français d'études et d'applications des polymères, France; 2000. p. 13.*
- [32] Pérez-Díaz, N., Márquez-Montesinos, F., Autié, P. Obtención del carbón activado a partir del residual sólido generado en el beneficio húmedo del café. *Pinar del Río: CIGET; 2005.*
- [33] Pérez, J., Muñoz-Dorado, J., De-la-Rubia, T., Martínez, J. Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview. *International Microbiology* 2002; 5:53–63.
- [34] Sánchez, C. Lignocelulosic residues: Biodegradation and bioconversion by fungi. *Biotechnology Advances* 2009, 27: 185-194.
- [35] Cedeño-Cruz, M. Tequila production from agave: historical influences and contemporary processes. In: Jackes, K., Lyons, T., Kelsall, D., editors. *The alcohol textbook*. UK: Nottingham University Press; 2003.
- [36] Núñez, H., Rodríguez, L., Khanna, M. Agave for tequila and biofuels: an economic assessment and potential opportunities. *GCB Bioenergy* 2011; 3: 43-57.
- [37] <http://www.crt.org.mx/EstadisticasCRTweb/>. Total production of tequila. Tequila Regulatory Council, 2010.
- [38] Murillo-Alvarado, Pascual E., Santibañez-Aguilar, José E., Ponce-Ortega, José M., Agustín Castro-Montoya, J., Serna-González, M., El-Halwagi Mahmoud M. Optimization of the Supply Chain Associated to the Production of Bioethanol from Residues of Agave from the Tequila Process in Mexico. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2014; 53:5524–5538.
- [39] Velázquez-Jiménez, Litza H., Pavlick, A., Rangel-Mendez, Rene J. Chemical characterization of raw and treated agave bagasse and its

- potential as adsorbent of metal cations from water. *Industrial Crops and Products* 2013; 43:200–206.
- [40] Chávez-Guerrero, L., Hinojosa, M. Bagasse from the mezcal industry as an alternative renewable energy produced in arid lands. *Fuel* 2010; 89:4049–4052.
- [41] Velazquez-Jimenez, Litza H., Rangel-Mendez, José R. Chemical and Thermogravimetric Analyses of Raw and Saturated Agave Bagasse Main Fractions with Cd(II), Pb(II), and Zn(II) Ions: Adsorption Mechanisms. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2014; 53:8332–8338.
- [42] Harmsen, P., Huijgen, W., Bermudez-López, L., Bakker, R. Literature review of physical and chemical pretreatment processes for lignocellulosic biomass. *Food & Biobased Research* 2010, p. 21.
- [43] Brodeur, G., Yau, E., Badal, K., Collier, J., Ramachandran, K., Ramakrishnan, R. Chemical and physiochemical pretreatment of lignocellulosic biomass: a review. *Enzyme Research* 2011, 787532, 17 pages.
- [44] Zhang, T., Berson, E., Sarkanen, S., Dale, B. Pretreatment and biomass recalcitrance: fundamentals and progress. *Applied Biochemistry Biotechnology* 2009; 153:80-3.
- [45] Hendriks, A., Zeeman, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology* 2009; 100:10-8.
- [46] Thomas-Pejo, Alvira P., Ballesteros, M., Negro M. Pretreatment technologies for any efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: a review. *Bioresource Technology* 2010; 101:4851-61.
- [47] Carvalheiro, F., Duarte, L. Hemicellulose biorefineries: a review on biomass pretreatments. *Journal of Scientific & Industrial Research* 2008; 67:849-64.
- [48] Kumar, P., Barrett, D., Delwiche, M., Stroeve, P. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. *Industrial Engineering Chemistry Research* 2009; 48:3713-29.
- [49] Chiamonti, D., Prussi, M., Ferrero, S., Oriani, L., Ottonello, P., Cherchi, F. Review of pretreatment processes for lignocellulosic ethanol production, and development of an innovative method. *Biomass Energy* 2012; 46:25-35.
- [50] Zhu, J., Wang, G., Pan, X., Gleisner, R. Specific surface to evaluate the efficiencies of milling and pretreatment of wood for enzymatic saccharification. *Chemical Energy Science* 2009; 64:474-85.
- [51] Zhu, J. Physical pretreatment-woody biomass size reduction-for forest biorefinery. Zhu, J., Zhang, X., Pan, X., editors. Sustainable production of fuels, chemical and fibers from forest biomass. ACS symposium series; 2011; 89-107.
- [52] Zhu, W., Zhu, J., Gleisner, R., Pan, X. On energy consumption for size-reduction and yields from subsequent enzymatic saccharification of pretreated lodgepole pine. *Bioresource Technology* 2010; 101:2782-92.
- [53] Mtui, Y. Recent advances in pretreatment of lignocellulosic wastes and production of value added products. *African Journal Biotechnology* 2009; 8: 1398-415.

