



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
ENERGÍA – PROCESOS Y USO EFICIENTE DE ENERGÍA  
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES

**ESTUDIO DE LA PRODUCCIÓN Y COMBUSTIÓN DEL BIOGÁS  
GENERACIÓN DE BIOGÁS A PARTIR DEL DESECHO DEL CAFÉ**

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
**DOCTOR EN INGENIERÍA  
(ENERGÍA)**

PRESENTA:  
**LAURA ALICIA PANIAGUA SOLAR**

TUTORES PRINCIPALES

**DR. SERGIO ALBERTO GAMBOA SÁNCHEZ**  
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES-UNAM

**DRA. GRISELDA CORRO HERNÁNDEZ**  
LABORATORIO DE CATÁLISIS Y ENERGÍA-BUAP

TEMIXCO MORELOS  
AGOSTO 2013

**JURADO ASIGNADO:**

**Presidente:** DR. ROBERTO BEST Y BROWN  
**Secretario:** DR. SERGIO ALBERTO GAMBOA SÁNCHEZ  
**Vocal:** DR. SEBASTIAN JOSEPH PATHIYAMATTON  
**1er. Suplente:** DR. ALBERTO ARMANDO ÁLVAREZ GALLEGOS  
**2do. Suplente:** DRA. GRISELDA CORRO HERNÁNDEZ

**Lugar en donde se realizó la tesis:  
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES  
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
DEPARTAMENTO DE CATALISIS Y ENERGÍA  
BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA**

**Directores de Tesis:**

DR. SERGIO ALBERTO GAMBOA SÁNCHEZ

---

**FIRMA**

DRA. GRISELDA CORRO HERNÁNDEZ

---

**FIRMA**

“Si no puedes tener la razón y la fuerza, escoge siempre la razón y deja que el enemigo tenga la fuerza. En muchos combates puede la fuerza obtener la victoria, pero en toda lucha solo la razón vence. El poderoso nunca podrá sacar razón de su fuerza, pero nosotros siempre podremos obtener fuerza de la razón”.

**Comandante Marcos**

Que este logro en mi vida sea parte de los triunfos de Ariadna, gracias hija por todo tu apoyo y confianza para que yo culmine esta etapa de mi vida. A mi Madre por cuidar de Ariadna durante el proceso de mi formación gracias por todo tu apoyo, a mis hermanos por darme la confianza para seguir adelante.

Laura Alicia

## AGRADECIMIENTOS

- ❖ Al Dr. Sergio Alberto Gamboa Sánchez, mi director de Tesis, le agradezco de manera especial y sincera por su apoyo incondicional, así como sus apreciados y relevantes aportes, críticas, comentarios y sugerencias durante el desarrollo de esta investigación. Debo agradecerle muy especialmente por su paciencia y confianza que deposito en mí, así como su orientación para que esta tesis estuviera terminada y completa. Punto y aparte merece agradecerle por que además de ser mi tutor me brindo su amistad incondicional.
- ❖ Al Dr. Fortino Bañuelos por sus aportaciones para la realización a esta tesis.
- ❖ A la Dra. Griselda Corro Hernández por sus constantes y pacientes seguimientos, así como su asistencia directa compartiendo su valioso tiempo y conocimiento de manera generosa durante el desarrollo de este trabajo.
- ❖ Al Dr. Roberto Best quien desde la selección de candidatos deposito su confianza en la realización de esta tesis, así como sus críticas durante las evaluaciones las cuales fueron de un gran soporte para mí.
- ❖ Al Dr. Ignacio Torres (q.e.p.d.) quien en ese momento era miembro del comité y su apoyo incondicional como jefe del posgrado.
- ❖ Al Dr. Sebastián Pathiyamatton por sus observaciones valiosas durante el proceso de evaluación, ya que sus aportes a la elaboración de esta tesis fueron contundentes.
- ❖ A todos mis amigos y colegas, (Sanjeet, Felipe, Pancho, Rosa, Toño, Jaime) por apoyarme y dar sus puntos de vista positivos y negativos en esta aventura doctoral,
- ❖ A Cristi, Lulú y Sara por su disposición, paciencia y apoyo en los tramites durante mi estancia doctoral.
- ❖ Mi agradecimiento al Posgrado de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México, al Instituto de Energías Renovables, así como al Laboratorio de Catálisis y Energía de la BUAP, y a la Facultad de Ingeniería de la BUAP en donde realice la parte experimental.
- ❖ Al Dr. Maximino Méndez por su valiosa colaboración y el apoyo prestado para la colocación de un reactor en su granja porcina.
- ❖ Al Conacyt por el apoyo que le dan a cada uno de los estudiantes durante su formación ya que sin estos apoyos, muchos de los estudiantes que nos estamos formando no saldríamos adelante.

Todo mi agradecimiento a cada uno de los anteriormente mencionados ya que con su apoyo y aporte hicieron posible esta presentación.

<b>Índice</b>	
<b>Lista de Figuras</b>	i
<b>Lista de Tablas</b>	ii
<b>Resumen</b>	iii
<b>Abstract</b>	iv
<b>Objetivos y metas alcanzadas</b>	v
<b>Capítulo I</b>	
<b>Antecedentes</b>	
<b>1.0 Naturaleza y tipos de biomasa según su composición</b>	
· <i>Biomasa lignocelulósica</i>	2
· <i>Biomasa amilácea</i>	2
· <i>Biomasa azucarada</i>	2
<b>1.1 Procesos de transformación de la biomasa.</b>	
· <b>Procesos termoquímicos</b>	3
a) <i>Proceso de combustión</i>	4
· <b>Proceso químicos o biológicos</b>	4
a) <i>Digestión anaeróbica</i>	4
· <b>Procesos Físicos</b>	4
a) <i>Trituración</i>	4
b) <i>Secado</i>	5
<b>1.2 Propiedades y pre-tratamientos de la biomasa lignocelulósica (pulpa de café)</b>	5
<b>1.3 Procesos de pre-tratamiento de la biomasa lignocelulósica.</b>	8
· <i>Mecánicos</i>	9
· <i>Químicos y fisicoquímicos</i>	9
· <i>Biológicos</i>	9
<b>1.4 Producción de biogás</b>	11
<b>1.5 Avances del biogás en el Mundo</b>	13
<b>1.6 Técnicas de purificación del biogás.</b>	15
<b>1.6.1 Métodos de eliminación del agua</b>	16
· <i>Separación física del agua condensada</i>	16
· <i>Secado químico</i>	16
<b>1.6.2. Las Técnicas para la eliminación del CO<sub>2</sub> del Biogás</b>	21
a) <i>Absorción física y química del CO<sub>2</sub></i>	21
b) <i>Determinación de la presión de adsorción (PSA)</i>	21
c) <i>Separación de membrana</i>	21
d) <i>Enriquecimiento biológico del metano</i>	21
<b>1.7 Combustión</b>	24
<b>1.7.1 Clases de reacciones de combustión</b>	25

· <i>Combustión Neutra</i>	26
· <i>Combustión incompleta</i>	26
· <i>Combustión completa.</i>	26
<b>1.8 Productos resultantes de la reacción de combustión</b>	26
<b>1.9 Procesos bioquímicos de la digestión anaeróbica.</b>	30
<b>1.9.1</b> Proceso de hidrólisis	32
<b>1.9.2</b> Proceso de Acidogénesis	33
<b>1.9.3</b> Proceso de Acetogénesis	33
<b>1.9.4</b> Proceso de Metanogénesis	34
<b>Capítulo II</b>	
<b>Metodología.</b>	
<b>2.1 Recolección, caracterización y preparación de la muestra.</b>	37
<i>a) Recolección del bagazo</i>	37
<i>b) Recolección de las excretas</i>	37
<b>2.2 Caracterización.</b>	37
2.2.1 Residuos agrícolas de café.	37
2.2.2 Excretas animales	37
2.2.3 Contenido Ruminal	38
<b>2.3 Contenido de Reactores</b>	39
<b>2.4 Reactores experimentales y sistemas de reacción</b>	40
<b>2.5 Análisis del biogás.</b>	42
2.5.1 Cromatografía de gases	42
2.5.2 Espectroscopia FT-IR	43
<b>2.6 Análisis de sólidos totales y volátiles</b>	46
2.6.1 Aparatos y equipos para sólidos totales y volátiles	46
2.6.2 Procedimiento para determinar sólidos totales	46
<b>2.7 Pre-tratamiento (método de nixtamalización)</b>	48
<b>2.8 Purificación del biogás</b>	49
<i>a) Técnica de Carbón activado</i>	49
<i>b) Técnica de Zeolitas de Tehuacán</i>	49
<i>c) Técnica de Hidróxido de calcio</i>	49
<i>d) Técnica del Borato de magnesio</i>	49
<i>e) Técnica utilizando Tionilo</i>	49
<i>f) Mezcla de adsorbentes</i>	49
<b>2.9. Combustión.</b>	50
<b>Capítulo III.</b>	
<b>Resultados y Discusiones.</b>	
<b>3.1 Método Tradicional (sin pre-tratamiento térmico con Ca(OH)<sub>2</sub>) .</b>	51

3.1.1 Reactor 1 (Excretas de ganado vacuno).	51
3.1.2 Reactor 2 (Pulpa de café)	52
3.1.3 Reactor 3 (pulpa de café, y excretas de ganado vacuno)	53
3.1.4 Reactor 4 (pulpa de café, pergamino, y excretas de ganado vacuno)	54
<b>3.2 Método de Nixtamalización.</b>	56
3.2.1 Reactor 1A (pulpa de café, tratamiento con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , excretas de ganado vacuno y agua) .	56
3.2.2 Reactor 2A (pulpa de café, pergamino, excretas de ganado vacuno, agua y tratamiento con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ).	57
<b>3.3 Sistemas de purificación del biogás producido.</b>	58
3.3.1 Columna de zeolitas.	58
3.3.2 Columna de carbón activado.	59
<b>3.4 Resultados de la determinación de la evaluación de los compuestos sólidos totales y sólidos volátiles iniciales y finales de los sustratos usados para la digestión</b>	60
<b>3.5 Resultados del análisis espectroscópico FT-IR del biogás.</b>	61
<b>3.6 Análisis FT-IR de los compuestos generados durante la combustión del biogás del reactor 4.</b>	65
<b>3.7 Resultados y discusiones de los análisis FT-IR del reactor 4.</b>	66
3.7.1 Hidrocarburos conteniendo de 1 a 8 carbonos (C1-C8) detectados en el biogás y en sus emisiones de combustión.	66
3.7.2. Hidridos, Óxidos y Peróxidos detectados en el biogás y en sus emisiones de combustión.	71
3.7.3. Cetonas, Alcoholes, Aldehídos y Esteres detectados en el biogás y en sus emisiones de combustión.	80
3.7.4. Compuestos Nitrogenados detectados en el biogás y en sus emisiones de combustión.	87
3.7.5 Compuestos de Azufre detectados en el biogás y en sus emisiones de combustión	92
3.7.6. Compuestos Halogenados detectados en el biogás y en sus emisiones de combustión.	95
<b>Conclusiones</b>	100
<b>Bibliografía</b>	102

## Lista de Figuras

Figura 1 Estructura de la celulosa

Figura 2 Estructura de la Hemicelulosa

Figura 3 Estructura de la Lignina

Figura 4 Componentes del fruto de café

Figura 5 Azúcares dominantes en la Hemicelulosa

Figura 6 Enlaces  $\beta$  1-3 glucano,  $\beta$  1-4 glucano

Figura 7 Monómeros de la Lignina

Figura 8 Efecto del pre-tratamiento de la biomasa lignocelulósica

Figura 9 Necesidades de tratamiento de biogás en función del uso

Figura 10 Principales etapas del proceso de digestión anaeróbica

Figura 11 Formación de otros compuestos durante las etapas de digestión

Figura 12 Contenedores de sustrato

Figura 13 Cromatografo de gases marca Shimadzu GC-14B ubicado en el laboratorio de catálisis y energía de la BUAP.

Figura 14 FT-IR Vertex 70 ubicado en el laboratorio de catálisis y energía de la BUAP.

Figura 15 Celda de gases del espectrómetro FT-IR Vertex 70 ubicado en el laboratorio de catálisis y energía de la BUAP.

Figura 16 Equipos para la determinación de sólidos totales y sólidos volátiles ubicados en el laboratorio de Ambiental de la Facultad de Ingeniería de la BUAP.

Figura 17 Proceso de nixtamalización llevado a cabo en el laboratorio de catálisis y energía de la BUAP.

Figura 18 Sistema de combustión del biogás

Figura 19 Producción de CH<sub>4</sub> en función del tiempo de digestión del Reactor 1.

Figura 20 Producción de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en función del tiempo de digestión del Reactor 2 (pulpa de café).

Figura 21. Producción de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en función del tiempo de digestión del Reactor 3.

Figura 22. Producción de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en función del tiempo de digestión del Reactor 4.

Figura 23. Temperaturas medias e Intensidad luminosa.



- Figura 24. Comparación de la producción de  $\text{CH}_4$ , en función del tiempo de digestión del Reactor 1A con pre-tratamiento y el reactor 3 sin pre-tratamiento.
- Figura 25. Comparación de la producción de  $\text{CH}_4$ , en función del tiempo de digestión del Reactor 2A con pre-tratamiento y el reactor 4 sin pre-tratamiento.
- Figura 26. Producción de metano sin columna de zeolitas
- Figura 27. Producción de metano con columna de zeolitas
- Figura 28. Comparación de las Figuras 26 y 27 del Reactor 4 sin y con la columna de zeolitas.
- Figura 29. Producción de metano sin columna de carbón activado
- Figura 30. Producción de metano con columna de carbón activado
- Figura 31. Comparación de las figuras 29 y 30 del Reactor 4 con y sin la columna de carbón activado.
- Figura 32. Evolución del metano y propano en el biogás producido por el reactor 2 en función del tiempo de digestión del tiempo de digestión de la pulpa de café (Reactor 2).
- Figura 33. Evolución de metano y propano en el biogás producido por el reactor 1 en función del tiempo de digestión.
- Figura 34 Evolución del bióxido de carbono y del monóxido de carbono en función del tiempo de digestión de la pula del café (Reactor 2)
- Figura 35 Evolución del bióxido de carbono y del monóxido de carbono en función del tiempo de digestión de la pula del café (Reactor 1)
- Figura 36. Evolución de los hidrocarburos de C1-C8 del Reactor 4 durante los procesos de la digestión y de la combustión.
- Figura 37. Evolución de los hidrocarburos de C1-C8 del Reactor 4 durante los procesos de la digestión y de la combustión.
- Figura 38. Evolución de los hidrocarburos de C1-C8 del Reactor 4 durante los procesos de la digestión y de la combustión.
- Figura 39. Evolución de los hidrocarburos de C1-C8 del reactor 4 durante los procesos de la digestión y de la combustión.
- Figura 40. Evolución de los hidridos, los óxidos y los peróxidos del Reactor 4 durante los procesos de la digestión y de la combustión.
- Figura 41. Evolución de los hidridos, los óxidos y los peróxidos del Reactor 4 durante los procesos de la digestión y de la combustión.
- Figura 42. Evolución de los hidridos, óxidos y peróxidos del Reactor 4 durante los procesos de la digestión y de la combustión.
- Figura 43. Evolución de los hidridos, óxidos y peróxidos del Reactor 4 durante el proceso de digestión y de la combustión de HI.
- Figura 44. Evolución de las cetonas, alcoholes, aldehídos y éteres del reactor 4 durante los procesos de la digestión y de la combustión.
- Figura 45. Evolución de las cetonas, los alcoholes, los aldehídos y los ésteres del Reactor 4 durante los procesos de la digestión y de la combustión.

Figura 46. Evolución de las cetonas, los alcoholes, los aldehídos y los ésteres del Reactor 4 durante los procesos de la digestión y de la combustión.

Figura 47. Evolución de las cetonas, los alcoholes, los aldehídos y los ésteres del Reactor 4 durante los procesos de la digestión y de la combustión.

Figura 48. Evolución de las cetonas, los alcoholes, los aldehídos y los ésteres del Reactor 4 durante los procesos de la digestión y de la combustión.

Figura 49. Evolución de las cetonas, los alcoholes, los aldehídos y los ésteres del Reactor 4 durante los procesos de la digestión y de la combustión.

Figura 50. Evolución de los compuestos nitrogenados del Reactor 4 durante los procesos de la digestión y de la combustión.

Figura 51. Evolución de los compuestos nitrogenados del Reactor 4 durante los procesos de la digestión y de la combustión.

Figura 52. Evolución de los compuestos nitrogenados del Reactor 4 durante los procesos de la digestión y de la combustión.

Figura 53. Evolución de los compuestos que contienen azufre del Reactor 4 durante los procesos de la digestión y de la combustión.

Figura 54. Evolución de los compuestos que contienen azufre del Reactor 4 durante los procesos de la digestión y de la combustión.

Figura 55. Evolución de los compuestos halogenados del Reactor 4 durante los procesos de la digestión y de la combustión.

Figura 56. Evolución de los compuestos halogenados del Reactor 4 durante los procesos de la digestión y de la combustión.

Figura 57. Evolución de los compuestos halogenados en el Reactor 4 durante los procesos de la digestión y de la combustión

## Lista de Tablas

Tabla 1. Producción efectiva de café en el Mundo (Documento de la FAO Perspectivas a mediano plazo de los productos básicos agrícolas proyecciones al año 2010).

Tabla 2. Procesos Químicos o Físicoquímicos

Tabla 3. Energía Equivalente (valor energético) Biogás vs otras fuentes. (Empresa centro riego Vialley 2008)

Tabla 4. Ventajas y desventajas de las técnicas de eliminación de agua.

Tabla 5. Ventajas y desventajas de las técnicas de eliminación del H<sub>2</sub>S.

Tabla 6. Ventajas y desventajas de las técnicas de eliminación del H<sub>2</sub>S.

Tabla 7. Ventajas y desventajas de las técnicas de eliminación del H<sub>2</sub>S.

Tabla 8. Ventajas y desventajas de la técnica para eliminar Siloxanos

Tabla 9. Ventajas y desventajas de las técnicas de eliminación del CO<sub>2</sub>.

Tabla 10. Ventajas y desventajas de las técnicas de eliminación del CO<sub>2</sub>.

Tabla 11. Características generales del biogás

Tabla 12. Resumen de las emisiones y la puesta en marcha (en MJ de biogás), en la producción de biogás para varias materias primas con diferente digestión (Borjesson and Berlund 2006).

Tabla 13. Contenido de los Residuos Agrícolas del café.

Tabla 14. Contenido de la Composición de las excretas.

Tabla 15. Contenido ruminal de la excretas del ganado vacuno

Tabla 16. Contenido de los Reactores

Tabla 17. Tiempos de Retención.

Tabla 18. Composición del Reactor 1 y variación del pH en el tiempo de digestión.

Tabla 19. Composición del Reactor 2 (Pulpa de café)

Tabla 20. Contenido del Reactor 3

Tabla 21. Contenido del Reactor 4

- Tabla 22. Contenido del reactor 1A (agua/pulpa de café/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / excretas de ganado vacuno)
- Tabla 23. Contenido del reactor 2A (pulpa de café/pergamino/excretas de ganado vacuno/agua/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ).
- Tabla 24. Resultado de análisis de FT-IR para la retención de azufres.
- Tabla 25. Compuestos Sólidos (volátiles y totales) de los sustratos usados para la producción del biogás.
- Tabla 26. Contenido de la pulpa de café.
- Tabla 27. Contenido del Reactor 1 (estiércol de ganado vacuno)
- Tabla 28. Hidrocarburos de ( $\text{C}_1\text{--}\text{C}_8$ ) contenidos en la producción del biogás y la combustión (Reactor 4).
- Tabla 28A. Hidrocarburos ( $\text{C}_1\text{--}\text{C}_8$ ) generados durante la combustión del Reactor 4.
- Tabla 29. Hidridos, óxidos, y peróxidos presentes en la digestión y la combustión.
- Tabla 29A. Hidridos, óxidos, y peróxidos generados durante la combustión del biogás.
- Tabla 30. Cetonas, Alcoholes, Aldehídos, y Esteres contenidos en el biogás del Reactor 4.
- Tabla 30A. Cetonas, Alcoholes, Aldehídos, y Esteres contenidos en el biogás del Reactor 4.
- Tabla 31. Compuestos Nitrogenados contenidos en la digestión y la combustión del biogás en el Reactor 4.
- Tabla 31A. Compuestos Nitrogenados contenidos en la digestión y la combustión del biogás en el Reactor 4.
- Tabla 32. Compuestos contenidos de azufre durante el proceso de digestión y combustión del Reactor 4.
- Tabla 32A. Compuestos contenidos de azufre durante el proceso de digestión y combustión del Reactor 4.
- Tabla 33. Compuestos halogenados durante la digestión y la combustión del Reactor 4.
- Tabla 33A. Compuestos halogenados durante la digestión y la combustión del Reactor 4.

## Resumen

En el presente trabajo se ha planteado analizar el biogás durante el proceso de digestión y el proceso de co-digestión de uno de los desechos que no se pueden dejar a un lado "El desecho del café" pues se sabe que México tan solo en el año 2010 obtuvo una producción de 5 millones de sacos de café es por ello que en este trabajo se analizó el bagazo de café, así como el pergamino que también es un subproducto más.

Para la digestión del biogás se trabajó con el método tradicional, así como el método de nixtamalización, un método milenario utilizado en la actualidad, ya que se sabe que el bagazo de café es una biomasa lignocelulósica que requiere de tratamientos para degradarla y someterla a una digestión anaeróbica.

Se analizaron los sólidos volátiles, así como los sólidos totales de cada una de las muestras de los reactores (Blancos de café, excremento de ganado vacuno, y la mezcla de ambos) durante el inicio, después de tres meses y al finalizar el proceso de producción.

Para el proceso de combustión se diseñó un combustor en donde se mezcla aire/biogás para obtener las emisiones durante el proceso de la combustión.

Los reactores que se diseñaron se pusieron a prueba en las diferentes estaciones del año, poniendo principal atención a los factores de temperatura y pH ya que estos afectan directamente a la bacteria metanogénica.

Las técnicas utilizadas para el análisis tanto de la digestión como de la co-digestión fueron la cromatografía de gases y la espectroscopia con transformada de Fourier. Así como las diferentes técnicas de purificación.

En el cromatógrafo de gases el análisis que se realizó fue cuantitativo y solo de los compuestos principales ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ) que reporta los artículos, mientras que en el espectrómetro se realizaron pruebas por triplicado de 280 elementos de los cuales no todos están reportados en la literatura. Durante el desarrollo de este trabajo se observaron las variaciones de cada uno de los parámetros, así como calidad del biogás durante el proceso de la digestión y el proceso de combustión, dando resultados favorables a la utilización del bagazo del café. El análisis de las emisiones de la combustión del biogás obtenido mostró que los principales gases combustibles se oxidaron en una fuerte proporción, quedando únicamente trazas de estos compuestos. Los análisis de las emisiones de combustión muestran que el  $\text{H}_2\text{S}$  y el HI, que estaban presentes en altas concentraciones en el biogás, fueron combustionados, generando fuertes cantidades de calor. Sin embargo, el análisis de las emisiones de la combustión del biogás mostró que nuevos compuestos se forman durante la combustión del biogás. Estos compuestos indican que un sistema de pos-combustión catalítico sería necesario para evitar su emisión a la atmósfera. Estos compuestos podrían ser nefastos en el medio ambiente y en la salud humana como el metil-isocianato.

## Abstract

In this work is presented the analysis of the biogas production by co-digestion process of coffee pulp waste and cow dung. The production of coffee is one of the most important economic activities in Mexico, for example in 2010 there were about 5 million of coffee's grain sacks. The coffee waste was available along all the development of this work.

The biogas was produced by digestion of coffee's lignocellulosic waste, a traditional method based in bio-degradation and anaerobic digestion. The samples for all the studies were taken following the data validation's established methodology. It was analyzed the concentration of volatile and total solids of samples from the three reactors operating at the same experimental conditions but changing the reaction composition in every reactor (coffee targets, cow dung and mixture of both precursors). The samples correspond to the starting, after 3 months and ending of the experiments. The studies related to the combustion process were based in the design of a combustion reactor where it was mixed air/biogas at some experimental conditions. The gasses produced from the combustion process were analyzed by analytical methods.

The reactors were operating along the four seasons in a year. The control of variable as temperature and pH was the main activity in this part of the process. It was observed that temperature and pH affect significantly the production of metanogenic bacteria responsible of waste digestion for production of biogas. Gas chromatography, FT Spectroscopy and gas purification were used as analytical techniques for the study of digestion and co-digestion of organic waste. The analysis biogas combustion by gas chromatography showed the presence of main compounds  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , and the complementary study carried out by FT spectroscopy showed the presence of 280 chemical compounds. Some of those compounds produced from the combustion of this kind of biogas have never been discussed in the literature. It was possible to establish the experimental conditions to obtain a good quality biogas by the digestion and combustion processes of coffee waste precursor. It was also possible to discuss the oxidation of the main fuel gases presented in the biogas. The gas emission analysis showed the combustion of a high content of  $\text{H}_2\text{S}$  and HI in the biogas, contributing to the calorific capacity of the total product. However, the same analysis showed the formation of new chemical compounds at the combustion stage, probably due to the effect of incomplete ignition of species. The appearance of these new compounds indicate that it is necessary to consider gas traps in the post-combustion process to avoid the emission of these gasses to the atmosphere, because it could cause some health problems as it is the case of methyl-isocyanate produced at the combustion process of biogas.

**OBJETIVO PRINCIPAL.**

ESTUDIAR LA CO-DIGESTIÓN DE LOS RESIDUOS DE CAFÉ CON UNA MEZCLA DE EXCRETAS DE GANADO VACUNO Y AGUA, PARA LA DETECCIÓN DE COMPUESTOS NO REPORTADOS EN EL PROCESO DE COMBUSTIÓN DEL BIOGÁS.

**OBJETIVOS SECUNDARIOS:**

- Se desarrollo una metodología para la obtención de biogás a partir del bagazo del café.
- Se desarrollo un sistema de análisis para determinar las concentraciones del biogás y de esta manera optimizar el proceso.
- Se determinó la presencia de compuestos contaminantes en el biogás a partir del proceso de co-digestión y del proceso de combustión.

**Metas**

- Se establecieron las condiciones adecuadas para la co-digestión del bagazo del café: Temperatura adecuada (45°C); pH adecuado (7); grado de hidratación adecuado (50%) y variación de temperaturas en reactores de biomasa de 20 Lt de capacidad.
- Se determinó la producción de metano en función del tiempo de co-digestión.
- Se establecieron las condiciones óptimas para la producción a gran escala de biogás a partir de grandes cantidades de biomasa que actualmente generan únicamente problemas como la proliferación de bacterias patógenas, insectos y obviamente la emisión incontrolada a la atmósfera de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> los cuales son los principales gases de efecto invernadero.

## Capítulo I

### Antecedentes

En el siglo XXI los recursos de los combustibles fósiles no son considerados como sustentables desde el punto de vista ambiental y ecológico. En la actualidad el 90% de la energía utilizada por el transporte es de origen fósil y sus usos están asociados a las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera (Chandra, Takeuchi 2012).

Cada año la tierra recibe más de 15 billones de toneladas de CO<sub>2</sub> en la atmósfera. La ignición de los combustibles fósiles contribuye a incrementar el nivel de CO<sub>2</sub> en la atmósfera, el cuál es directamente asociado al calentamiento global (Chandra, Takeuchi 2012).

Por lo tanto existe un gran interés en la producción y en el uso de combustibles de origen vegetal, así como de los desechos orgánicos para el desarrollo sostenible de la economía y de la sociedad (Tom Bond\*, Michael R. Templeton 2011).

Una definición de biomasa reciente es la siguiente: **La biomasa se refiere a cualquier tipo de materia orgánica que haya tenido su origen inmediato como consecuencia de un proceso biológico, y comprende tanto a los de origen vegetal como a los de origen animal (JPDEATH-TENSHI 2009).**

Por lo tanto, se puede decir que la biomasa es el único recurso primario de energía adecuado y renovable que puede ofrecer combustibles alternativos de transporte en corto plazo (Chandra, Takeuchi 2012).

Esta biomasa pertenece a la segunda generación de la producción de biocombustibles, (a diferencia de los combustibles considerados de primera generación como lo son el etanol y el biodiesel que se producen mediante técnicas conocidas a partir de cultivos tradicionales como la caña de azúcar, el maíz y el sorgo entre otros), y se centra principalmente en la creación de biocombustibles a partir de los recursos renovables, lo que podría ayudar a minimizar el consumo de combustibles fósiles y a la producción de CO<sub>2</sub> para prevenir el calentamiento global de la tierra (Leo Petrus and Minke A. Noordermeer 2006).

Estos biocombustibles pertenecientes a la segunda generación, tienen el potencial para reducir las emisiones de CO<sub>2</sub>, porque la mayoría de ellos son plantas, las cuales con el proceso de fotosíntesis (conversión de materia inorgánica en materia orgánica gracias a la energía que aporta a luz) convierten al CO<sub>2</sub> y al agua en azúcares a medida que crecen (Osamu K, Carl HW 1989).

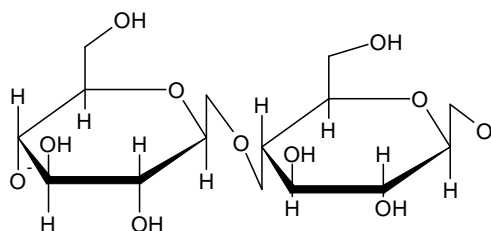


## 1.0 Naturaleza y tipos de biomasa según su composición.

Los componentes principales de la biomasa (hidratos de carbono, lípidos y proteínas) se encuentran en una proporción relativa variable según la naturaleza de dicha biomasa. Podemos decir, en general, que en los vegetales, la materia orgánica está constituida en su mayoría por hidratos de carbono, principalmente en forma de compuestos lignocelulósicos, o amiláceos, y en menor proporción por lípidos y compuestos orgánicos nitrogenados (fundamentalmente proteínas) (E.Ryckebosch, M Drouillon, Vervaeren 2011). En base a esto la biomasa se divide en tres categorías.

- **Biomasa lignocelulósica.** Es la biomasa donde predomina la celulosa, la hemicelulosa, la holocelulosa y la lignina. Un ejemplo de esta biomasa es la paja, la madera o la leña y el bagazo del café (centro de estudio).
- **Biomasa amilácea.** Es la biomasa en donde predominan los hidratos de carbono en forma de polisacáridos. Un ejemplo de esta biomasa son los cereales o las papas.
- **Biomasa azucarada.** Es la biomasa que tiene en su constitución azúcares y monosacáridos (glucosa o fructuosa) o disacáridos como la sacarosa. Un ejemplo representativo es la remolacha y la caña de azúcar. Además se sabe que por su contenido hídrico, también se puede distinguir a la biomasa, en seca, con menos del 13% de humedad y la biomasa semiseca o fresca que puede llegar a tener un 90% de agua.

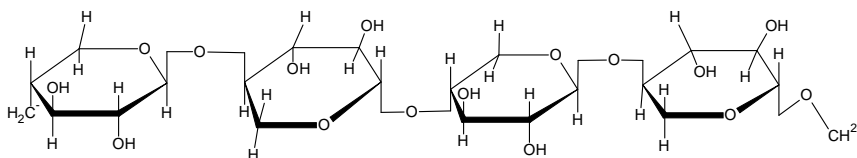
Para entender un poco más sobre la biomasa lignocelulósica debemos tomar en cuenta sus principales componentes y saber cómo está estructurado dando inicio con los siguientes compuestos: La celulosa que se muestra en la Figura 1 es un polímero lineal de masa molecular superior a 100,000 compuestos por unidad de D-glucosa ( $C_6H_{10}O_5$ ) unidas entre ellas por enlaces tipo éter llamados enlaces glucosúricos. Su estructura es la misma para todos los vegetales, solo varía el grado de polimerización.



**Figura 1. Estructura de la celulosa**

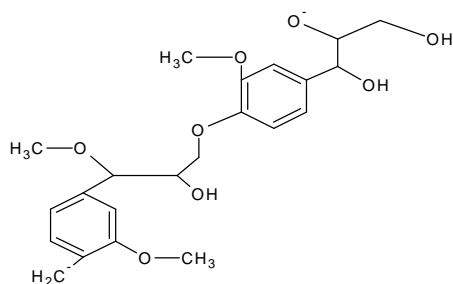
La hemicelulosa que se observa en la Figura 2 es un polímero ramificado de masa molecular inferior a 30,000 compuestos que contiene de 50 a 200 unidades de D-

xilosa ( $C_5H_{10}O_5$ ) o de D-manosa ( $C_6H_{12}O_6$ ). Los xilanos, llamados frecuentemente, polímeros de D-manano, están presentes fundamentalmente en las resinas.



**Figura 2. Estructura de la hemicelulosa**

La lignina que se observa en la Figura 3 es un agente de unión de las fibras de celulosa entre sí. Es un polímero tridimensional de unidades fenilpropano con gran número de ciclos aromáticos unidos entre ellos por ciclos furano o enlace éter. La proporción exacta de la lignina depende de cada tipo de vegetal. (G. Antolín; Hirsuta Mata 1989).



**Figura 3. Estructura de la Lignina**

### 1.1 Procesos de transformación de la biomasa.

Sabemos que la mayor parte de la biomasa se recupera con características poco adecuadas para su aprovechamiento directo, pero se pueden transformar sus propiedades fisicoquímicas (Dieter Deubleinand, Angelika Steinhauer 2008), con el fin de adaptarse a las instalaciones en las que es posible su aprovechamiento energético. Se considera que existen tres tipos de procesos (los procesos termoquímicos, los procesos biológicos, y los procesos físicos) los cuales se describirán solo los utilizados en esta tesis.

- **Procesos Termoquímicos.**

Es el proceso en el cuál se modifican las características químicas de la biomasa y como consecuencia sus características físicas. Dentro de estos procesos termoquímicos se pueden distinguir los siguientes:

- a) **Proceso de combustión:** Sabemos que es la reacción de oxidación de la biomasa generalmente utilizando aire como oxidante y su objetivo es aprovechar el contenido energético de la biomasa.
- **Procesos químicos o bioquímicos.** Es el proceso en el cual se modifican las características químicas de la biomasa al someterla a determinadas reacciones. Dentro de estos procesos se pueden distinguir los siguientes:
- a) **Digestión anaeróbica:** Es la transformación que sufren determinados residuos orgánicos biodegradables por la acción de un determinado tipo de bacteria en ausencia de aire a temperaturas ligeramente superiores a la ambiental y a lo largo de un periodo de tiempo prolongado. El gas generado “biogás” es muy rico en metano y se puede enriquecer aún más tras someterlo a procesos de adsorción de CO<sub>2</sub>. Su utilización es variada, como combustible para calefacción o para generación eléctrica a partir de motores de combustión interna (en donde la producción de biogás tiene mayor futuro), tanto a gasolina como diesel.

El gas obtenido por fermentación o digestión anaeróbica tiene un octanaje (numero de octanos en el carburante), que oscila entre 100 y 110RON (Research Octane number) lo cual lo hace muy adecuado para su uso en motores de alta relación volumétrica de compresión, por otro lado una desventaja es su baja velocidad de encendido (Yao-Hua, Shu Sheng, Wen-Hua 2010).

En los motores de Ciclo Otto, el carburador convencional es reemplazado por un mezclador de gases. Estos motores son arrancados con gasolina y luego siguen funcionando con un 100% de biogás, con una disminución de la potencia máxima del 20% al 30% (Yoon, Sik Lee 2011). De esta manera estos motores pueden funcionar con distintas proporciones de biogás/diesel y pueden convertirse fácil y rápidamente de un combustible a otro lo cual los hace muy confiables. Aunque las aplicaciones más comunes y viables son las de pequeña escala, quizá uno de sus beneficios más importantes es la eliminación de residuos que pueden ser muy contaminantes.

- **Procesos Físicos.**

Los procesos físicos son requisitos para ser transformaciones químicas o termoquímicas, o soluciones para mejorar el comportamiento de la biomasa. Entre estos procesos físicos se pueden citar los siguientes:

- a) **Triturado:** Sólo tiene como objetivo la disminución del tamaño de las partículas de biomasa así como su homogenización.
- b) **Secado:** Eliminar el contenido de la humedad de la biomasa es imprescindible para someterla de forma eficiente a procesos como la gasificación, o incluso la combustión.

Los procesos que intervinieron en la transformación del bagazo del café fueron el proceso físico (secado del bagazo del café), con antelación a un proceso Biológico (digestión anaeróbica del bagazo del café), y más tarde a un proceso termoquímico (combustión).

## **1.2 Propiedades y pre-tratamientos de la biomasa lignocelulósica (bagazo de café).**

La biomasa vegetal (bagazo del café) esta compuesta principalmente de celulosa, hemicelulosa y lignina junto con pequeñas cantidades de pectina, proteína, extracto (materiales estructurales no solubles tales como azúcares, material nitrogenado, la clorofila y las ceras) y minerales inorgánicos (Chandra, Takeuchi, and Hasegawa 2012).

Casi la totalidad del café en el mundo se obtiene de las zonas subtropicales y tropicales en su mayoría países en desarrollo o subdesarrollados, de la producción de café no solo depende un gran número de personas (25 millones en el mundo), también dependen las proyecciones de consumo que aumentan anualmente 0.4% como se observa en la Tabla 1.

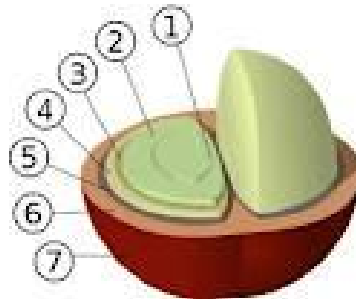
La Tabla 1 muestra que el primer productor mundial de café es Brasil rondando los 20 a 25 millones de sacos (60Kg por saco) anuales. En 2010 la producción mundial ascendió a 7 millones de toneladas (117 millones de sacos).

América Latina y el Caribe siguen siendo las principales regiones productoras de café en el mundo.

La producción en México para el 2010 fue de 273,000 toneladas (5millones de sacos) datos que se pueden observar en la Tabla 1.

Observando estos datos se puede concluir que el bagazo de café también van en aumento, y que no pueden quedar al aire libre millones de toneladas sin aprovechar esta biomasa (bagazo) como un subproducto para la generación de calor o energía.

La Figura 4 muestra los componentes del fruto del café, de los cuales para la producción de biogás se utilizó el epicarpio (cáscara del café) y el endocarpio (papelillo). Estos dos elementos son desechados después del despulpado del fruto.



**Figura 4. Componentes del fruto de café**

1. Corte central
2. Endospermo o grano limpio
3. Piel plateada o tegumento
4. Endocarpio o pergamino (utilizado para la producción de biogás)
5. Capa de pectina
6. Mesocarpio o mucílago
7. Epicarpio o cáscara (utilizada para la producción de biogás)

En este tipo de biomasa vegetal la lignocelulosa es el componente principal de las paredes celulares vegetales y comprende una gran parte de los residuos sólidos urbanos, residuos de cosechas (café), arboledas, residuos forestales y muchos cultivos energéticos.