- [54] Agbor, V., Cicek, N., Sparling, R., Berlin, A., Levin, D. Biomass pretreatment: fundamentals toward application. *Biotechnology Advances* 2011; 29: 675:85.
- [55] Carvalho, F., Duarte, L. Hemicellulose biorefineries: a review on biomass pretreatments. *Journal of Scientific & Industrial Research* 2008; 67:849-64.
- [56] Aita, G., Kim, M. Pretreatment technologies for the conversion of lignocellulosic materials to bioethanol. In: Eggleston, G., editor. *Sustainability of the sugar and sugar-ethanol industries*. ACS symposium series 2010: 8117-45.
- [57] Singh, L., Choudhary, G., Majunder, C., Ghosh, S. Utilization of hemicellulosic fraction of lignocellulosic biomaterial for bioethanol production. *Advance in Applied Science Research* 2011; 2:508-21.
- [58] Shuvashish, B., Richa, A., Nandhapogal, N., Sachin, K. Importance of chemical pretreatment for bioconversion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2014; 36:91-106.
- [59] Hendriks, A., Zeeman, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology* 2009; 100:10-8.
- [60] Chandra, R., Bura, R., Mabee, W., Berlin, A., Pan, X., Sanddler, J. Substrate pretreatment: the key to effective enzymatic hydrolysis of lignocellulosics. *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology* 2007; 108:67-93.
- [61] Yat, S., Berger, A., Shonnard, D. Kinetic characterization for dilute sulfuric acid hydrolysis of timber varieties and switchgrass. *Bioresource Technology* 2008; 99:3855-63.
- [62] Zhao, X., Wang, L., Liu, D. Peracetic acid pretreatment of sugarcane bagasse for enzymatic hydrolysis: a continued work. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 2008; 83:950-6.
- [63] Kootstra, AMJ, Beeftink HH, Scott EI, Sanders JPM. Comparison of dilute mineral and organic acid pretreatment for enzymatic hydrolysis of wheat starw. *Biochemical Engineering Journal* 2009; 46:126-31.
- [64] Davies, S., Linforth, R., Wilkinson, S., Smart, K., Cook, D. Rapid analysis of formic acid, acetic acid, and furfural in pretreated using atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *Biotechnology Biofuels* 2011; 4:1-8.
- [65] Silverstein, R., Chen, Y., Sharma, S. A comparison of chemical pretreatment methods for improving saccharification of cotton stalks. *Bioresource Technology* 2007; 98:3000-11.
- [66] Wang, Z., Keshwani, D., Redding, A., Cheng, J. Sodium hydroxide pretreatment and enzymatic hydrolysis of coastal Bermuda grass. *Bioresource Technology* 2010; 101:3583-5.
- [67] Sierra, R., Granada, C., Holtzapfle, M. Lime pretreatment In: Mielenz, J., editor. *Biofuels: methods and protocols* 2009; 115-24.
- [68] Wanitwattananurmlug, B., Luengnaruemitchai, A., Wongkasemjit, S. Characterization of corn cobs from microwave and potassium hydroxide pretreatment. *International Journal of Chemical & Biological Engineering* 2012; 6:354-8.