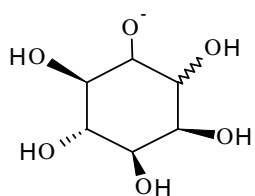
La madera tiene mayor cantidad de celulosa esta cantidad va del 39% al 41%, mientras que la paja cualquiera que esta sea solo contiene el 30.2% de celulosa, y el bagazo de café contiene 38.01% de celulosa, ya que contiene un 38.5% de hemicelulosa.

Los azúcares dominantes en hemicelulosa son la manosa en maderas blandas y la xilosa en maderas duras y residuos agrícolas como se observa en la Figura 5 (Persson T, Matusiak M, Zacchi G. 2006).

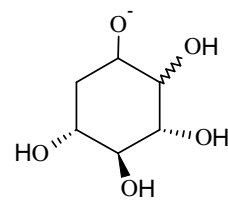
La columna vertebral de la hemicelulosa es otro homopolímero o un polímero etéreo con ramas cortas unidas por enlaces  $\beta$ -1,4-glucano y ocasionalmente  $\beta$ -1,3-glucano como se observa en la Figura 6.

**Tabla 1. Producción efectiva de café en el Mundo (Documento de la FAO Perspectivas a mediano plazo de los productos básicos agrícolas proyecciones al año 2010).**

	Efectivas			Tasa de crecimiento	
	Promedio	Promedio	Efectivas		
	1988-1990	1998-2000	2010	1988-1990	1998-2000
	Miles de toneladas			% anual.	
<b>Mundo</b>	<b>559</b>	<b>6688</b>	<b>7033</b>	<b>1.9</b>	<b>0.5</b>
En desarrollo	559	6688	7033	1.9	0.5
África	1139	961	1114	-1.7	1.5
Camerún	112	99	124	-1.2	2.2
Cote d'Ivoire	232	149	217	-4.3	3.8
Etiopia	181	177	207	-0.2	1.6
Kenya	89	79	88	-1.2	1.1
Uganda	143	207	222	3.8	0.7
Otros	383	251	257	-4.1	0.2
<b>Asia</b>	<b>778</b>	<b>1413</b>	<b>1732</b>	<b>6.1</b>	<b>2.1</b>
India	153	300	409	7.0	3.1
Indonesia	422	554	654	2.8	1.7
Filipinas	70	43	48	-4.9	1.3
Tailandia	60	55	59	-0.9	0.7
Vietnam	69	459	561	20.9	2.0
Otros	5	2	1	-8.3	-5.9
<b>América Latina y el Caribe</b>	<b>3577</b>	<b>4215</b>	<b>4037</b>	<b>1.7</b>	<b>-0.4</b>
Brasil	1496	2103	1339	3.5	-4.4
Colombia	754	699	747	-0.8	0.7
Costa Rica	145	128	194	-1.2	4.2
El Salvador	135	112	165	-1.9	3.9
Guatemala	195	293	348	4.2	1.7
México	315	276	273	-1.3	-0.1
Otros	538	604	970	1.2	4.8
<b>Oceanía</b>	<b>65</b>	<b>100</b>	<b>150</b>	<b>4.4</b>	<b>4.2</b>
Papua Nueva Guinea	65	100	150	4.4	4.2



Manosa



Xilosa

**Figura 5. Azúcares dominantes en la hemicelulosa**

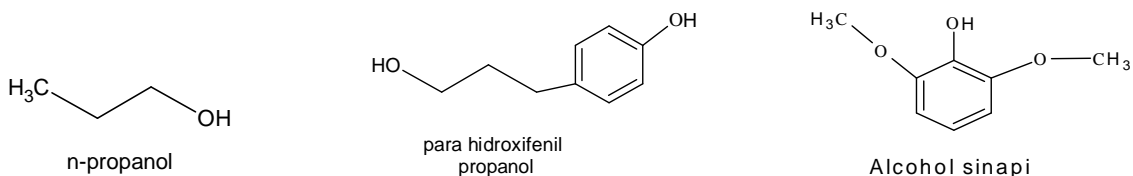


**Figura 6 Enlaces  $\beta$  1-3 glucano,  $\beta$  1-4 glucano**

En contraste con la celulosa, los polímeros presentes en la hemicelulosa son fácilmente hidrolizables.

La lignina es una molécula muy grande y compleja construida de unidades de monómeros fenólicos unidos en una estructura tridimensional.

Existen tres alcoholes fenilpropiónicos como monómeros de la lignina: alcohol coferil (n-propanol), alcohol cumaril (p-hidroxifenil propanol) y alcohol sinapi (siringil) como se observa en la Figura 7. Los enlaces ésteres unen estos monómeros fenólicos dando juntos enlaces (alkil-aril, alquil-alkil, y aril-aril). La lignina proporciona un soporte estructural y es casi impermeable. Este soporte estructural es uno de los mayores inconvenientes para la utilización de materiales lignocelulósicos en la fermentación, y en la digestión anaerobia, ya que hace a la lignocelulosa resistente a la degradación química y biológica. Es por esta razón que a este tipo de biomasa lignocelulósica se le da un pre-tratamiento para su degradación.



**Figura 7 Monómeros de la Lignina.**

### 1.3 Procesos de pre- tratamiento de la biomasa lignocelulósica.

La lignina y la lignocelulosa le dan a la biomasa una protección de barrera, además de proporcionarle una resistencia a la degradación química o bioquímica. Para la conversión de la biomasa a combustible, la celulosa y la hemicelulosa del bagazo de café deben ser reducidas a sus monómeros correspondientes (azúcares) de modo que esos azúcares los puedan utilizar los microorganismos para su conversión de energía, el cuál es un proceso biológico natural.

El objetivo del pre-tratamiento es romper la capa impermeable de la lignina de modo que la celulosa y la hemicelulosa presentes en la biomasa se hidrolicen por los microorganismos y se conviertan en simples azúcares.

La Figura 8 muestra el esquema del efecto del pre-tratamiento de la biomasa lignocelulósica (al bagazo del café como biomasa se le hizo este tratamiento). Este pre-tratamiento tiene como único objetivo seccionar a la lignina en sus monómeros correspondientes.

Los procesos de pre-tratamiento son en general clasificados en tres categorías:

- Mecánicos o físicos
- Químicos y fisicoquímicos
- Biológicos.

El proceso mecánico o físico tiene como objetivo reducir a la biomasa a un tamaño adecuado para poder someterla a la degradación. (Tahezadeh, MJ. Karim K. 2008). El componente celulósico de los materiales lignocelulósicos puede ser degradado a fibras frágiles y de bajo peso molecular como oligosacáridos y la celobiosa.

En la Tabla 2 se observa el proceso químico o fisicoquímico. En esta Tabla se muestran los pre-tratamientos a la biomasa con los álcalis para tratar de romper la capa impermeable de la lignina, para que las bacterias que actúen en el tratamiento de descomposición de la materia orgánica no se vean afectadas por la dureza de esta molécula (Tahezadeh, MJ. Karim K. 2008).

Estos métodos son los procesos más eficaces y prometedores para aplicaciones de la industria y en especial se aplicó en esta tesis el pre-tratamiento con álcalis.

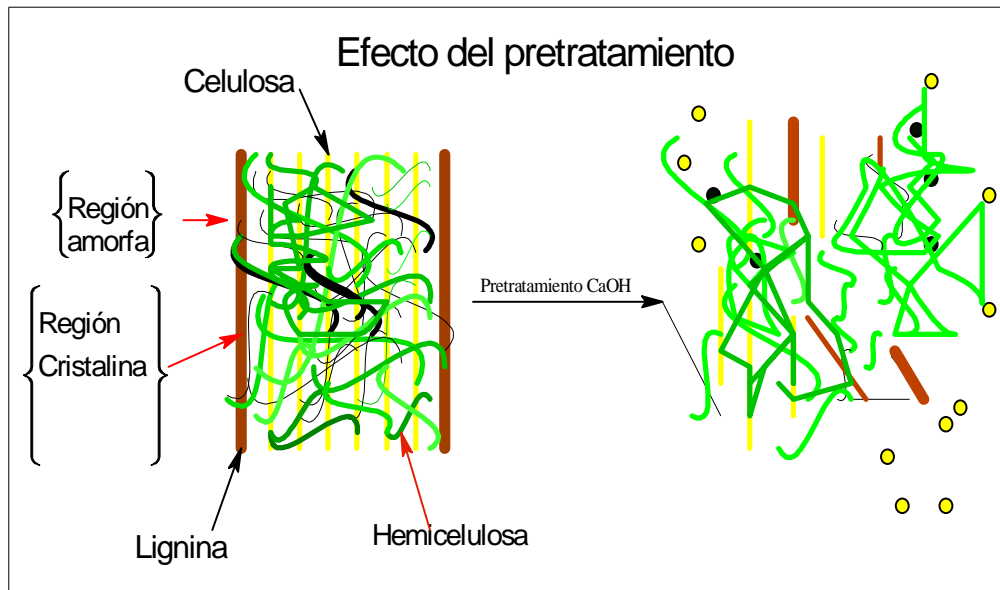
Otro de los tratamientos es el proceso biológico en el cual se trata a la biomasa con hongos para reducir el grado de polimerización de la celulosa (Tahezadeh, MJ. Karim K. 2008).

El tratamiento con hongos tiene un bajo requerimiento de energía sin necesidad de químicos.



**Tabla 2. Procesos Químicos o Físicoquímicos**

<b>Método/proceso Químico/Físicoquímico</b>	<b>Tipo</b>	<b>Posible cambio en la biomasa y observaciones notables</b>
Alcalino	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hidróxido de sodio</li> <li>• Hidróxido de Potasio</li> <li>• Hidróxido de calcio</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Orden de eficacia de los álcalis NaOH&gt;Mg(OH)<sub>2</sub>&gt;Ca(OH)<sub>2</sub></li> <li>• Incremento en el área.</li> <li>• Disminución parcial o completa de la cristalinidad de la celulosa.</li> <li>• Disminución en el grado de polimerización. Hidrólisis parcial ó completa de hemicelulosa</li> </ul>
Acido	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Acido sulfúrico</li> <li>• Ácido Clorhídrico</li> <li>• Acido fosfórico</li> </ul>	
Gas	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dióxido de cloro</li> <li>• Dióxido de Nitrógeno</li> <li>• Dióxido de azufre</li> </ul>	Estos métodos son los procesos más eficaces y prometedores para aplicaciones industriales
Explosión	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Explosión de vapor</li> <li>• Amoniaco explosión de fibra.</li> <li>• Explosión de bióxido de carbono</li> <li>• Explosión de bióxido de azufre</li> </ul>	Estos métodos son los procesos más eficaces y prometedores para aplicaciones de la industria
Agentes oxidantes	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Peróxido de hidrogeno</li> <li>• Oxidación húmeda</li> <li>• Ozonólisis</li> </ul>	
Extracción de solventes de la lignina	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Etanol-Agua</li> <li>• Benceno-Agua</li> <li>• Butanol- Agua</li> <li>• Etilenglicol</li> </ul>	



**Figura 8. Efecto del pre-tratamiento de la biomasa lignocelulósica.**

El pre-tratamiento debe cumplir con los siguientes requerimientos:

- Debe mejorar la formación de azúcares o debe tener la capacidad de formar posteriormente los azúcares en el proceso de hidrólisis.
- Debe evitar la degradación o la pérdida de carbohidratos.
- Se debe evitar la formación de bio-productos que son inhibidores para el subsecuente proceso de hidrólisis y fermentación.
- Debe ser de bajo costo.

#### **1.4 Producción de biogás.**

La producción de biogás mediante la digestión anaeróbica ofrece ventajas significativas sobre otras formas de tratamientos de residuos de acuerdo a la Agencia Internacional de Energía (Bedoya, Saxena, Cadavid 2012) estos beneficios son:

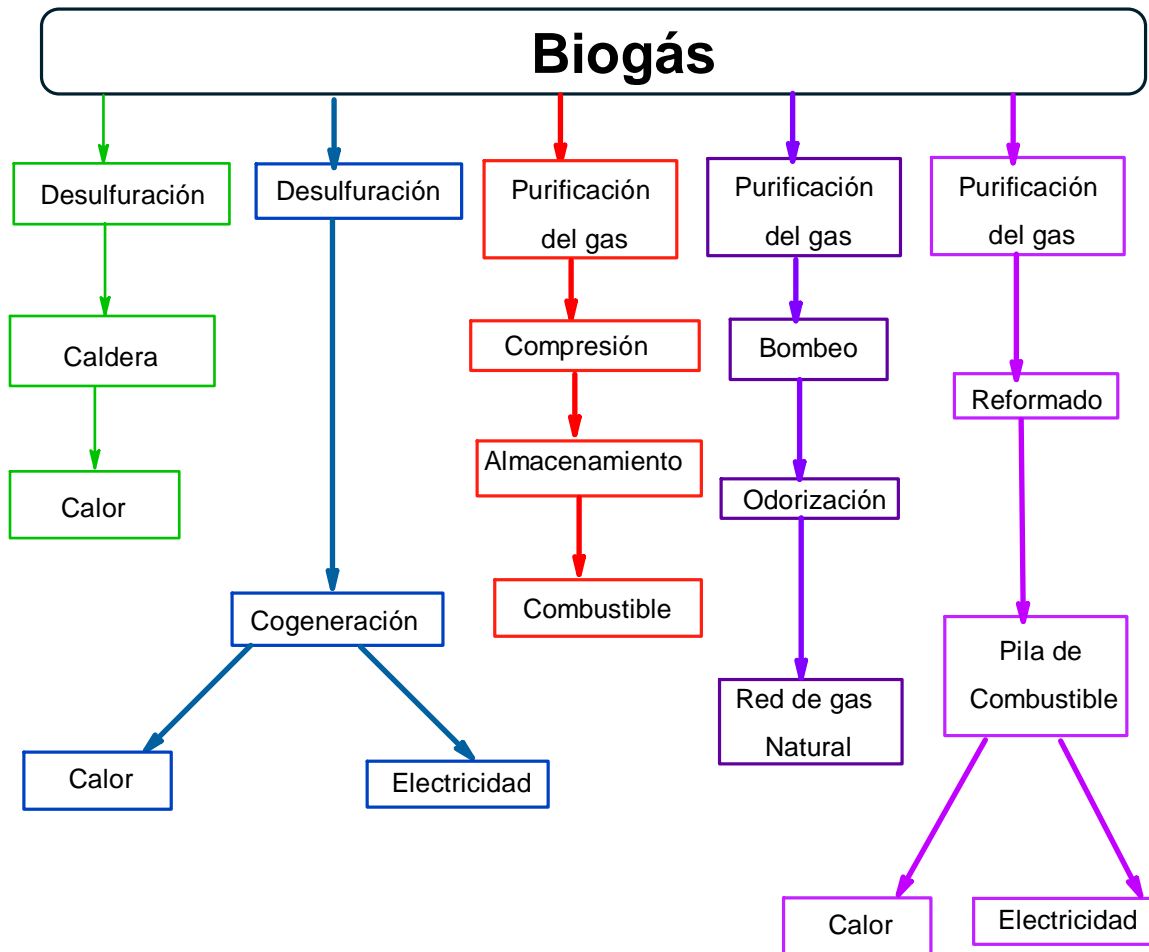
- Requiere de menos tierra, que los tratamientos de residuos de desechos para compostaje aeróbico.
- Tiene mayor éxito en el tratamiento de desechos húmedos de menos del 40% de materia seca. (Mata- Álvarez 2002).

- Es más efectivo en la eliminación patógena (Bendixen, 1994; Lund et. Al. 1996; Sahistrom, 2003). Esto es especialmente cierto para los digestores de múltiples estados (Kunte et. Al. 2004; Sahlstrom, 2003) o si se incluye una fase de pasteurización en el proceso.
- Produce mínimas emisiones de olor, debido a que el 99% de componentes volátiles se descomponen tras su combustión oxidativa. Por ejemplo el ácido sulfhídrico forma dióxido de azufre (Smet et. al. 1999).
- Presenta un alto grado de cumplimiento de muchas de las estrategias nacionales implementadas para reducir la cantidad de residuos biodegradables en los vertederos (Elizabeth Lokey, 2009).
- Los lodos producidos (digestados) son fertilizantes mejorados, que están disponibles para plantas y el subsuelo (Traub 1995, Pain y Herpherd, 1995).
- Reduce significativamente las emisiones de gas de efecto invernadero.
- Otra beneficio es la reducción de las emisiones de óxidos nitrosos ahora considerados como la mayor amenaza hecha por el hombre a la capa de ozono (Ravishankara et al., 2009), y que tienen un potencial de calentamiento global 300 veces más que el CO<sub>2</sub>.
- Contribuye a la menor demanda de fertilizantes sintéticos. El uso del bio-digestado como fertilizante podría reducir las emisiones de efecto invernadero.
- Alto costo en el ciclo de vida efectivo que otras opciones de tratamientos de desechos.

Ahora bien, considerando la versatilidad del biogás y sus diferentes aplicaciones como se muestra en la Figura 9, además de confrontarlo en valor energético con otras fuentes de energía como lo muestra la Tabla 3, sólo existen dos vías para tratarlo:

- Primeramente con una desulfuración si el requerimiento es generar calor, pero además, se requiere realizar una cogeneración como lo muestra la Figura 9. En esta categoría se tienen dos vertientes la de adsorción química en soluciones acuosas; adsorción química del H<sub>2</sub>S en adsorbentes sólidos y la eliminación con disolventes y otras fases líquidas (Abatzoglou and Boivin 2008).
- La purificación o limpieza es una etapa obligatoria independientemente del uso final que se le de al biogás. Los contaminantes que contienen azufre y principalmente H<sub>2</sub>S son la preocupación principal.

Los métodos fisicoquímicos y los procesos de absorción física y adsorción química deben ser estudiados técnica y científicamente, la mayoría de ellos están ahora disponibles comercialmente por empresas con licencia. Si se requiere el biogás como combustible, para un bombeo o simplemente como pila de combustible como lo muestra la Figura 9 (Abatzoglou y Boivin 2008).



**Figura 9.** Necesidades de tratamiento de biogás en función del uso (Nielsen, Seadi 2009)

### 1.5 Avances del biogás en el mundo.

La difusión de la tecnología del biogás cobró impulso en la década de 1970 cuando el precio del petróleo motivó a la investigación de fuentes alternativas de energía. El más rápido crecimiento del uso del biogás fue en la década de los 70s y la primera mitad de la década de los 80s en muchos países de Asia, América Latina, y África.

Durante ese periodo el gobierno chino promovió el uso del biogás por todas las familias de zonas rurales y facilitó la instalación de más de siete millones de digestores (He, 2010). Para la década de los 80s la tecnología del biogás encontró mayor aplicación en la industria, en el tratamiento de desechos urbanos y en la conservación de la energía, y su dispersión bajó en las zonas rurales.

En China a finales de 1988 solo 4.7 millones de digestores caseros fueron reportados, pero desde el comienzo de este siglo ha habido otro aumento rápido en el número de plantas (He, 2010) y para el 2007 hay 26.5 millones de plantas de biogás (Chen et al., 2010), la contundente mejoría de los sistemas caseros con un volumen de 6 a 10 m<sup>3</sup>.

Mientras que en la India había más de 3 millones de plantas de biogás caseras y para finales del 2007 el gobierno de la India proporcionó un subsidio para la construcción de casi 4 millones de plantas de biogás caseras (gobierno de la India 2007).

El sector de biogás europeo cuenta con miles de instalaciones de biogás y países como Alemania, Australia, Dinamarca, y Suiza entre otros son los precursores de esta técnica con el número más grande de plantas de biogás modernas, por ejemplo, Alemania que tiene el primer lugar dentro de la capacidad instalada de biodigestores, prácticamente duplicó el número de unidades, de las aproximadamente 2,500 existentes en el año 2006 y cerró a el año 2010 con 5,000 unidades de biodigestores. En el ranking europeo la siguen Gran Bretaña, Italia y España (Traub Ramos 2010).