- [69] Sharma, R., Palled, V., Sharma, R., Osborne, J. Potential of potassium hydroxide pretreatment of switchgrass for fermentable sugar production. *Applied Biochemical Biotechnology* 2013; 169:761-72.
- [70] Kim, T., Gupta, R., Lee, Y. Pretreatment of biomass by aqueous ammonia for bioethanol production. *Biofuels: methods and protocols* 2009; 581:79-91.
- [71] Li, X. Bioethanol production from lignocellulosic feedstocks using aqueous ammonia pretreatment and simultaneous saccharification and fermentation (SSF): Process development and optimization [M.Sc. thesis]. Ames, Iowa: Department of Agricultural Engineering, Iowa State University: 2010.
- [72] Prior, B., Day, D. Hydrolysis of ammonia-pretreated sugar cane bagasse with cellulose, beta-glucoside, and hemicellulase preparations. *Applied Biochemical Biotechnology* 2008; 146:151-64.
- [73] Sherman, S., Godell, J., Miliken, C., Morris, J., Gorenssek, M. A new process development for separation of lignin from ammonium hydroxide pretreatment solutions. *Environmental Progress & Sustainable Energy* 2012; 31:130-8.
- [74] Zheng, Y., Pan, Z., Zhang, R. Overview of biomass pretreatment for cellulosic ethanol production. *International Journal of Agricultural and Biological Engineering* 2009; 2:51-68.
- [75] Gupta, R. Alkaline pretreatment of biomass for ethanol production and understanding the factors influencing the cellulose hydrolysis [Ph. D. Thesis]. Auburn, Alabama: Auburn University; 2008.
- [76] Brandon, S., Eiteman, M., Pateel, K., Richbourg, M., Miller, D., Anderson, W. Hydrolysis of Tifton 85 bermudagrass in a pressurized batch hot water reactor. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 2008; 83:505-12.
- [77] Mosier, N., Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y., Holtzapple, M., Ladisch, M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresources Technology* 2005; 96:673-86.
- [78] Xiao, L., Sun, Z., Shi, Z., Xu, F., Sun, R. Impact of hot compressed water pretreatment on the structural changes of woody biomass for bioethanol production. *Bioresources* 2011; 6:1576-98.
- [79] Appels, L., Assche, A., Willems, K., Degève, J., Impe, J., Dewil, R. Peracetic acid oxidation as an alternative pre-treatment for the anaerobic digestion of waste activated sludge. *Bioresource Technology* 2011; 102:4124–30.
- [80] Litter, M. Heterogeneous photocatalysis transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied Catalysis B: Environmental* 2003; 23: 89-114.
- [81] Veeken, A., Hamelers, B. Effect of temperature on hydrolysis rates of selected biowaste components. *Bioresource Technology* 1999; 69:249–54.
- [82] Coelho, N., Droste, R., Kennedy, K. Evaluation of continuous mesophilic, thermophilic and temperature phased anaerobic digestion of microwaved activated sludge. *Water Research* 2011; 45:2822–34.
- [83] Sosnowski, P., Wieczorek, A., Ladakowicz, S. Anaerobic co-digestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid wastes. *Advances in Environmental Research* 2003; 7:609-616.

- [84] Muylaert, M., Sala, J., de Freitas MAV. Consumo de energia e aquecimento do planeta: Análise do mecanismo de desenvolvimento limpo (MDL) do Protocolo de Quioto. Case studies. Rio de Janeiro: Post-graduate Engineering Programs Coordination (COPPE); 2000.
- [85] Braun, R. Anaerobic digestion: a multi-faceted process for energy, environmental management and rural development. Ranalli, P., editor. Improvement of crop plants for industrial end uses. Netherlands: Springer 2007; p. 335–416.
- [86] Krischan, J., Makaruk, A., Harasek, M. Design and scale-up of an oxidative scrubbing process for the selective removal of hydrogen sulfide from biogas. *Journal Hazardous Materials* 2012; 215–216:49–56.
- [87] Iovane, P., Nanna, F., Ding, Y., Bikson, B., Molino, A. Experimental test with polymeric membrane for the biogas purification from CO₂ and H₂S. *Fuel* 2014; 135:352–8.
- [88] Cosoli, P., Ferrone, M., Pricl, S., Fermeglia M. Hydrogen sulphide removal from biogas by zeolite adsorption Part I. GC/MC molecular simulations. *Chemical Engineering Journal* 2008; 145:86–92.
- [89] Namgung-Hyung, K., Ahn-Hae, Y., Song-Ji, H. Development of a two phase bioreactor for the biological removal of hydrogen sulfide from biogas. *Energy Procedia* 2012; 14:1143–8.
- [90] Cabello, A., Dueso, C., García-Labiano, F., Gayán, P., Abad, A., de Diego LF, et al. Performance of a highly reactive impregnated Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier with CH₄ and H₂S in a 500W th CLC unit. *Fuel* 2014; 121:117–25.
- [91] Mureddu, M., Ferino, I., Rombi, E., Cutrufello, M., Deiana, P., Ardu, A., et al. ZnO/SBA-15 composites for mid-temperature removal of H₂S: synthesis, performance and regeneration studies. *Fuel* 2012; 102:691–700.
- [92] Maghsoudi, H., Soltanieh, Mohammad. Simultaneous separation of H₂S and CO₂ from CH₄ by a high silica CHA-type zeolite membrane. *Journal of Membrane Science* 2014; 470:159–65.
- [93] Lin, W., Chen, Y., Tseng, Chingping. Pilot-scale chemical–biological system for efficient H₂S removal from biogas. *Bioresource Technology* 2013; 135:283–91.
- [94] Jiang, X., Tay-Joo Hwa. Removal mechanisms of H₂S using exhausted carbon in biofiltration. *Journal Hazardous Materials* 2011; 185:1543–9.
- [95] Álvarez-Cruz, R., Sánchez-Flores, B., Torres-González, J., Antaño-López, R., Castañeda, F. Insights in the development of a new method to treat H₂S and CO₂ from sour gas by alkali. *Fuel* 2012; 100:173–6.
- [96] Wang J., Guo, J., Parnas, R., Liang, B. Calcium-based regenerable sorbents for high temperature H₂S removal. *Fuel* 2015; 154:17-23.
- [97] Jaramillo-Páez, Cesar A., Taborda-Ocampo G. La fotocatalisis: aspectos fundamentales para una buena remoción de contaminantes, *Revista universidad de Caldas*, Enero– Diciembre 2006. p. 79-80.
- [98] Litter, M. Heterogeneous photocatalysis transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied Catalysis B: Environmental* 2003; 23:89-114.
- [99] Herrmann, J. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications. *Topics in Catalysis* 2005; 34:1-4.

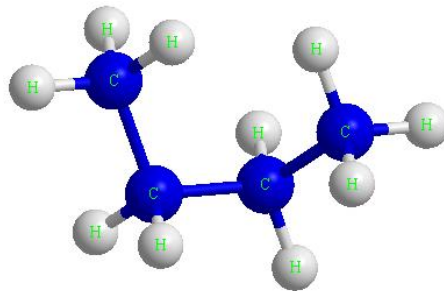
- [100] Canela, R., Alberici, W., Jardim F. Gas-phase destruction of H₂S using TiO₂/UV-VIS. *Journal of Photochemical and Photobiology A: Chemical* 1998; 112:73-80.
- [101] Kato, S., Hirano, Y., Iwata, M., Sano, T., Takeuchi, K., Matsuzawa, S. Photocatalytic degradation of gaseous sulfur compounds by silver-deposited titanium dioxide. *Applied Catalysis* 2005; 57:109-115.
- [102] Li, X., Zhang, G., Pan, H. Experimental study on ozone photolytic and photocatalytic degradation of H₂S using continuous flow mode. *Journal of Hazardous Materials* 2012; 199–200:255–61.
- [103] Chen, M., Chu, W. Degradation of antibiotic norfloxacin in aqueous solution by visible-light-mediated C-TiO₂ photocatalysis. *Journal of Hazardous Materials* 2012; 219–220:183–9.
- [104] Alonso-Téllez, A., Robert, D., Keller, V., Keller, N. H₂S photocatalytic oxidation over WO₃/TiO₂ Hombikat UV100. *Environmental Science and Pollution Research* 2014; 21:3503–14.
- [105] Tello-Rendón, Eric D. Optimización de tecnologías foto-catalíticas de oxidación avanzada aplicadas al tratamiento de residuos líquidos de laboratorio, Universidad de las palmas de Gran Canaria, Departamento de Química 2010; p. 39-40.
- [106] Graf, C., Ohser, R., Kreisel, G. Preparation and characterization of doped metal-supported TiO₂-layers. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2007; 188:226-234.
- [107] Yamashita, H., Harada, M., Misaka, J., Nakao, H., Takeuchi, M., Anpo, M. Application of ion beams for preparation of TiO₂ thin film photocatalysis operable under visible light irradiation: Ion-assisted deposition and metal ion-implantation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 2003; 206:889-892.
- [108] Vigil, E., Ayllon, J.A., S. Sánchez, L. Azua. Composito nanocristalino novedoso de CuO-TiO₂: inyección de electrones de CuO al TiO₂ iluminado con luz visible sin voltaje de polarización. *Revista cubana de física* 2009; 26: 165-186.
- [109] Corro, G., Bañuelos, F., Vidal, E., Cebada S. Measurements of surface acidity of solid catalysts for free fatty acids. *Fuel* 2014; 115: 625-628.
- [110] Dávila-Vázquez, G., Razo-Flores, E. Producción biológica de hidrógeno por vía fermentativa: Fundamentos y perspectivas. *Bio Tecnología* 2007; 11: 21-23.
- [111] Wangkawong, K., Phanichphant, S., Tantraviwat, D., Inceesungvorn B. CoTiO₃/Ag₃VO₄ composite: A study on the role of CoTiO₃ and the active species in the photocatalytic degradation of methylene blue. *Journal of Colloid and Interface Science* 2015; 454: 210-215.
- [112] Hanst, P. *Procedures in Infrared Analysis of Gases*. Anaheim, CA. 2004.
- [113] Chunguang, L., Riu Z., Song W., Jing Wang. Selective removal of H₂S from biogas using a regenerable hybrid TiO₂/zeolite composite. *Fuel* 2015, 157:183-190.