En septiembre del 2010 las Naciones Unidas anunciaron la Alianza Global para la Limpieza de Cocinas, que tiene como objetivo entregar 100 millones de cocinas limpias en el 2020 (Smith 2010). Para alcanzar estos objetivos formidables se deben vencer problemas tecnológicos y dar mayor difusión a estas nuevas fuentes de energía.

En nuestro país, dentro del programa estatal de biodigestores en México y dentro del marco del ahorro de energía, se anunciaron 114 millones de pesos para construir 321 biodigestores en los próximos años y apoyo para crear el centro Nacional de Energías Renovables en México (publicación Jueves 22 Mayo 2008 El Herald). Del total de biodigestores, el 5 por ciento se encuentran en granjas porcinas; 85 por ciento, en establos lecheros, y 10 por ciento, en rastros, la mayoría en los estados de Sonora, Jalisco, Puebla, Coahuila y Yucatán como fue mencionado por el ingeniero Pedro Rodríguez Zaragoza, director general de Environmental Fabrics en el año 2010.

**Tabla 3. Energía Equivalente (valor energético) Biogás vs otras fuentes.  
(Empresa centro riego Vialley 2008)**

Valores	Biogás	Gas Natural	Gas Propano	Gas Metano	Hidrogeno
Valor calorífico (KWh/m <sup>3</sup> )	7.0	10	26	10	10
Densidad (Kg/m <sup>3</sup> )	1.8	0.7	2.01	0.72	0.09
Densidad con respecto al aire	0.81	0.54	1.51	0.55	0.07
Límite de explosión (% gas en el aire)	6-12	5-15	2-10	5-15	4-80
Temperatura de encendido	687	650	470	650	585
Máxima velocidad de encendido en el aire (m/s)	0.31	0.39	0.42	0.47	0.43
Requerimiento teórico de aire (m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> )	6.6	9.5	23.9	9.5	2.4

### 1.6 Técnicas de Purificación del biogás.

La importancia de esta técnica para la limpieza del biogás es muy trascendente ya que no se puede utilizar el biogás directamente, debido a las impurezas que contiene el biogás como son: Agua, polvo, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, Siloxanos, Hidrocarburos, NH<sub>3</sub>, la relación O<sub>2</sub>/aire, Cl<sup>-</sup>, y F<sup>-</sup> cada uno de estos elementos ocasiona problemas en la utilización del biogás, la gran mayoría de ellos ocasionan corrosiones y obstrucciones en los equipos en donde se utiliza el biogás (Nicolas Abatzoglou 2008).

El biogás sin tratamiento esta usualmente saturado de agua y la cantidad absoluta de agua depende de la temperatura. A bajas temperaturas el contenido de biogás en el de agua es bajo (Truong, N. Abatzoglou 2005).

### 1.6.1 Los métodos de eliminación del agua

Estos métodos son generalmente basados en:

- a) Separación física del agua condensada.
- b) Secado químico.

Estos métodos para eliminar el agua generalmente podrían eliminar impurezas como espumas y polvos del biogás como se observa en la Tabla 4.

El contaminante más común se sabe que es el  $H_2S$  como se muestra en las Tablas 5, 6 y 7, y otros compuestos conteniendo azufre (por ejemplo mercaptanos tales como  $CH_3SH$ ) que vienen de la fermentación anaerobia de la producción de la molécula orgánica del azufre (proteínas).

Dependiendo de la composición del material orgánico fermentado, el contenido de  $H_2S$  en el biogás puede variar desde 10 a 10,000ppmV (Nicolas Abatzoglou 2008).

Este contaminante además de su mal olor es no deseable en los procesos de recuperación de energía, ya que se convierte en dióxido de azufre ( $SO_2$ ) y ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) altamente corrosivos, insalubres y peligrosos ambientalmente.

Su eliminación es una necesidad para cualquier posible utilización del biogás (Nicolas Abatzoglou 2008). La adsorción con carbón activado para eliminar  $H_2S$  es a menudo dosificado con KI o ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) para incrementar la velocidad de reacción. Hay tres tipos básicos de carbones activados:

- a) *Impregnados catalíticos (regenerables).*
- b) *Carbones impregnados*
- c) *Carbones no impregnados (virgen)*

Los siloxanos como se observa en las Tablas 8 son un grupo de compuestos que contienen enlaces Si-O y radicales orgánicos (metil, etil y otros grupos orgánicos) unidos al átomo de silicio. Los siloxanos causan severos daños a los motores.

**Tabla 4. Ventajas y desventajas de las técnicas de eliminación de agua.**

<b>Método</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
Secado por adsorción	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alta eliminación</li> <li>• Punto de rocío de -10 hasta -20°C.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Inversiones muy caras.</li> <li>• Presión de 6 a 10bar.</li> </ul>
Silica	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bajos costos de operación</li> </ul>	El polvo y los aceites necesitan ser eliminados por anticipado.
Absorción con glicol	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Eliminaciones altas</li> <li>• Punto de rocío de -5 hasta -15°C.</li> <li>• Se eliminan grandes cantidades de polvos de hidrocarburos.</li> <li>• No tóxico.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Inversiones muy caras.</li> <li>• Presiones muy altas 200°C para regeneración.</li> <li>• Volúmenes de gas muy grandes (&gt;500m<sup>3</sup>/h) para ser económico.</li> </ul>
Absorción con sales higroscópicas	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Eficiencia alta en la eliminación.</li> <li>• No tóxico o peligroso.</li> </ul>	No se regeneran
Secado por adsorción	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alta eliminación</li> <li>• Punto de rocío de -10 hasta -20°C.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Inversiones muy caras.</li> <li>• Presión de 6 a 10bar.</li> </ul>

Durante la incineración son oxidados a óxido de silicio, y pueden consecuentemente depositarse como cuarzo micro cristalino en la cámara de combustión, bujías válvulas etc. Los siloxanos pueden ser eliminados por adsorción física con disolventes orgánicos con cadenas de carbón muy grandes en un dispositivo de pulverización o una columna de relleno.



**Tabla 5. Ventajas y desventajas de las técnicas de eliminación del H<sub>2</sub>S.**

<b>Método</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
Biológico con O <sub>2</sub> /aire (en filtros/depuradores/digestor)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Inversiones baratas.</li> <li>• Poco requerimiento de calor y electricidad.</li> <li>• No químicos adicionales o equipos requeridos.</li> <li>• Simple operación y mantenimiento</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Concentraciones de H<sub>2</sub>S (1%-3%).</li> <li>• Implica exceso de O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> en el biogás dificultando la mejora o una limpieza adicional</li> <li>• Una sobredosis de aire en la mezcla explosiva.</li> </ul>
FeCl <sub>3</sub> /FeCl <sub>2</sub> /FeSO <sub>4</sub> (en el digestor)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Inversiones baratas.</li> <li>• Tanques de almacenamiento y una bomba dosificadora.</li> <li>• Bajos requerimientos de electricidad y de calor.</li> <li>• Operaciones simples y de mantenimiento.</li> <li>• Técnica compacta.</li> <li>• H<sub>2</sub>S no esta presente en el biogás.</li> <li>• Aire no esta presente en el biogás.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Eficiencia del (1%-1.5%).</li> <li>• Operaciones muy caras (sales de hierro).</li> <li>• Cambios en el pH/ temperatura.</li> <li>• No benéficos al proceso de digestión.</li> <li>• Es difícil una dosificación correcta.</li> </ul>

Una eliminación completa de siloxanos es difícil de obtenerse debido a que los siloxanos son muy volátiles y se extraen del disolvente a elevadas tasas de flujo de gas. La utilización de la silica gel y el carbón activado muestran eficiencias del 95% en la eliminación de los siloxanos (E.Ryckebosch, M Drouillon 2011)

Para mejorar el biogás a la calidad del gas natural se deben proceder a múltiples etapas.

Después de la eliminación del agua, del H<sub>2</sub>S, de los hidratos de carbono, Siloxanos, y amonía, también se elimina el CO<sub>2</sub> como se observa en las Tablas 9 y 10 estas eliminaciones son necesarias con el fin de obtener la calidad que cumpla con el índice de Wobbe. Este índice indica que el gas comprimido (GC) debe tener un número de Wobbe (W<sub>0</sub>) que varia entre 22 y 30 MJm<sup>-3</sup>, mientras que el gas natural

**Tabla 6. Ventajas y desventajas de las técnicas de eliminación del H<sub>2</sub>S.**

Método	Ventajas	Desventajas
Cama $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}(\text{OH})_3$	Eficiencia >99%.	Sensible al agua
Oxido de lana de acero	También los mercaptanos son capturados.	Costos de operación caros.
Impregnado de astillas de madera o pellets	Inversiones baratas.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Su regeneración es exotérmica.</li> <li>• Riesgo de ignición de la chispa.</li> <li>• La superficie de reacción se reduce en cada ciclo.</li> <li>• Liberación de polvos tóxicos.</li> </ul>
Absorción en agua	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\text{H}_2\text{S}</math> &lt;1.5%.</li> <li>• Muy barata cuando el agua esta disponible (no se regenera).</li> <li>• El <math>\text{CO}_2</math> también es eliminado</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Operaciones caras.</li> <li>• Presiones altas.</li> <li>• Bajas temperaturas.</li> <li>• Técnicas muy difíciles</li> </ul>

(GN) debe de estar en el rango de 40 a 55  $\text{MJm}^{-3}$  y por último el gas licuado de petróleo debe cubrir un rango de 75 a 90  $\text{MJm}^{-3}$ , este número de Wobbe se calcula como lo indica la Ecuación 1.

Como el  $\text{CO}_2$  del gas mejorado se retira, se disminuye la densidad relativa y aumenta el valor calórico, aumentando por consecuencia el índice de Wobbe (E.Ryckebosch, M Drouillon 2011).

### 1.6.2 Las técnicas para la eliminación de $\text{CO}_2$ del biogás son las siguientes:

- Absorción física y química del  $\text{CO}_2$ .*
- Determinación de la presión de adsorción (PSA) y la determinación de vacío de adsorción (VSA).*
- Separación de membrana.*
- Separación criogénica.*
- Enriquecimiento biológico del metano.*

**Tabla 7. Ventajas y desventajas de las técnicas de eliminación del H<sub>2</sub>S.**

Método	Ventajas	Desventajas
Química de adsorción	Pocos requerimientos de electricidad.	Inversiones muy caras de mantenimiento y operación
Membranas	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pérdidas de CH<sub>4</sub> con una eliminación del 98%.</li> <li>• CO<sub>2</sub> también es eliminado.</li> <li>• Posible eliminación &gt;97%.</li> <li>• Bajos costos de operación.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Operaciones caras.</li> <li>• Mantenimiento complejo</li> </ul>
Filtros biológicos		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tratamiento extra de H<sub>2</sub>S para las pérdidas O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> en el biogás en tuberías de calidad.</li> <li>• Implica dificultades</li> </ul>
Adsorción con carbón activado (impregnado con KI 1-5%)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mayor eficiencia (H<sub>2</sub>S &lt;3%).</li> <li>• Alta velocidad de purificación.</li> <li>• Bajas temperaturas de operación.</li> <li>• Técnicas compactas</li> <li>• Mayor capacidad de carga</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Inversiones y operaciones muy caras con pérdidas de CH<sub>4</sub>.</li> <li>• H<sub>2</sub>O y O<sub>2</sub> necesarios para eliminar H<sub>2</sub>S.</li> <li>• El agua puede ocupar los lugares de unión del H<sub>2</sub>S.</li> <li>• Se regenera a 450°C presenta residuos hasta 850°C</li> </ul>

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

**Tabla 8. Ventajas y desventajas de la técnica para eliminar Siloxanos.**

<b>Método</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
Absorción con solventes orgánicos	Eficiencia del 97% en la eliminación.	La eliminación completa no es posible.
Absorción en ácidos fuertes	Eficiencia en la eliminación <95%	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Corrosión.</li> <li>• Problemas ambientales y químicos Peligrosos.</li> </ul>
Absorción en bases fuertes	No existen datos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Corrosión</li> <li>• Precipitación de <math>\text{CO}_3^{2-}</math>.</li> <li>• Químicos peligrosos.</li> </ul>
Adsorción en silica gel	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Eficiencia en la eliminación (&lt;95%).</li> <li>• Mayor capacidad de eliminación que el carbón activado (50% extra).</li> <li>• Regeneración (95% por desorción a 250°C).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Necesidad de presiones altas.</li> <li>• La eficiencia decrece en la humedad.</li> </ul>
Adsorción con carbón activado	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mayor eficiencia en la eliminación (95%).</li> <li>• Una posible regeneración (desorción &lt; desorción con silica gel a 250°C).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Necesidad de enormes presiones (gran capacidad de adsorción).</li> <li>• Eficiente eliminación de la humedad.</li> </ul>
Separaciones criogénicas	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mayor eficiencia en la eliminación (99.3% a 70°C).</li> <li>• Eliminación de varias impurezas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Inversiones y operaciones muy costosas.</li> <li>• Altas presiones.</li> <li>• Bajas temperaturas</li> </ul>

El amoníaco puede ser eliminado con columnas llenas de carbón activado y también elimina algunas unidades de  $\text{CO}_2$  como los procesos de adsorción y absorción con agua (E.Ryckebosch, M. Drouillon 2011).

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

**Tabla 9. Ventajas y desventajas de las técnicas de eliminación del CO<sub>2</sub>**

<b>Método</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
Absorción con polietilenglicol	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mayor eficiencia (&gt;97% de CH<sub>4</sub>).</li> <li>• Simultáneas eliminaciones de componentes orgánicos del azufre, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> HCN y agua.</li> <li>• Energéticos más favorables que el agua.</li> <li>• Regeneración.</li> <li>• Pérdidas menores de CH<sub>4</sub>.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Operaciones caras.</li> <li>• Dificultad en la operación.</li> <li>• Regeneración incompleta.</li> <li>• Reduce las operaciones cuando se diluye glicol con agua.</li> </ul>
Absorción química con aminas	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alta eficiencia (&gt;99% de CH<sub>4</sub>).</li> <li>• Operaciones baratas.</li> <li>• Posibles regeneraciones.</li> <li>• Mayor CO<sub>2</sub> disuelto por unidad de volumen (comparado con agua).</li> <li>• Bajas pérdidas de CH<sub>4</sub> (&lt;0.1%)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Inversiones muy caras.</li> <li>• Requiere calor para la regeneración.</li> <li>• Corrosión.</li> <li>• Descomposición.</li> <li>• Envenenamiento de las aminas por O<sub>2</sub> o por otros químicos.</li> <li>• Precipitación de sales.</li> <li>• Posibles espumas.</li> </ul>

Actualmente existe una alta demanda de zeolitas naturales que son utilizadas para la separación de gases, tales como la clinoptilolita, la mordenita, la erionita, la ferrierita y la filipsita. Las zeolitas naturales usualmente requieren de previas activaciones y empaquetados los cuáles no siempre hacen su uso rentable. Por estas razones, las zeolitas naturales deben mostrar propiedades únicas y mejoradas para sustituir a las zeolitas sintéticas comercialmente (Alonso Vicario, Ochoa Gómez 2010).

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

**Tabla 10. Ventajas y desventajas de las técnicas de eliminación del CO<sub>2</sub>.**

<b>Método</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
Absorción con agua	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gran eficiencia (&gt;97% de CH<sub>4</sub>).</li> <li>• Eliminaciones simultáneas de H<sub>2</sub>S cuando H<sub>2</sub>S &lt; 3%.</li> <li>• Fácil operación.</li> <li>• La capacidad es ajustable a cambios de presión y temperatura.</li> <li>• Regeneración posible.</li> <li>• Pérdidas menores de CH<sub>4</sub> (&lt;2%).</li> <li>• Tolerante a las impurezas.</li> </ul>	<p>Inversiones muy caras.</p> <p>Operaciones caras.</p> <p>Obstrucciones debido a la proliferación de bacterias.</p> <p>Posibles espumas.</p> <p>Baja flexibilidad a la variación del gas de entrada.</p>
Tecnología de membrana Gas/gas.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• H<sub>2</sub>S y H<sub>2</sub>O son eliminados.</li> <li>• Construcciones simples.</li> <li>• Operaciones simples.</li> <li>• Rehabilitación alta.</li> <li>• Tratado mínimo del flujo de gas.</li> <li>• Incrementos proporcionales de costos.</li> <li>• Eficiencia &lt; 92% de CH<sub>4</sub> (una etapa) o &gt; 96% CH<sub>4</sub> (varias etapas).</li> <li>• Se elimina el agua.</li> <li>• Eliminación eficiente &gt; 96% de CH<sub>4</sub>.</li> <li>• Inversiones y operaciones baratas.</li> <li>• El CO<sub>2</sub> puro se puede obtener.</li> </ul>	<p>Escasa selectividad de membranas.</p> <p>Se compromete la pureza del CH<sub>4</sub> y la cantidad de biogás actualizada.</p> <p>Requiere de múltiples etapas (sistema modular) para alcanzar la pureza mayor.</p> <p>Pérdidas de CH<sub>4</sub>.</p> <p>Pequeñas experiencias operacionales.</p>
Gas/líquido		
Separación Criogénica	<p>Se puede obtener de 90-98% CH<sub>4</sub></p> <p>Máxima pureza de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>.</p> <p>Costos de energía extremadamente bajos para alcanzar el líquido biometano (LBM).</p>	<p>Inversiones y operaciones caras.</p> <p>CO<sub>2</sub> puede permanecer en el CH<sub>4</sub>.</p>
Eliminación Biológica	<p>Eliminación del H<sub>2</sub>S y del CO<sub>2</sub>.</p> <p>Enriquecimiento de productos no deseados en CH<sub>4</sub></p>	<p>Adición de H<sub>2</sub>.</p> <p>No existen experimentos a gran escala</p>

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

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

## 1.7 Combustión.

La combustión es una reacción química de oxidación, en la cual generalmente se desprende una gran cantidad de calor.

En toda combustión existe un elemento que arde (combustible) y otro que produce la combustión (comburente), generalmente oxígeno en forma de  $O_2$  gaseoso.

Los tipos más frecuentes de combustible son los materiales orgánicos que contienen carbono e hidrógeno. En una reacción completa todos los elementos tienen el mayor estado de oxidación.

Los productos que se forman son el dióxido de carbono ( $CO_2$ ) y el agua ( $H_2O$ ), el dióxido de azufre ( $SO_2$ ) si el combustible contiene azufre y pueden aparecer óxidos de nitrógeno ( $NO_x$ ), dependiendo de la temperatura y la cantidad de oxígeno en la reacción (Prochnow, Heiermann 2009).

En la combustión incompleta, los productos que se queman pueden no reaccionar con el mayor estado de oxidación, debido a que el comburente y el combustible no están en la proporción adecuada, dando como resultado compuestos como el monóxido de carbono (CO) y pueden generarse cenizas.

El proceso de destruir materiales por combustión se conoce como incineración.

Para iniciar la combustión de cualquier combustible, es necesario alcanzar 1 atmósfera (atm) de presión y una temperatura mínima, llamada temperatura de ignición, que se define, en  $^{\circ}C$  y temperatura a la que los vapores de un combustible arden espontáneamente.

La temperatura de ignición, en  $^{\circ}C$  y a 1 atm es aquella que, una vez encendidos los vapores del combustible, éstos continúan por si mismos el proceso de combustión.

El comburente más habitual usado en la combustión es el aire (21%  $O$ , 73%  $N_2$  (inerte)).

Se llama calor de combustión a la disminución de entalpía de un cuerpo en una relación C/N, a 1 atm de presión y a una temperatura definida. Será entonces el calor que se libera cuando el combustible arde en una llama o cuando los componentes principales reaccionan con el oxígeno.

En la combustión, cada uno de los componentes combustibles del combustible, va a sufrir la reacción de oxidación correspondiente (Bedoya, Saxena 2012).

Se pueden distinguir tres fases en la reacción de combustión:

- **Fase de pre-reacción** (formación de radicales). Los compuestos hidrocarbonados se descomponen dando lugar a la formación de *radicales*, que son unos compuestos intermedios inestables y muy activos, para que de este modo el carbono y el hidrógeno puedan reaccionar con el oxígeno.
- 
- **Fase de Oxidación:** En esta fase se produce la combinación entre los elementos y el oxígeno. Es una fase muy exotérmica y es cuando tiene lugar la propagación de la llama.
- **Fase de Terminación:** En esta fase se forman los compuestos estables. El conjunto de estos compuestos es lo que llamamos **gases de combustión**. Es necesario que se produzca una gran coordinación entre la 1ª y la 2ª fase, ya que si no, podría llegar a producirse una explosión, por acumulación de radicales.

### 1.7.1 CLASES DE REACCIONES DE COMBUSTIÓN.

Las reacciones se pueden clasificar según el modo en el cual transcurran de la siguiente manera:

- Combustión NEUTRA o estequiométrica
- Combustión INCOMPLETA o imperfecta
- Combustión COMPLETA
  - **Combustión Neutra**

Es aquella que se produce cuando el aire empleado aporta la cantidad justa de oxígeno para que todos los reactivos se transformen en productos. Para que la estequiometría se cumpla, hay que considerar todos los elementos que sufren la reacción de combustión en el combustible. Cuando la reacción tenga lugar totalmente, entonces no habrá hidrógeno (H), oxígeno (O), azufre (S) y carbono (C), que se transformarán en productos correspondientes que irán en los gases de combustión. Como inerte aparecerá, por lo menos, el nitrógeno.

- **Combustión Incompleta**

Es aquella en la que por defecto en el suministro de aire no hay oxígeno necesario para que se produzca la oxidación total del carbono. Esto quiere decir que no todo el carbono se va a transformar en CO<sub>2</sub> y aparecerá como producto de combustión de CO.



Aparecen entonces los no quemados, los no quemados también se pueden producir por defecto en el aparato quemador. Los no quemados se definen como la materia combustible que ha quedado sin quemar o parcialmente quemada, pueden ser de dos clases:

- Sólidos: Carbono (hollín). Provocan un ennegrecimiento de los humos de combustión.
- Gaseosos: CO e H<sub>2</sub>.

Cuando aparecen compuestos no quemados, es señal de que no se ha aprovechado bien el combustible, por lo que la combustión que se está realizando es mala y se deberían tomar medidas de algún tipo para mejorarla.

- **Combustión completa**

Para que se produzca una combustión completa se hace necesario aportar un exceso de aire, es decir, de oxígeno. El exceso se realiza sobre la cantidad estequiométricamente necesaria para que todos los productos combustibles sufran la oxidación (tanto el C como el S ó el H). En este caso no se van a producir compuestos no quemados.

En la práctica se hace difícil conseguir la combustión completa, por ello, es necesario aportar un exceso de aire. El exceso de aire se define como la cantidad de aire por encima del teórico que hay que aportar para que se realice la combustión completa del combustible.

## **1.8. Productos resultantes de la reacción de combustión**

En general, los productos de combustión se llaman humos. Se definen éstos como la masa de compuestos que resultan de un proceso de combustión. Mayoritariamente están formados por óxidos de los elementos combustibles y de los elementos que no sufren reacción en el combustible, donde hay que incluir el N<sub>2</sub> del aire que no va a reaccionar con el oxígeno. Otros elementos que pueden aparecer en los humos pueden ser pequeñas proporciones de elementos en suspensión, como carbón u hollín (que se define como una sustancia alquitranosa de coquización).

Para realizar la combustión del biogás, el metano como principal componente flamable de este biogás puede ser quemado, para convertirse en dióxido de carbono y agua, y tiene un valor calórico cercano a 35.9MJ/m<sup>3</sup> en condiciones estándar a 273°C y 101.3KPa.

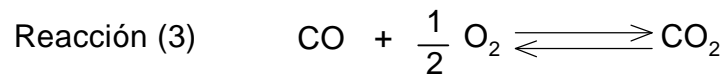
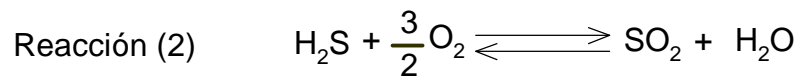
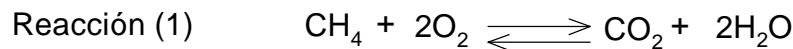
La densidad relativa del biogás en el aire es alrededor de 0.94.

La temperatura de ignición del metano es alta (925.3°K) y se quema lentamente (0.373m/s), algunas características del biogás se pueden observar en la Tabla 11 (Rasi, Rintala 2011).

Grandes cantidades de CO<sub>2</sub> existen en el biogás y puede retardar la combustión de modo que la velocidad de combustión del biogás es más lenta (0.23m/s), menos de ¼ de la velocidad de combustión del gas licuado (Shi Ling, Rang, Huang 2011).

El biogás mezclado con aire puede ser quemado, produciéndose principalmente CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O como se puede observar en la Reacción 1.

La combustión completa del sulfuro de hidrógeno da como resultado dióxido de azufre y agua sin el exceso de aire y con oxígeno puro como se observa en la Reacción 2, y por último la combustión del monóxido de carbono en presencia de oxígeno da como producto al bióxido de carbono como se observa en la Reacción 3.



Los combustibles gaseosos se pueden clasificar de acuerdo al llamado número de Wobble,  $W_0$ , que no es adimensional y se encuentra definido por la Ecuación 1. Siendo PCS el poder calorífico superior del biogás y  $\rho$  la densidad del biogás.

$$\text{Ec 1.} \quad W_0 = PCS \sqrt{\frac{\rho_{aire}}{\rho}}$$

PCS: Es el poder calorífico superior del biogás en Kcal/m<sup>3</sup>

$\rho_{aire}$ : Densidad del aire en kg/m<sup>3</sup>

$\rho$ : Es la densidad del biogás en Kg/m<sup>3</sup>

Con este número de Wobble se mide la potencia térmica  $\dot{Q}$  de un quemador con un área dada a una presión de alimentación constante. Para poder realizar los cálculos, es necesario conocer el poder calórico del biogás.

El Biogás tiene un poder calórico inferior (PCI) de 5500Kcal/m<sup>3</sup> y un poder calórico superior (PCS) de 6000Kcal/m<sup>3</sup> (Schuldt 2002).

La densidad del aire es de 1.2Kg/m<sup>3</sup> y la densidad del biogás varia pero se considera en forma general de 1.8 Kg/m<sup>3</sup>. Esta información permite considerar al biogás del rango del gas natural (Chinappi Coccolotta y Alonzo Jerez 2008)

**Tabla 11. Características generales del biogás**

<b>Composición</b>	<b>55-70% Metano (CH<sub>4</sub>)</b>
	<b>30-45% Dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)</b>
	<b>Trazas de otros gases.</b>
Contenido energético	6.0 – 6.5 Kwh/m <sup>3</sup>
Combustible equivalente	0.60-0.65L petróleo/m <sup>3</sup> biogás
Límite de explosión	6 -12 % de biogás en el aire
Temperatura de ignición	650 -750°C
Presión crítica	75x10 <sup>5</sup> - 89x10 <sup>5</sup> Pa
Temperatura crítica	-82.5°C
Densidad normal	1.2- 1.8 Kg/m <sup>3</sup>
Olor	Olor a huevo podrido (el olor de la desulfurización del biogás es apenas perceptible)
Masa molar	16.043kgkmol <sup>-1</sup>
Valor calórico	35.9 MJm <sup>-3</sup>
Densidad relativa	0.94

Como lo indica la literatura, la relación aire-gas puede ser ajustada aumentando la presión del aire, e incrementando la apertura de la válvula dosificadora de gas (el biogás requiere de una apertura 2 a 3 veces mayor a la utilizada por el metano puro y modificando la geometría del paso de aire desde el exterior (Neves, L. Ribeiro, R. Oliveira 2005)

La presión para un correcto uso del gas oscila entre los 0.7 y los 2KPa. Se debe tener especial cuidado en este aspecto debido a que se deberán calcular las pérdidas de presión de salida del gasómetro (adicionándole contrapesos en el caso de gasómetros flotantes). Parte de los artefactos que utilizan biogás son las cocinas y calentadores los cuales son fácilmente modificables, agrandando el paso del gas de los quemadores. La amplia disponibilidad de este tipo de equipos hace promisorio e interesante la utilización del biogás a gran escala su consumo va de los 300 a los 600 Lh<sup>-1</sup> y tienen un rendimiento del 50 al 60%.

Las lámparas a gas tienen una muy baja eficiencia (30 al 50%) y el ambiente donde se las utilice debe estar adecuadamente ventilado para disipar el calor que generan ( $120-170\text{Lh}^{-1}$ ).

Los refrigeradores domésticos constituyen un interesante campo de aplicación directo del biogás, debido a que tienen un consumo parejo y distribuido a lo largo de las 24 horas del día lo cual minimiza la necesidad de almacenaje del gas. Estos equipos funcionan bajo el principio de la absorción (generalmente de ciclo amoníaco refrigerante - agua absorbente). Recientemente se han desarrollado equipos para el enfriamiento de leche y/u otros productos agrícolas lo que abre un importante campo de aplicación directa y rentable del mismo (Teodorita Al Seadi, Dominik Rutz, Heinz Prassl 2008)

Los quemadores infrarrojos comúnmente utilizados en la calefacción de ambientes (especialmente en criadores y parideras) presentan como ventaja su alta eficiencia (95-99%), lo cual minimiza el consumo de gas para un determinado requerimiento térmico ( $30\text{Lh}^{-1}$ ).

Existen varios factores que tiene un impacto significativo en las emisiones del ciclo de combustión para los sistemas de biogás. Entre los más importantes están la producción de biogás y la eficiencia de la energía (Leo Petrus and Minke A. 2009)

En la cadena de producción del biogás así como en la producción de gas de baja eficiencia se pueden incrementar las emisiones por MJ de biogás considerablemente. Otros factores que pueden tener un impacto sustancial principalmente para ciertas emisiones o para las materias primas, son la distancia del transporte. La mejora de la tecnología a pequeña escala es adecuada para la producción de biogás a nivel de granjas pero éstas están en desarrollo (E.C Rada y M. Ragazzi 2008)

En las Tablas 12 se muestra un resumen de las emisiones y consumo de energía expresado por MJ de biogás, y un resumen de varios sistemas de producción de biogás. (Borjesson and Berlund 2006)

Como se observa en esta tabla, las emisiones del café para los pequeños productores es de 11gr de  $\text{CO}_2$  y de los óxidos de nitrógeno  $\text{NO}_x$  es de 74 mgr, mientras que para el estiércol líquido, las emisiones de  $\text{CO}_2$  son de 7.9gr y las de  $\text{NO}_x$  son de 49mgr. En general, se puede observar que las emisiones del bagazo del café a menor y gran escala son mayores que las emisiones generadas por el estiércol líquido. Comparando las puestas en marcha se puede decir que para arrancar un motor, se genera 0.46MJ con el bagazo de café mientras que con el estiércol líquido la puesta en marcha genera 0.42MJ.

**Tabla 12. Resumen de las emisiones y la puesta en marcha (en MJ de biogás), en la producción de biogás para varias materias primas con diferente digestión (Borjesson and Berlund 2006)**

Materia prima/tecnología del biogás	Puesta en marcha (MJ)	Emisiones						
		CO <sub>2</sub> (g)	CO (mg)	NO <sub>x</sub> (mg)	SO <sub>2</sub> (mg)	HC (mg)	CH <sub>4</sub> (mg)	Partículas (mg)
<b>Café</b>								
Menor escala	0.46	11	13	74	3.0	5.1	2.0	1.7
Gran escala	0.35	14	12	85	2.9	5.0	1.8	1.7
(incluye mejora)	(0.46)	(20)	(15)	(97)	(3.1)	(5.4)	(3.1)	(2.0)
<b>Tapas y las hojas del betabel</b>								
Granjas	0.34	9.2	9.9	72	3.6	4.5	1.4	1.6
Gran escala	0.27	12	9.3	81	3.7	4.5	1.4	1.6
(incluye mejora)	(0.38)	(18)	(12)	(93)	(3.9)	(4.9)	(2.7)	(1.9)

Dos opciones son dadas para la producción de biogás a gran escala, con y sin la mejora de la calidad del biogás a gas natural (para la eliminación de los gases no deseados tales como CO<sub>2</sub>, etc.).

La actualización y la presurización del biogás son las principales opciones que se necesitan cuando el gas se va a utilizar como combustible para el transporte o para la distribución en la red de gas natural y/o para generarelectricidad, con la mejora y la presurización del gas, se garantiza un promedio del 5% del contenido de la energía en la producción de biogás (Mandal, Babu A. Kiran 1999)

Se sabe que no se puede generar biogás sin la mejora de su calidad antes de su combustión y después de la pos-combustión, un tratamiento de purificación (zeolitas, carbón activado, hidróxido de calcio, etc.), se debe realizar para mejorar la calidad del biogás, como se realizó en la primera fase de este trabajo (zeolitas y carbón activado), y el uso de un catalizador, es evidente para evitar las emisiones a la atmósfera. (Nicolas Abatzoglou, Steven Boivin 2009).

### **1.9 Proceso Bioquímico de la digestión anaeróbica.**

El proceso al cuál se someterá el bagazo del café es el proceso biológico de la digestión anaeróbica el cuál es un proceso microbiológico de descomposición de materia orgánica en ausencia de oxígeno. Los principales productos de este proceso son biogás y el digestado.

El biogás “**Es un portador de energía renovable y sostenible generada a través de la digestión anaeróbica de la biomasa**” (Wojciech M. Budzianowsky 2012).

Los aspectos importantes en este proceso son la estequiometría de reacción, los requerimientos de pH, los requerimientos de nutrientes y el efecto en el proceso de materias que producen inhibición.

Como la microbiología del proceso anaeróbico es bastante complejo y los compuestos orgánicos se convierten generalmente, a través de muchos pasos, intermedios antes de que se forme el producto final **metano** y su subproducto el digestado.

Los balances de materia se mantienen en cada paso sobre carbono, nitrógeno, hidrógeno, oxígeno y otros elementos. Lo más importante es mantener el equilibrio de electrones ya que la mayoría de los equivalentes de electrones que entran en el proceso anaeróbico de materia orgánica se conservan como metano que evoluciona a fase gas (Deublein and Angelika 2008).

Hay dos formas para producir biogás:

- Por síntesis de ácido carbónico e hidrógeno.
- Por descomposición de ácido acético y otros ácidos orgánicos y alcoholes.

En el trayecto del proceso anaeróbico de la biomasa, de 70% a 75% del metano es generado en la descomposición de los ácidos grasos, y solo 25% a 30% es generado por síntesis de ácido carbónico e hidrógeno (Agapitidis 2006). El proceso de formación de biogás es un resultado de etapas de procesos vinculados que se divide en cuatro etapas (hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y la metanogénesis) que corren en paralelo en tiempo y espacio en el reactor de digestión. La velocidad del proceso de descomposición total es determinada por la reacción más lenta de la cadena.

En el caso de las plantas de biogás, se procesan substratos vegetales conteniendo celulosa, hemicelulosa y lignina.

La **hidrólisis** es la etapa determinante en el proceso. Durante la hidrólisis pequeñas cantidades relativas de biogás son producidas.

La producción de biogás alcanza su pico más alto durante la **metanogénesis**. La Figura 10 muestra un esquema de las cuatro fases que se mencionan (Dieter Deublein and Angelika Steinhauser 2008).

### 1.9.1 Hidrólisis.

La hidrólisis es la primera etapa teórica de la digestión anaeróbica, durante la cual la materia orgánica compleja (polímeros) es transformada a unidades más pequeñas (mono y oligómeros). Durante la hidrólisis los polímeros como carbohidratos, lípidos, ácidos nucleicos, y las proteínas son convertidos a glucosa glicerol, purines (mezcla de excremento sólido y líquido del ganado porcino diluidos en las aguas de limpieza de los establos) y piridines (componentes volátiles de compuestos orgánicos como el aroma del café) como se puede observar en las Reacciones 4, 5, y 6. Los microorganismos hidrolíticos, excretan enzimas hidrolíticas convirtiendo biopolímeros a componentes sencillos y solubles.

Reacción (4)      Lípidos       $\xrightarrow{\text{lipasas}}$       Ácidos grasos, glicerol

Reacción (5)      Polisacáridos       $\xrightarrow{\text{Celulasa, Celobiasa, Xylanasa, Amilasa}}$       Monosacáridos

Reacción (6)      Proteínas       $\xrightarrow{\text{Protasa}}$       Aminoácidos

De hecho, en esta fase, los enlaces covalentes se dividen mediante una reacción química con el agua. La hidrólisis de los carbohidratos se lleva a cabo en pocas horas mientras que la de las proteínas y los lípidos puede tardar días. La degradación de la lignocelulosa y la lignina es lenta e incompleta (Chandra, H. Tekeuchi, T. Hasegawa 2012).

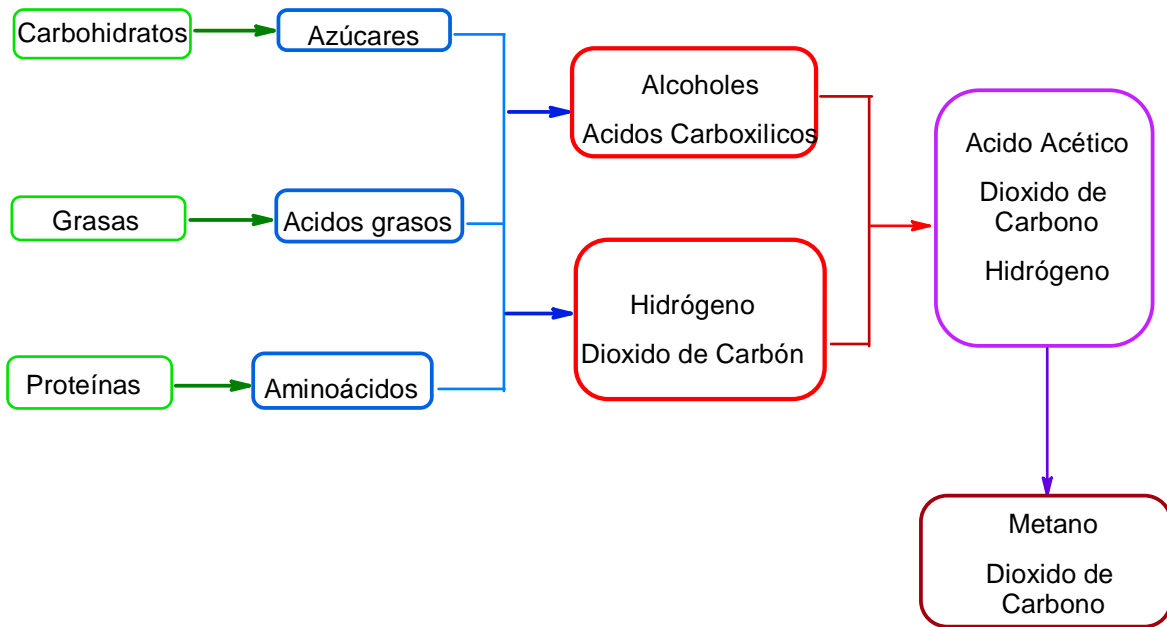


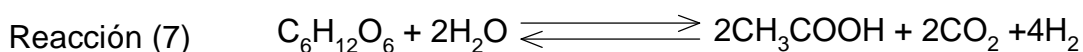
Figura 10. Principales etapas del proceso de digestión anaeróbica (AL SEADI 2001).