ANEXOS

Para entender las etapas de la producción del biogás, se analizarán los elementos más representativos detectados en dicho proceso.

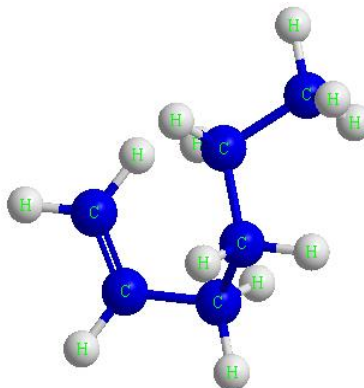
3.4.1 Hidrocarburos conteniendo de 1 a 8 carbonos (C1-C8) detectados en el biogás

- **Butano**



Los butanos son gases altamente inflamables, incoloros y fácilmente licuados. El butano normal puede ser utilizado como un gas combustible, ya sea solo o en una mezcla con propano, y como materia prima para la fabricación de etileno y butadieno, un ingrediente clave de caucho sintético.

- **1-hexeno**



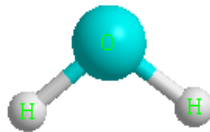
Es un alqueno que contiene una doble ligadura y por lo tanto presenta fuerte reactividad en la formación de polímeros.

El principal uso de 1-hexeno es como co-monómero en la producción de polietileno. Polietileno de alta densidad (HDPE) y polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) utilizan aproximadamente 2-4% y 8-10% de co-monómeros, respectivamente.

3.3.2 Hidruros, óxidos y peróxidos detectados en el biogás

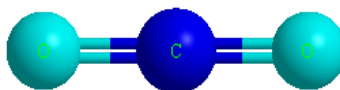
- **Agua**

La elevada cantidad de agua contenida dentro de los biodigestores se produce a partir de la digestión de carbohidratos, proteínas y lípidos durante las etapas de la acetogénesis y la metanogénesis. Una elevada cantidad de agua registrada al final del tiempo de vida de los digestores indica que la mayoría de la biomasa lignocelulósica ha sido degradada.



- **Dióxido de carbono**

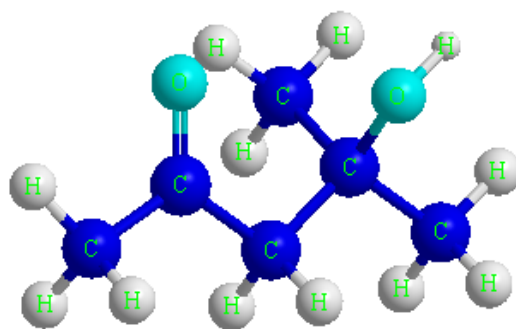
El dióxido de carbono se produce durante los procesos de descomposición de los materiales orgánicos y la fermentación de los azúcares de pan, cerveza y vino. El dióxido de carbono es el compuesto que más se genera durante la combustión debido a que las reacciones de todos los hidrocarburos dan como productos principales CO_2 y H_2O . Es además, un gas de efecto invernadero importante. La quema de combustibles a base de carbono, ha aumentado rápidamente su concentración en la atmósfera, lo que lleva al calentamiento global.



3.3.3 Alcoholes y ésteres detectados en el biogás

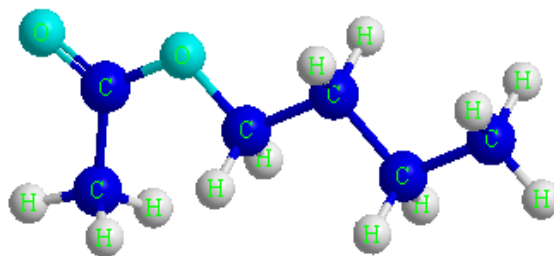
- **Alcohol diacetona**

Es utilizado en lacas de éster de celulosa, particularmente del tipo de cepillado, donde produce brillo y una película dura, donde su falta de olor es deseable. Se utiliza además en diluyentes de laca, tintes y conservantes para madera, en composiciones de recubrimiento de papel y textiles, marcadores permanentes como conservante de tejido animal, en los compuestos de limpieza de metales.