### 1.9.2. Acidogénesis.

Los monómeros formados en la fase de la hidrólisis son formados por diferentes bacterias anaeróbicas facultativas y son degradados a ácidos orgánicos de cadenas cortas de C1-C5 (por ejemplo ácido butírico, propiónico, acetato, y ácido acético) alcoholes, hidrógeno y dióxido de carbono.

La concentración de los iones hidrógeno intermedios afecta a los productos de la fermentación. Si la presión parcial de hidrógeno es alta, se formarían menos compuestos reducidos (como acetato). En general, durante esta fase, los azúcares simples, ácidos grasos y aminoácidos son convertidos a ácidos orgánicos y alcoholes como se observa en las Reacciones 7, 8 y 9 (Kavacik, Topaloglu 2010).

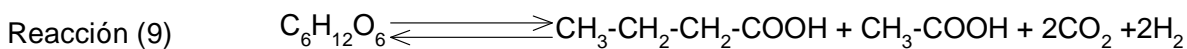
- **Formación de ácido acético**



- **Formación de ácido acético y propiónico**



- **Formación de ácido butírico**



### 1.9.3. Acetogénesis.

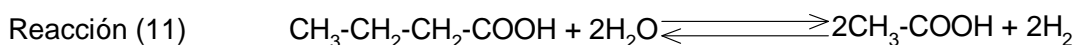
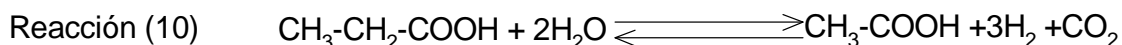
Los productos de la fase acidogénica sirven como sustratos para otras bacterias.

En esta fase, los microorganismos homoacetogénicos, constantemente reducen hidrógeno exergónico (la energía libre de Gibbs es negativa) y bióxido de carbono a ácido acético como se observa en las Reacciones 10 y 11.

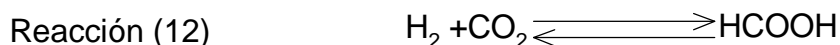


Las bacterias acetogénicas crecen en una relación simbiótica con la bacteria formadora de metano. Estas bacterias necesitan utilizar un aceptor adicional de electrones como dióxido de carbono o hidrogeniones para formar formato o hidrógeno molecular respectivamente.

En esta fase, los ácidos orgánicos y alcoholes se convierten a ácido acético que sirven como sustrato para la bacteria formadora de metano. Si se acumula hidrógeno y se produce una presión parcial de hidrógeno significativa, entonces termina la actividad de la bacteria y se produce menos acetato (Janani Chakravarthi Department of Environmental Biology Hood College Frederick, MD 21701).

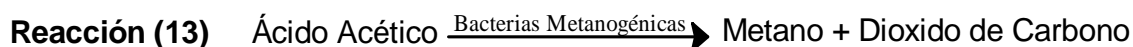


Los agentes de transporte electrónico en la acetogénesis pueden ser tanto hidrógeno gaseoso (generado a partir de hidrogeniones) como formato (ácido fórmico), generado a partir del dióxido de carbono, como se observa en la Reacción 12. Usualmente el hidrógeno molecular y el formato son consumidos por microorganismos hidrogenotróficos.



#### 1.9.4 Metanogénesis.

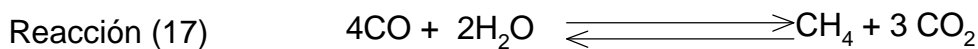
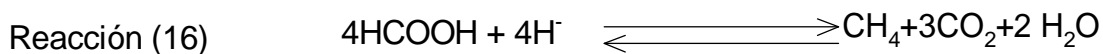
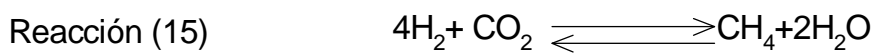
En esta etapa, la formación de metano toma lugar bajo una estricta condición anaeróbica. Esta reacción es categóricamente exergónica y como todo proceso anaeróbico es muy lenta. La producción de metano y dióxido de carbono de los productos intermedios se lleva a cabo por las bacterias metanogénicas. El 70% del metano formado es originado del acetato como se observa en la Reacción 13, mientras que el restante 30% es producido por conversión de hidrógeno (H) y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) como se observa en la Reacción 14.



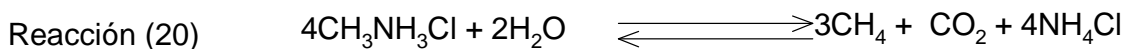
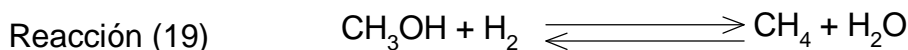
La metanogénesis es una etapa crítica en todo el proceso de digestión anaeróbica, ya que es la reacción bioquímica más lenta del proceso. La metanogénesis es gravemente influenciada por condiciones de operación como son: la composición de la alimentación, la tasa de alimentación, la temperatura, y el pH. La sobrecarga, los cambios de temperatura, o las grandes entradas de oxígeno pueden resultar en la terminación de la producción de metano. La transformación y la conversión bacteriana a compuestos intermedios de menor masa molecular se muestran en una secuencia de sustratos obtenidos por diferentes vías como se indica en las Reacciones 15, 16, 17, 18, 19, 20, y 21 (Rittmann y Mac Carty 2001).

Como se puede observar en estas ecuaciones, el compuesto principal "metano" no se obtiene como producto único si no que está acompañado de otros compuestos que en algún momento de la digestión reaccionarán para dar pie a otros nuevos compuestos, como se mostrará más adelante, por lo tanto, es necesario someterlo a una purificación antes de ser utilizado.

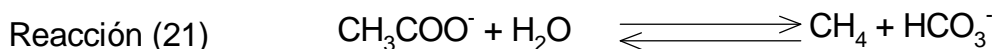
➤ **Substratos del tipo CO<sub>2</sub>.**



➤ **Substratos de grupo metilo.**

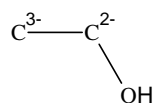


➤ **Substrato de las acetotróficas**

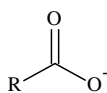


Estos tres grupos de sustratos son la base para la producción y la generación de biogás con su compuesto principal "Metano" y los compuestos que se van formando durante los pasos anteriormente descritos (hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y

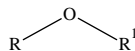
metanogénesis), para dar lugar a la formación de otros compuestos (alcoholes, ésteres, éteres, aldehídos, cetonas, etc.) como se observa en la Figura 11, que serán analizados por la técnica de espectroscopia infrarroja de gases (FT-IR).



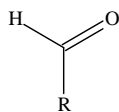
Alcoholes



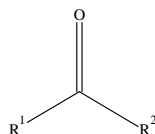
Esteres



Eter



Aldehídos



Cetonas

**Figura 11. Formación de otros compuestos durante las etapas de digestión anaeróbica.**

## Capítulo II

### Metodología.

#### 2.1 Recolección, caracterización y preparación de sustratos.

Se llama **sustrato** a la sustancia sobre la que se ejerce la acción de un fermento.

Los sustratos se recolectaron de la siguiente manera:

- a) Recolección del bagazo del café y de las bayas desechadas en el lugar de origen en época de cosecha (Noviembre – Diciembre). Este bagazo de café se recolecta en Huitzilán de Serdán (Estado de Puebla). El sustrato se almacenó en costales a la intemperie hasta el momento de su tratamiento.
- b) Recolección de las excretas animales en un establo de ganado vacuno, en San Andrés Cholula, Puebla.

#### 2.2 Caracterización

##### 2.2.1 Residuos agrícolas del café.

La Tabla 13 muestra las propiedades de los residuos agrícolas del café (Gómez Medina 2001; Nava Villagómez 2003).

##### ❖ 2.2.2 Excretas animales.

Como se puede observar en la Tabla 14, en las propiedades del flujo ruminal se encuentra una concentración de CO<sub>2</sub> del 65% (Wong, Jiménez 2006). En esta Tabla se observa que el contenido de protozoos (organismos microscópicos unicelulares, viven en ambientes húmedos o en medios acuáticos) en el flujo ruminales de 10<sup>6</sup> por ml.

**Tabla 13. Contenido de los Residuos Agrícolas del café.**

<b>Propiedad</b>	<b>Valor</b>
Epicarpio (cascarilla y pulpa)	43%
Mesocarpio (mucilago)	23%
Endocarpio (pergamino o cascarilla)	13%
Espermodermo	1%
Endospermo (grano de café)	20%
Taninos	4.5%
Grasa	2%
Cafeína	1.30%
Carbohidratos	57.8%
Proteínas	9.2%
pH	4.5

### ❖ 2.2.3 Contenido Ruminal.

Los microorganismos en el rumen periten a la vaca obtener energía de los carbohidratos fibrosos (celulosa y hemicelulosa) que son ligados a la lignina en las paredes de las células de las plantas. La fibra es voluminosa y se retiene en el rumen donde la celulosa y la hemicelulosa fermentan lentamente.

El contenido de carbohidratos no fibrosos mejorando el suministro de energía y determinando la cantidad de proteína bacteriana producida en el rumen.

En la Tabla 15 podemos observar el contenido ruminal de las excretas del ganado vacuno en el cuál encontramos el 2.3% de fibra la cual es una parte importante para la ruminación (Domínguez y Flores 2002).

**Tabla 14. Contenido de la Composición de las excretas.**

Propiedades del Fluido ruminal	$10^{10} - 10^{11}$ bacterias /ml
CO <sub>2</sub>	65%
CH <sub>4</sub>	35%
Contenido ruminal	$10^6$ protozoos/mL
Nitrógeno	0.2%
Fosforo	0.1%
Sodio	0.3%
Potasio	0.2%
Calcio	0.2%

### 2.3 Contenido de los Reactores.

Para el estudio de la producción de biogás por digestión anaeróbica se diseñaron 4 reactores con diferentes contenidos de biomasa, los cuales muestran diferentes resultados al ser analizados.

En la Tabla 16 se observa el contenido de biomasa de cada uno de los reactores así como las cantidades de agua y excretas de ganado vacuno.

**Tabla 15. Contenido ruminal de la excretas del ganado vacuno**

<b>Propiedades Contenido ruminal</b>	<b>Valor</b>
Fibra	2.3%
Grasas	3%
Cenizas	3%
Contenido de humedad	37.35%
pH	4
Concentración de Fósforo	1922.65 ppm
Concentración de calcio	830.37 ppm
Elementos libres de nitrógeno	43.96%
Contenido de proteína	10.28%

#### **2.4 Reactores experimentales y sistema de reacción.**

Para el estudio de la producción de biogás a partir de los residuos del café se diseñó y construyó un reactor que se muestra en la Figura 12. En esta Figura se puede observar que los contenedores de sustrato constan de las siguientes partes.

1. Contenedor de sustrato (reactores Batch de 30Litros en acero inoxidable con agitación mecánica).

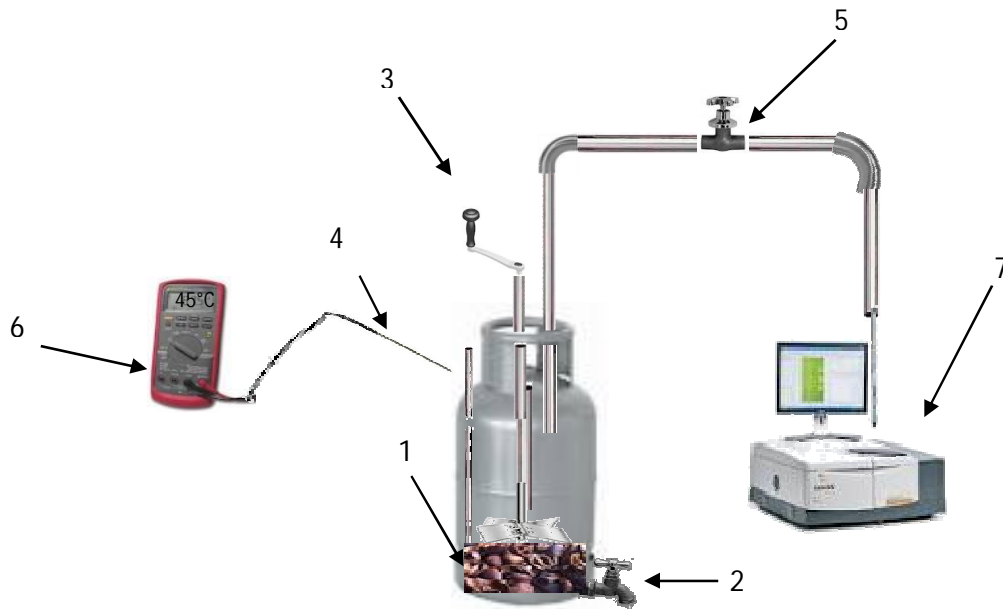
**Tabla 16. Contenido de los Reactores**

Reactor	Biomasa Vegetal (Kg)		Agua (Lt)	Excretas de ganado vacuno (kg)
	Pulpa de café	Pergamino		
1	0.0	0.0	3.0	1.0
2	1.0	0.0	3.0	0.0
3	1.0	0.0	6.0	1.0
4	1.0	1.0	12.0	2.0

1. Válvula que permite la medida de las variaciones de pH.
2. Agitador manual.
3. Termopar para monitorear las variaciones de temperatura marca Mastrer con pantalla LCD 3 ½ dígitos, con un botón de retención de datos.
4. Conductos para al análisis de la composición del gas en línea de acero inoxidable de ¼ de pulgada.
5. Multímetro digital modelo MAS838 para medir la temperatura en °C.
6. Espectrómetro Infrarrojo marcaBrukermodeloVertex 70.

Los contenedores(reactores Batch) de 30 Litros hechos de acero inoxidable, contuvieron 80% en peso de materia sólida y 20% en peso de agua, después de haber sido cargados con las mezclas de sustrato, fueron sellados herméticamente para mantener las condiciones anaeróbicas requeridas.





**Figura 12. Contenedores de sustrato**

## 2.5 Análisis del biogás

### 2.5.1 Técnica experimental: Cromatografía de gases.

Pocas palabras se utilizan de una forma tan diversa y generalizada como 'método' y 'técnica'. Generalizada porque se emplean en todas las artes y todas las ciencias y diversa porque suelen adjudicárseles significados diferentes. Suelen ser además vocablos que se utilizan sin ser definidos explícitamente.

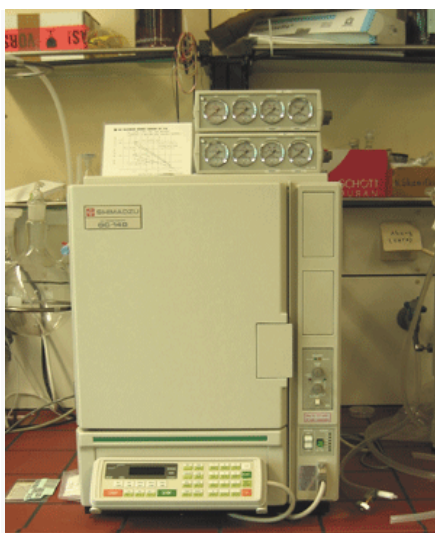
Se puede convenir en que tanto el método como la técnica se refieren a procedimientos para hacer o lograr algo, es decir, son medios orientados hacia un fin. Tal es el sentido que recogen las definiciones lexicográficas a partir de los usos más habituales: "técnica es un conjunto de procedimientos de un arte o ciencia"; "método es el orden que se sigue en las ciencias para investigar y enseñar la verdad".

La diferencia básica entre método y técnica: un método es un procedimiento general orientado hacia un fin, mientras que las técnicas son diferentes maneras de aplicar el método y por lo tanto, es un procedimiento más específico que un método. Para la determinación de la evolución de los compuestos del biogás en función del tiempo de digestión, se empleó la técnica de cromatografía de gases como se observa en la Figura 13 utilizando una columna empacada Porapak 500, y 60ml/min de nitrógeno como gas acarreador. El análisis cromatográfico permitió el monitoreo de la

producción de CH<sub>4</sub> (Metano), CO<sub>2</sub> (bióxido de carbono) y H<sub>2</sub>O (agua) en función del tiempo de digestión.

De los datos obtenidos en el cromatograma, se pueden determinar los tiempos de retención de los diferentes compuestos que se reportan en la Tabla 20.

Ahora bien, RyckeboschDrouillon y col., reportan al biogás compuesto de Metano CH<sub>4</sub> (40-75%), bióxido de carbono CO<sub>2</sub> (15-60%) con trazas de otros compuestos tales como agua H<sub>2</sub>O (5-10%) sulfuro de hidrógeno H<sub>2</sub>S (0.005- 2%) siloxanos (0-0.02%) hidrocarburos halogenados (VOC, < 0.6%) y nitrógeno N<sub>2</sub> (0-0.2%) que pueden estar presentes y podrían causar inconvenientes durante la purificación de metano. Estos datos concuerdan claramente con los datos principales que se obtuvieron en esta investigación en el cromatógrafo de gases. Como referencia principal esta el CH<sub>4</sub> que se muestra en la Tabla 17 y que los datos fueron extraídos del cromatograma con 62% en volumen, el CO<sub>2</sub> que presenta, el 3% en volumen.



**Figura 13. Cromatografo de gases marca Shimadzu GC-14B ubicado en el Laboratorio de catálisis y energía de la BUAP.**

### **2.5.2 Técnica Espectroscópica: Espectroscopia FT-IR**

La espectroscopia es el estudio de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia, con absorción o emisión de energía radiante. El análisis espectral(cuantitativo) se basa en detectar la absorción o emisión de radiación

electromagnética a ciertas longitudes de onda y se relacionan con los niveles de energía implicados en una transición cuántica.

El espectro de absorción de un material muestra la fracción de la radiación electromagnética incidente que un material absorbe dentro de un rango de frecuencias. Es, en cierto sentido, el opuesto de un espectro de emisión.

Cada elemento químico posee líneas de absorción en algunas longitudes de onda, hecho que está asociado a las diferencias de energía de sus distintos orbitales atómicos. De hecho, se emplea el espectro de absorción para identificar los elementos componentes de algunas muestras, como líquidos y gases; más allá, se puede emplear para determinar la estructura de compuestos orgánicos.

El segundo equipo de muestreo que se utilizó fue el FT-IR (espectroscopia infrarroja a Transformada de Fourier) marca Vertex 70 como se observa en la Figura 14, este equipo fue utilizado para detectar 280 elementos. Para el análisis del biogás producido se empleó una celda especializada de gases de  $10\text{cm}^3$  de volumen como se muestra en la Figura 15 y el software QAssoft, que permite determinar la presencia de gases y su concentración con una exactitud de 1 ppm.



**Figura 14 FT-IR Vertex 70 ubicado en el laboratorio de catálisis y energía de la BUAP.**

**Tabla 17. Tiempos de Retención.**

<b>Cromatograma I Memorizado</b>					
QR501 Cromatopac Canal N° 1		Registro 0			
	Ejemplo N° 0	Reporte N° 1		Metodo 41	
PKN°	Tiempo(min)	AREA	MK	CONC.	Nombre
1	0.964	6170		0.4224	Oxigeno
2	0.207	5410		0.3213	Desconocido
3	1.344	905673		62.1507	Metano
4	2.351	10897		0.7478	Monoxido de Carbono
5	2.588	45120		3.0963	Bioxido de Carbono
6	4.902	27751		1.9044	Propano
7	5.434	2949		0.2024	Isobutano
8	5.719	2042	V	0.1401	Butano
9	6.539	451208	V	30.9636	Agua
	TOTAL	1457221		100	



**Figura 15. Celda de gases de espectrómetro FT-IR Vertex 70 ubicado en el laboratorio de catálisis y energía de la BUAP.**

## 2.6 Análisis de Sólidos Totales y Sólidos Volátiles del sustrato.

Por sólido se entiende a las pequeñas partículas de materia orgánica que flota en la superficie o se suspende en el agua. Estos sólidos se dividen a su vez en fijos (quedan después de la ignición de la muestra) y volátiles (pérdida de peso de la muestra durante la incineración).

La determinación de los sólidos es una prueba indispensable para la operación de los reactores anaeróbios ya que proporciona información indirecta de la concentración de la biomasa bacteriana en el reactor. Los sólidos totales representan el peso en seco de la biomasa y por lo tanto es la carga real de materia sólida que alimenta al digestor.

Los sólidos volátiles representan la parte de los sólidos totales de biomasa que pasan a la fase gaseosa.

Se realizaron los cálculos de los sólidos totales y volátiles según la **Norma Oficial Mexicana NOM-AA-34-1976**.

### 2.6.1 APARATOS Y EQUIPO

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

- Balanza analítica, con sensibilidad de 0.0001.
- Cápsula de porcelana, de 200 cm<sup>3</sup> 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.
- Equipo usual de laboratorio.

### 3.6.2 PROCEDIMIENTO

Para sólidos totales y sólidos totales volátiles, se sigue el procedimiento indicado por la norma como lo muestra la Figura 16. En función de la cantidad de sólidos probables, tomar una cantidad de muestra que contenga como mínimo 25 mg de sólidos totales generalmente 100 cm<sup>3</sup> de muestra es un volumen adecuado.

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

Enfriar en desecador hasta temperatura ambiente y determinar su masa (G1).

Expresión de resultados.

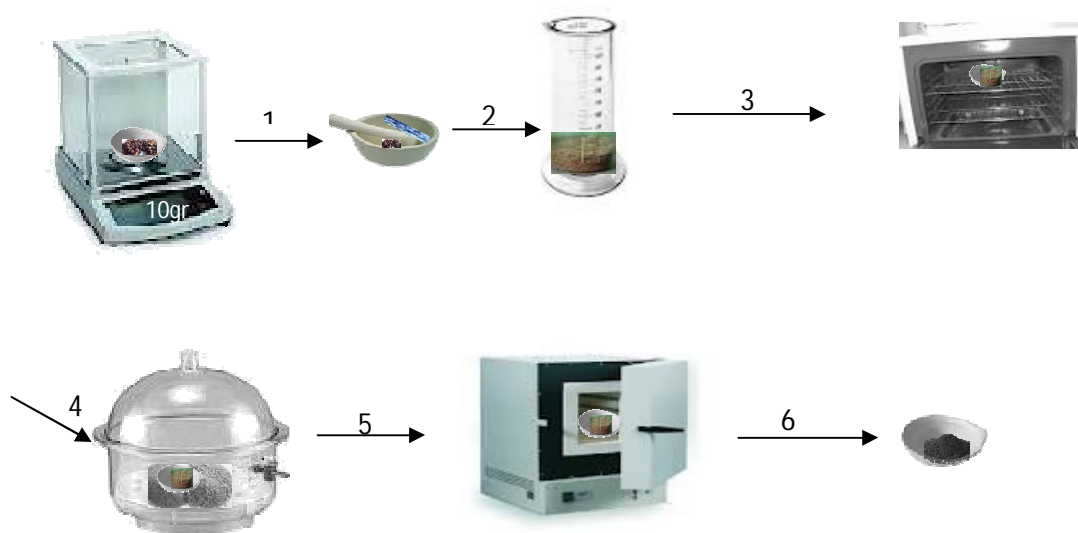
El contenido de sólidos totales, se calcula por medio de la Ecuación 2

**Ec. 2** 
$$ST = \left[ \frac{G1 - G}{V} \right] 1000$$

En donde:

ST = Sólidos totales, en mg/dm<sup>3</sup>

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



**Figura 16. Equipos para la determinación de sólidos totales y sólidos volátiles ubicado en el laboratorio de Ambiental de la Facultad de Ingeniería de la BUAP**

G = Masa de la cápsula vacía, en mg.

V = Volumen de muestra, en cm<sup>3</sup>.

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

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 (G).

El contenido de sólidos totales volátiles, se determina por la Ecuación 3:

$$\text{Ec. 3} \quad \text{STV} = \left[ \frac{G1-G2}{V} \right] 1000$$

STV = Sólidos totales volátiles, en mg/dm<sup>3</sup>

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

V = Volumen de muestra, en cm<sup>3</sup>.

## 2.7 Pre-tratamiento (Método de nixtamalización)

Con el fin de acelerar el proceso de digestión y aportar a la bacteria metanogénica un sustrato más degradado se utilizó el proceso de nixtamalización que a diferencia de un proceso tradicional (sin ningún tratamiento) este pre-tratamiento tiene como objetivo degradar a la lignina y a la hemicelulosa, las cuales son difícilmente biodegradables.

El pre-tratamiento se realizó con Ca(OH)<sub>2</sub>. Este proceso milenario de origen mesoamericano, consiste en someter el bagazo del café en una solución alcalina a una temperatura cercana al punto de ebullición (80°C) y un pH de 11.59 durante dos horas (Figura 17), Esta mezcla se dejó toda la noche y al día siguiente se lavó y se sometió al mismo tratamiento nuevamente; este proceso se realizó tres días consecutivos para tener un pH de 7 e iniciar el proceso de digestión.

El objetivo de este proceso es someter al bagazo de café a un tratamiento térmico, en especial a los componentes de la membrana celular del bagazo del café.

Estos componentes entre los cuales se encuentra la hemicelulosa y pectinas reaccionan con los componentes alcalinos del Ca(OH)<sub>2</sub>, aumentando su solubilidad en el agua. Las proteínas contenidas también experimentan reacciones con el Ca(OH)<sub>2</sub>.

Este proceso de nixtamalización se realiza con la finalidad de romper las moléculas de lignina para aumentar los nutrientes durante la etapa de digestión por las bacterias anaeróbicas.



**Figura 17 proceso de nixtamalización llevado a cabo en el laboratorio de catálisis y energía de la BUAP.**

## **2.8 Purificación del Biogás**

Se lleva a cabo la limpieza del biogás utilizando columnas de 50cm de longitud con un diámetro interno de (1/8 in = 0.3175cm), con los siguientes materiales.

1. **Carbón activado.** Carbón vegetal con un tamaño de partículas (malla) 4x10 tipo Vapacid e impregnado con óxidos metálicos lo cuál lo caracterizó para la retención de gases y vapores ácidos presentes en el biogás además de minimizar la formación de ácido sulfúrico al inhibir las reacciones colaterales que lo producen (Ficha técnica de Carbotecnica S.A de C.V).
2. **Zeolita de Tehuacana.** Producida en el municipio de Tehuacán, Puebla, a 130 Km de la ciudad de Puebla. Esta zeolita fue activada a 500°C durante 24 hrs. El tamaño de partícula utilizado fue  $\leq 1$  mm.
3. **Ca(OH)<sub>2</sub> Hidróxido de Calcio.** Reacciona inmediatamente con el agua por naturaleza, es un desulfurante rentable y natural que elimina el anhídrido sulfuroso y otros gases ácidos. Esta columna se utilizó para eliminar el exceso de CO<sub>2</sub>.
4. **Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Borato de magnesio.** Utilizado para la retención del agua presente en el flujo gaseoso.
5. **TiO<sub>2</sub> (Baker 99%).** Se utilizó para la adsorción del agua, después de un tratamiento térmico a 120°C para eliminar la humedad.
6. **Mezcla de adsorbentes.** Una combinación de zeolita con carbón activado y borato de magnesio. Estos últimos activados a 150°C durante 24 hrs. El inconveniente de esta columna es la recuperación de los elementos ya que el borato de magnesio es un polvo muy fino el cual se mezcló con el carbón activado y con la zeolita.



## 2.9 Combustión

Se diseñó un sistema de combustión del biogás producido como se muestra en la Figura 18. Las partes del sistema de combustión se enlistan a continuación:

1. Reactor Batch de 30 Lt con la salida de biogás en línea aun conducto metálico de  $\frac{1}{4}$  in.
2. Combustor con una capacidad de 1 Lt.
3. Entrada de aire al combustor (bomba de aire con capacidad de  $1,500\text{cm}^3/\text{min}$ , motor auto protegido contra el sobrecalentamiento, mínimo consumo de energía 2.5W tamaño de la bomba  $10.5 \times 4.5 \times 4.7\text{cm}$ , pesa 290gr y su presión es de 3psig).
4. Entrada de biogás al combustor.
5. Mezclador biogás/aire dentro del combustor.
6. Controlador de la llama con una abertura del tamaño de la cabeza de una aguja de coser para el control de la mezcla.
7. Detector FT-IR Vertix70



Figura 18 Sistema de Combustión del biogás.

## Capítulo III.

### Resultados y Discusión.

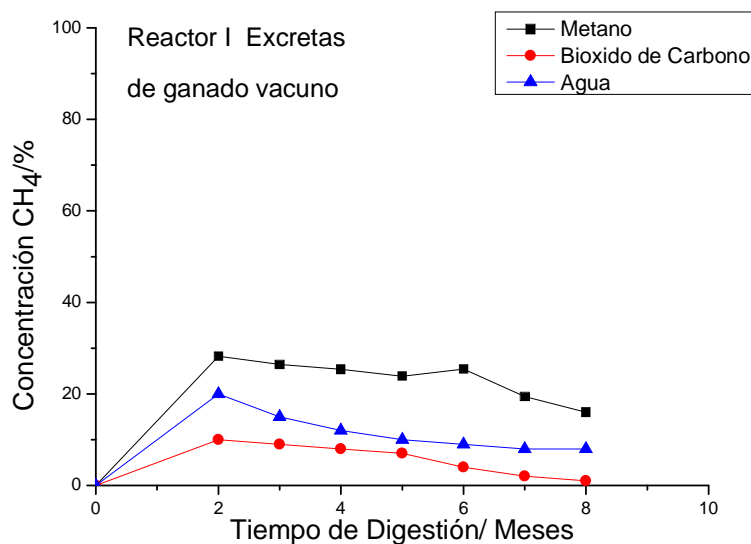
#### 3.1 Método Tradicional (sin pre-tratamiento térmico con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )

##### 3.1.1 Reactor 1 (Excretas ganado vacuno)

La Tabla 18 muestra la variación del pH dentro del reactor a distintos tiempos de digestión. La Figura 19 muestra la evolución de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  en función del tiempo de digestión del Reactor 1. Cuya composición es (Agua y excretas).

**Tabla 18. Composición del Reactor 1 y variación del pH en el tiempo de digestión.**

Agua (Litros)	Excretas animales (kilogramos)	pH			
		Inicio	2 días	3 Meses	final
3.0	1.0	4.2	5.6	6.0	7.1



**Figura 19. Producción de  $\text{CH}_4$  en función del tiempo de digestión del Reactor 1.**

En la Figura 19 se observa que la producción de metano aumenta en los primeros meses de digestión. Después, esta cantidad permanece constante.

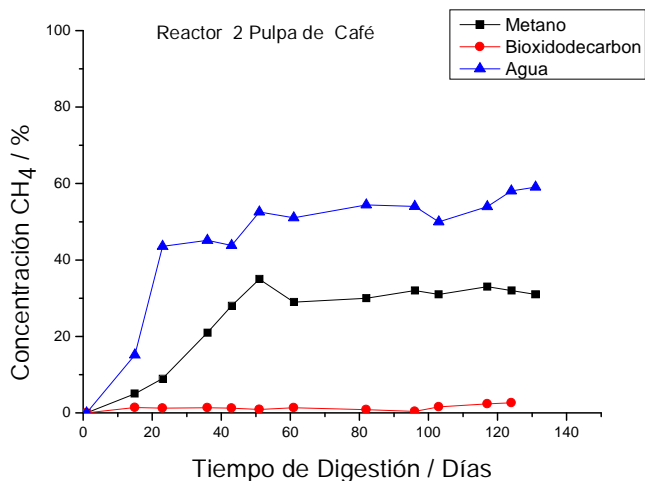
También se observa que la cantidad de CH<sub>4</sub> llega a un valor máximo de 30% en el flujo de producción de biogás. Estos resultados indican que las excretas vacunas, no producen las cantidades de combustible esperadas.

### 3.1.2 Reactor 2 (Pulpa de café)

La Figura 20 muestra la evolución de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en función del tiempo de digestión del Reactor 2 así como la Tabla 19 muestra el contenido del Reactor 2. Se observa que la pulpa de café sin ningún sustrato adicional no produce una gran cantidad de metano. En los primeros meses se detectaron cantidades muy bajas de CH<sub>4</sub>. Durante los meses siguientes, la velocidad de producción de CH<sub>4</sub> aumentó de manera constante pero débilmente. Las concentraciones máximas de CH<sub>4</sub> fueron de 35% en el flujo de biogás. Este fenómeno se debe probablemente a que el sustrato contiene fuertes cantidades de lignina y hemicelulosa, las cuales no fueron digeridas por las bacterias durante el tiempo de digestión estudiado. Las cantidades detectadas de agua están dentro de los intervalos normales y son debido a la vaporización de este compuesto dentro del digestor a las temperaturas alcanzadas (hasta 40°C).

**Tabla 19. Composición del Reactor 2 (Pulpa de café)**

Residuos de café (kilogramos)	Agua (Litros)	Excretas animales (kilogramos)	pH			
			Inicio	2 Días	3 Meses	final
1.0	3.0	0.0	4.5	5.8	7.3	7.2



**Figura 20. Producción de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en función del tiempo de digestión del Reactor 2 (pulpa de café).**

### 3.1.3 Reactor 3 (pulpa de café-excretas de ganado vacuno)

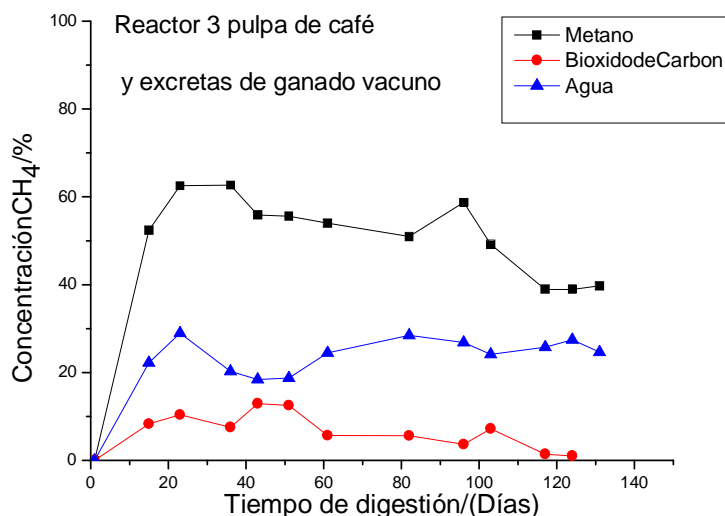
La Figura 21 y la Tabla 20 muestran la evolución de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en función del tiempo de digestión del Reactor 3. Como se puede observar en la esta Figura, la velocidad de producción de metano aumenta notablemente con la adición de excretas de ganado vacuno. Desde los primeros días de digestión se detectó una producción de 55% de CH<sub>4</sub>.

Esta velocidad aumentó hasta 65% después de 40 días de digestión. En los días siguientes, la producción de metano se mantuvo constante en 55%.

Este aumento de CH<sub>4</sub> observado durante la co-digestión de la pulpa del café con las excretas de ganado vacuno, el cuál es un fenómeno bien conocido (Nieves, Oliveira 2006).

**Tabla 20. Contenido del Reactor 3**

pulpa de café (kilogramos)	Agua (Litros)	Excretas animales (kilogramos)	pH			
			Inicio	2 Días	3 Meses	final
1.0	3.0	1.0	4.8	6.7	7.0	7.2



**Figura 21. Producción de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en función del tiempo de digestión del Reactor 3.**

#### 4.1.4 Reactor 4 (pulpa de café, pergamino, excretas de ganado vacuno)

La Figura 22 y la Tabla 21 muestran la evolución de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en función del tiempo de digestión del Reactor 4 así como el contenido de este.

En este reactor a diferencia del Reactor 3 se adicionó una cantidad adicional del pergamino de los residuos de la cosecha del café.

Este proceso se realizó con el fin de utilizar un subproducto de café en la mezcla de digestión, que espaciara el sustrato de la pulpa de café y de las excretas de ganado vacuno, permitiendo de esta manera, el incremento del intercambio de nutrientes a las bacterias y de desechos bacterianos hacia el medio acuoso.

Los resultados de la Figura 22 muestran que la velocidad de producción de CH<sub>4</sub> mantuvo un valor constante hasta alcanzar el valor máximo de producción después del día 100. Después, el valor de producción aumentó ligeramente, manteniéndose hasta después del día 250.

Estos resultados muestran que se estableció un equilibrio de intercambio en estado de régimen, el cual es favorecido por un sustrato inerte y ligero como lo es el papalillo natural de la cereza del café.

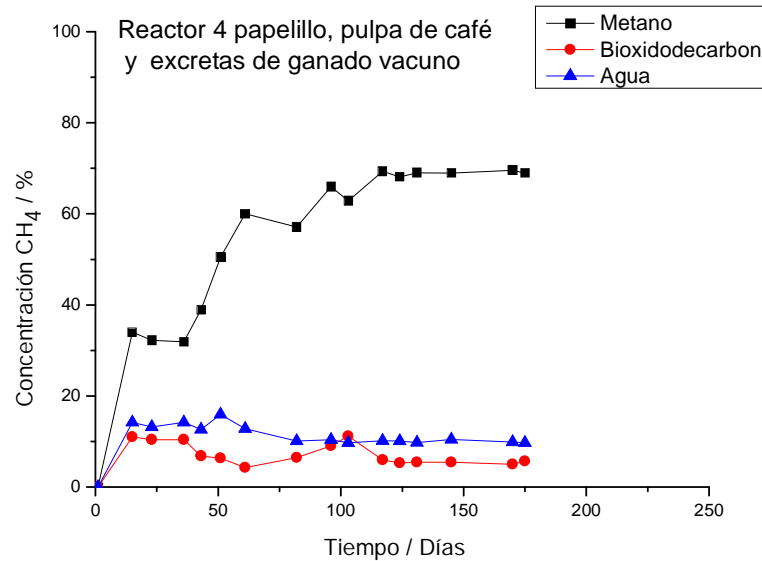
**Tabla 21. Contenido del Reactor 4**

Biomasa vegetal (Kg)		Agua (Litros)	Excretas animales (Kg)	pH			
pulpa de café	Papalillo			Inicio	2 Días	3 Meses	final
1.0	1.0	6.0	2.0	4.5	6.7	7.0	7.1

De los resultados mostrados en las Figuras 10-22, se puede concluir que el Reactor 4 que contiene la mezcla (**pulpa de café/papalillo/excretas de ganado vacuno**) es el reactor que produce mayores cantidades de CH<sub>4</sub>, durante el mayor tiempo de digestión.

Estos resultados condujeron al estudio del biogás producido en las condiciones de este reactor, para la determinación de la presencia o de la ausencia de compuestos por la espectroscopia FT-IR.

Podemos notar que uno de los parámetros que influye dentro de la producción del biogás y no menos importante es la temperatura la cuál varía dependiendo de la estación y del clima, la Figura 23 muestra la relación de las temperaturas medias con respecto a la intensidad luminosa determinadas durante 30 semanas.