- **Butil acetato**

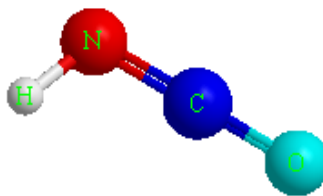
Es un líquido incoloro, inflamable que se utiliza a menudo en los laboratorios de química orgánica como un disolvente. Industrialmente, el butil acetato se utiliza en la fabricación de lacas, cuero artificial, películas fotográficas, plásticos y vidrio de seguridad. Tiene un olor a frutas y se utiliza en la industria de aromatizantes/saborizantes como una fragancia artificial



3.3.4 Compuestos Nitrogenados detectados en el biogás

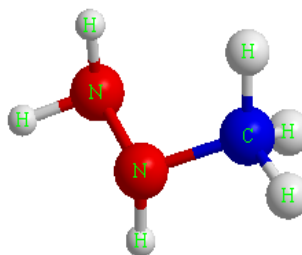
- **Ácido isociánico**

Es un líquido incoloro o gas con punto de fusión de 187.15 K y punto de ebullición de 296.65 K. Es soluble en agua, benceno, tolueno y éteres. Se puede producir a partir del dióxido de carbono y amoníaco, o bien, al añadir protones al anión isocianato, provenientes de las proteínas contenidas en la biomasa.



- **Metilhidrazina**

Es una hidrazina volátil utilizada como combustible en motores de cohetes bipropelentes. Tiene aplicaciones en los motores OMS (sistema de maniobra orbital) del transbordador espacial de la NASA. El compuesto es tóxico y carcinogénico, pero su almacenamiento en el espacio es fácil proporcionando un rendimiento moderado para pesos de almacenaje y mantenimiento muy bajos.



3.3.5 Compuestos de azufre detectados en el biogás

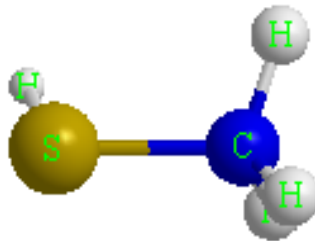
- **Ácido sulfhídrico**

Este compuesto es extremadamente tóxico y por tal razón conviene eliminarlo antes de utilizar el biogás como combustible. Se sabe que el H_2S es un buen reductor pudiéndose oxidar a S elemental o a SO_2 dependiendo de las concentraciones del oxígeno. A bajas concentraciones de O_2 , se llega a obtener azufre elemental, pero en exceso de oxígeno, se producirá el SO_2 (L.V.A Troung N. Abatzoglou 2005).



- **Metil mercaptano**

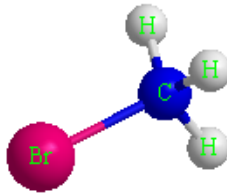
Es un gas incoloro e inflamable con un olor pútrido distintivo. Es una sustancia natural que se encuentra en la sangre y el cerebro de seres humanos y otros animales, así como tejidos vegetales. Se elimina a través de las heces de animales. Se produce naturalmente en ciertos alimentos, como algunos frutos secos y queso.



3.3.6 Compuestos halogenados detectados en el biogás

- **Bromuro de metilo**

Se fabrica para el uso agrícola e industrial mediante la reacción de metanol con bromuro de hidrógeno (H.J. Banks y A. Pinkerton 1987). El bromometano se aplica ampliamente utilizado como un fertilizante para las semillas, pero también es utilizado para cultivos como fresas y almendras. Aun cuando se considera peligroso es mucho más seguro y efectivo que algunos otros fertilizantes (C.S. Lau, A. tsolakis 2011)



- **Clorometano**

Es un gas extremadamente inflamable incoloro con un olor ligeramente dulce, que es, sin embargo, detectado a niveles posiblemente tóxicos. La inhalación del gas clorometano produce efectos en el sistema nervioso central similares a la intoxicación por drogas. La exposición puede causar somnolencia, mareo, confusión y dificultad para respirar, caminar o hablar. En concentraciones más altas, pueden ocasionar parálisis, convulsiones y coma.