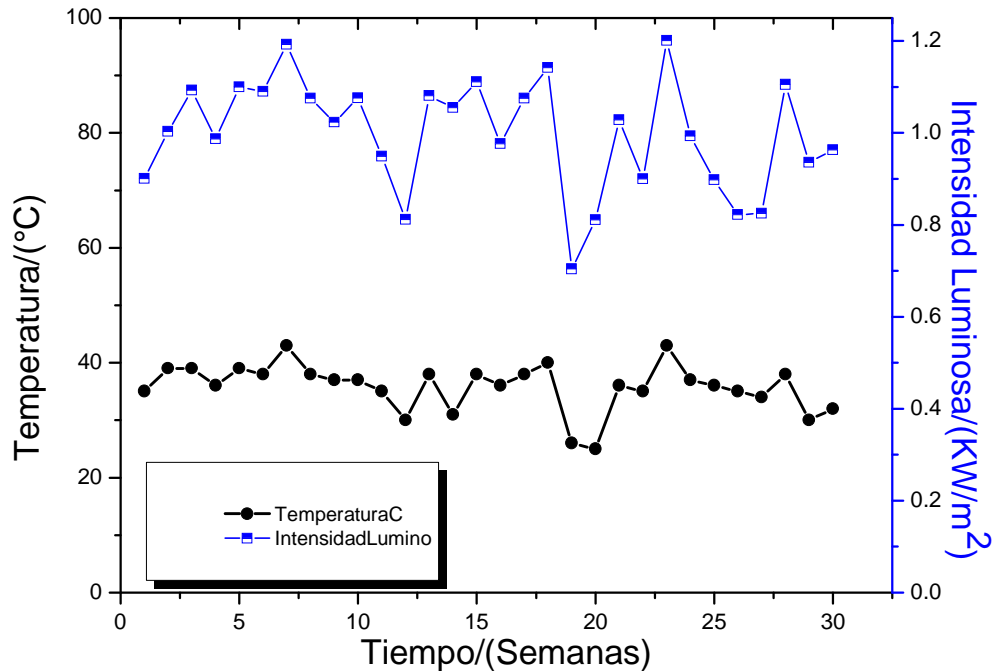


**Figura 22. Producción de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en función del tiempo de digestión del Reactor 4.**

En esta Figura se observa que cuando la intensidad luminosa es de 900W/m<sup>2</sup> a 1000w/m<sup>2</sup> podemos obtener temperaturas medias medidas *in-situ* de los reactores de hasta 45°C lo cuál es muy favorable para la digestión producida por las bacterias metanogénicas.

Las temperaturas medias se determinaron mediante la Ecuación 4 la cuál nos indica que las temperaturas registradas en un intervalo de tiempo de 9 A.M a 15 P.M en una semana

$$Ec. 4. T_m = \sum_{i=1}^{i=7} \frac{T_0}{7}$$



**Figura 23. Temperaturas medias e Intensidad luminosa.**

### 3.2 Método de Nixtamalización

#### 3.2.1 Reactor 1A (pulpa de café, tratamiento con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , excretas de ganado vacuno)

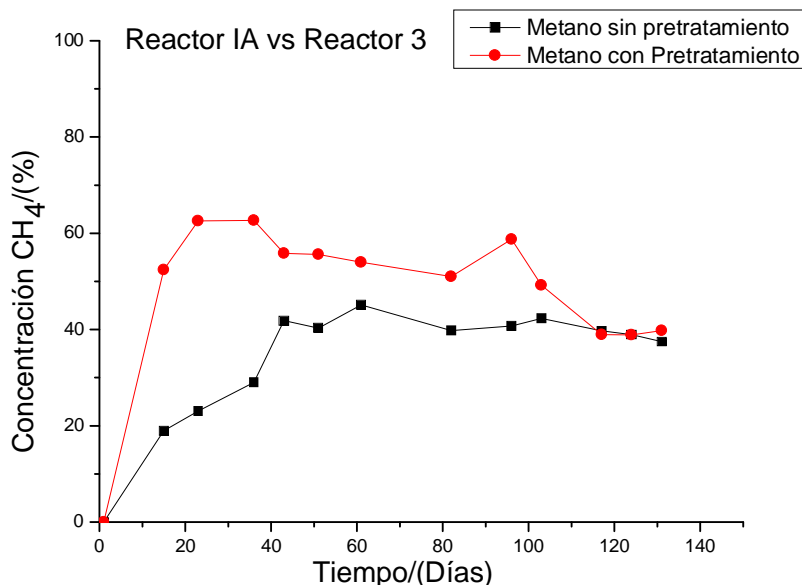
La Figura 24 muestra la evolución de  $\text{CH}_4$  en función del tiempo de digestión del Reactor 1A en las condiciones descritas en la Tabla 22.

En esta Figura se observa la comparación de la producción de metano sin pre-tratamiento y con pre-tratamiento. Es importante esta comparación porque se puede observar la evolución de la producción de  $\text{CH}_4$  en estas condiciones (con pre-tratamiento) y la producción de  $\text{CH}_4$  en las condiciones del Reactor 3 (sin pre-tratamiento).

El proceso de nixtamalización condujo a una mayor producción de  $\text{CH}_4$  pasando de 45% de producción de biogás en 60 días sin pre-tratamiento a un 55% de producción de biogás con pre-tratamiento, llegando a una producción máxima de hasta 62% después de 100 días de co digestión, y disminuyendo la concentración de metano después de 120 días.

**Tabla 22. Contenido del reactor 1A (agua/pulpa de café/Ca(OH)<sub>2</sub>/ excretas de ganado vacuno)**

Agua (Litros)	Pulpa de café (kilogramos)	Ca(OH) <sub>2</sub> (Kilogramos)	Excretas animales (kilogramos)	pH			
				Inicio	2 Días	3 Meses	final
3.0	1.0	0.250Kg	1.0	7.3	8.3	7.2	7.2



**Figura 24. Comparación de la producción de CH<sub>4</sub>, en función del tiempo de digestión del Reactor 1A con pre-tratamiento y el reactor 3 sin pre-tratamiento.**

### 3.2.2 Reactor 2A (pulpa de café, pergamino, excretas de ganado vacuno, agua, tratamiento con Ca(OH)<sub>2</sub>).

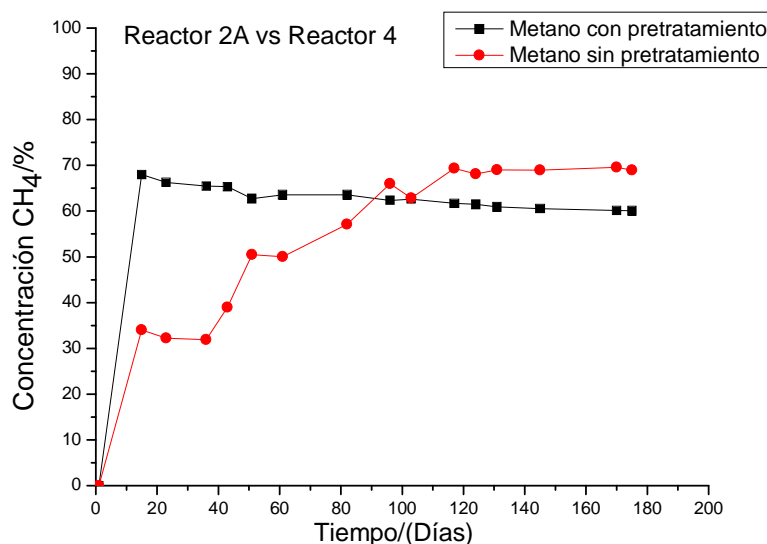
La Figura 25 muestra la evolución de CH<sub>4</sub> en función del tiempo de digestión del Reactor 2A. Es importante confrontar la evolución de la producción de CH<sub>4</sub> en estas condiciones (con pre-tratamiento) y la producción de CH<sub>4</sub> en las condiciones del Reactor 4 (sin pre-tratamiento). En este reactor se puede observar que el proceso de nixtamalización condujo a una mayor velocidad inicial de producción de CH<sub>4</sub>. Este resultado puede ser explicado considerando que la nixtamalización a 80°C facilitó la degradación del papelillo, el cual experimentó una hidratación total en su estructura lignocelulósica. Se sabe que el pre-tratamiento alcalino reduce el grado de inhibición durante la fermentación y proporciona un menor costo de producción en comparación con otros métodos de pre tratamiento como se mencionó anteriormente.



La Tabla 23 muestra que no hubo cambio de pH en los primeros 2 días de digestión. Esto es explicado considerando que la acidez que se genera durante este periodo fue neutralizado por el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  residual.

**Tabla 23. Contenido del reactor 2A (pulpa de café/pergamino/excretas de ganado vacuno/agua/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ).**

Biomasa vegetal (Kg)		$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Kg)	Agua (Litros)	Excretas animales (Kg)	pH			
pulpa de café	Pergamin o				Inicio	2 Días	3 Meses	final
1.0	1.0	0.250	6.0	2.0	7.0	7.0	7.0	7.0



**Figura 25. Comparación de la producción de  $\text{CH}_4$ , en función del tiempo de digestión del Reactor 2A con pre-tratamiento y el reactor 4 sin pre-tratamiento.**

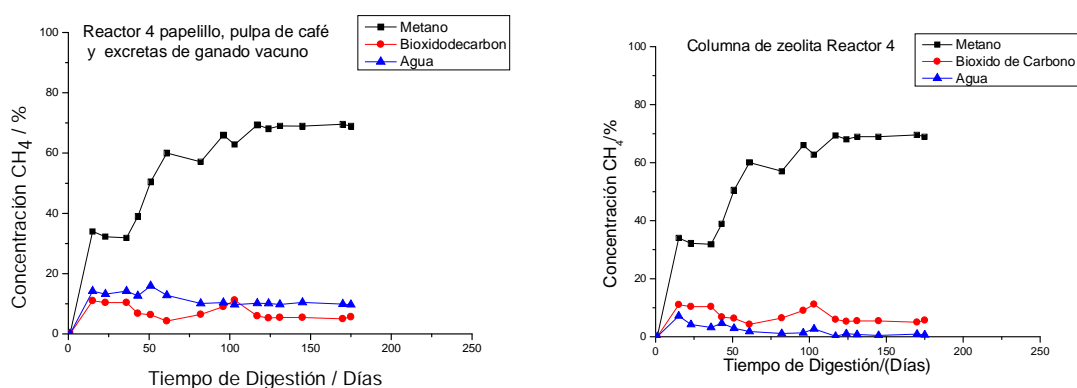
### 3.3 Sistemas de purificación del biogás producido.

#### 3.3.1 Columna de zeolita

Para la purificación del biogás producido se tomó como muestra representativa al reactor 4 (excretas, pergamino, pulpa de café), y las columnas con las que se obtuvieron los mejores resultados: la columna de Zeolitas de Tehuacán con una longitud de 50 cm, y la columna de carbón activado, con una longitud de 50 cm.

Con las columnas de Borato de magnesio, Titania y la combinación de ambas, no se obtuvieron resultados favorables debido a que dichas columnas se saturaron en los primeros minutos de adsorción de agua y de CO<sub>2</sub>, lo cual fue detectado durante las mediciones de cromatografía de gases.

En las Figuras 28 se observa la variación de la concentración de metano, H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> en función del tiempo de digestión para un flujo de biogás de 100 ml/min antes de pasar por la columna de adsorción de zeolita (Figura 26), y después de la columna (Figura 27). Las figuras muestran que la columna de zeolita retiene efectivamente el agua, resultando en un aumento de la cantidad relativa de metano.



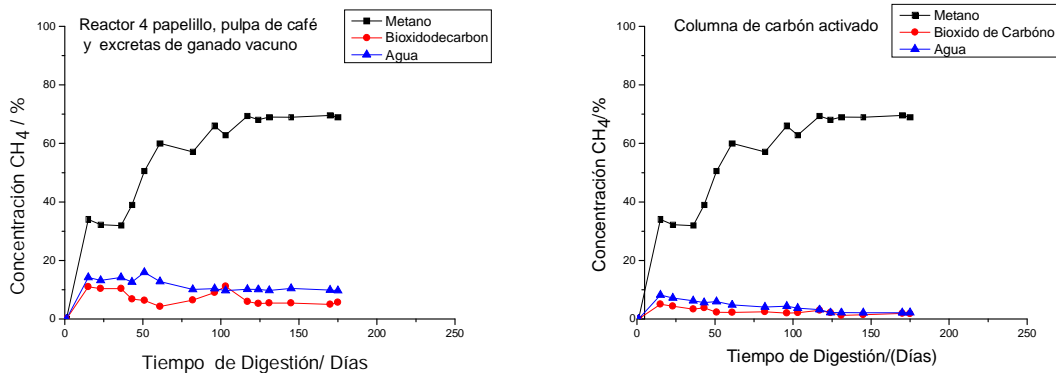
**Figura 28. Comparación de las Figuras 26 y 27 del Reactor 4 con la columna de zeolitas**

La Zeolita está compuesta principalmente de aluminosilicatos hidratados altamente cristalinos que desarrollan una estructura fuertemente porosa. Tiene la capacidad de adsorción de agua muy alta (90% en peso).

### 3.3.2 Columna carbón activado

El carbón activado fue utilizado para la purificación del biogás producido, debido a que retiene, además de impurezas iónicas (Cationes y metales pesados Ni, Cu, Cr(IV) y Cr(III), Pb y Zn) al ácido sulfhídrico H<sub>2</sub>S. Las cantidades retenidas de H<sub>2</sub>S fueron del 20% detectada por la espectroscopia FT-IR.

En la Figura 31 se muestra la evolución de la producción de metano del Reactor 4 (pulpa de café, pergamino, agua, excretas de ganado vacuno) en función del tiempo de digestión, antes (Figura 29) y después (Figura 30) de pasar por la columna de carbón activado. Los resultados del análisis FT-IR muestran que la función del carbón activado es la retención de H<sub>2</sub>S como la muestra la Tabla 24.



**Figura 31. Comparación de las Figuras 29 y 30 del reactor 4 con la columna de carbón activado.**

**Tabla 24. Resultado de análisis de FT-IR para la retención de azúfres.**

Compuestos con contenido de azúfre	Contenido (ppm)	
	Reactor Bach	Reactor Columna de Carbón
Sulfuro de hidrógeno	300766	12507
Monocloruro de azufre	13256	1335
Cloruro de Tionilo	1582	1560

### 3.4 Resultados de la determinación de la evolución de los compuestos sólidos totales y sólidos volátiles iniciales y finales de los sustratos usados para la digestión.

Sólido es toda aquella materia suspendida o disuelta en un medio acuoso. Toda la materia orgánica esta compuesta por agua y una fracción sólida llamada sólidos totales (ST).

El porcentaje de sólidos totales contenidos en la mezcla con la que se carga a un digester es un factor importante a considerar para asegurar que el proceso se efectuó satisfactoriamente (Yuanyuan Wang, Yanlin Zhang 2009)

Los sólidos totales (ST) representan el peso de materia seca y por lo tanto es la carga real de la materia sólida que alimenta al digestor.

Los sólidos volátiles (SV) representan la parte de los sólidos totales que pasa a la fase gaseosa (Ivan D. Bedoya, Samveg Saxena 2012).

La Tabla 25 muestra los resultados obtenidos de la determinación de los sólidos volátiles y sólidos totales de cada uno de los sustratos utilizados para la codigestión estudiada para la producción del biogás. 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.

En la Tabla 28 se muestran los valores de la determinación de los sólidos totales y volátiles de la mezcla de los sustratos utilizados para la producción del biogás iniciales y después de 8 meses de digestión.

**Tabla 25. Compuestos Sólidos (volátiles y totales) de los sustratos usados para la producción del biogás.**

Compuesto	ST	SV	ST	SV
	(mg/dm <sup>3</sup> )	(mg/dm <sup>3</sup> )	(%)	(%)
Pulpa de café	189460	172590	17.46	91.09
Pergamino	108070	103910	10.40	96.15
Excretas de ganado vacuno	50340	39190	4.94	77.85
<b>Mezcla fresca (pulpa de café/excretas de ganado vacuno)</b>	<b>140200</b>	<b>130230</b>	<b>14.26</b>	<b>92.88</b>
Mezcla de 8 meses de digestión	27130	20040	22.11	73.86

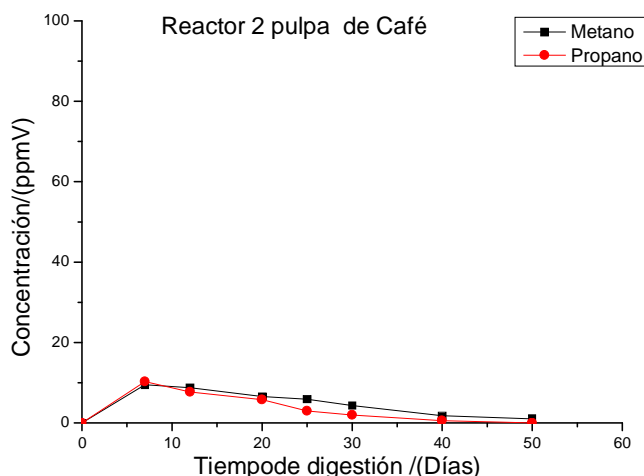
### 3.5 RESULTADOS DEL ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO FT-IR DEL BIOGAS.

Después de realizar los análisis del biogás por la técnica de cromatografía de gases, se procedió a realizar los análisis por la técnica de FT-IR para determinar la presencia o ausencia de los 280 compuestos comprendidos en el software QAssoft previsto para este efecto. Los análisis fueron realizados por triplicado después de 5 meses de digestión.

En la Tabla 26 se muestran las características del Reactor 2. En esta tabla se observa la variación de pH en el tiempo de digestión. La Figura 32 nos muestra la evolución de las cantidades de metano y propano detectadas por espectroscopia FT-IR en función del tiempo de digestión en el Reactor 2. Se puede observar que las cantidades de estos gases son muy bajas. Adicionalmente, las cantidades de biogás disminuyen rápidamente con el tiempo de digestión. Por estas razones, se concluye que la pulpa de café, no genera grandes cantidades de biogás aprovechable aún en condiciones **mesofílicas** durante los primeros 50 días de digestión. Este resultado puede ser explicado debido a la baja concentración de bacterias metanogénicas contenidas en la pulpa de café (Rani Devi. Wáter Air Soil Pollut 2010)

**Tabla 26. Contenido de la pulpa de café.**

pulpa de café (Kilogramos)	Agua (Litros)	Excretas animales (kilogramos)	pH			
			Inicio	2 Días	3 Meses	final
0.1	0.5	0.0	4.0	5.8	7.0	7.0



**Figura 32 Evolución de metano y propano en el biogás producido por el Reactor 2 en función del tiempo de digestión de la pulpa de café.**

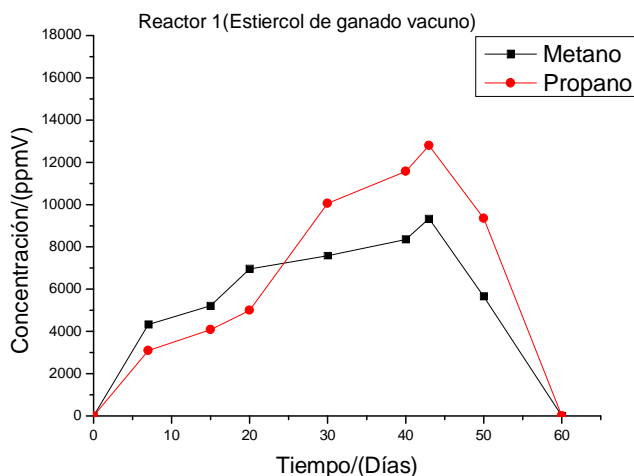
La Tabla 27 muestra las características del Reactor 1. La Figura 33 muestra la evolución de metano y propano en función del tiempo de digestión.

El Reactor 1 contiene únicamente excretas de ganado vacuno, las cuales generan grandes cantidades de metano y propano en los primeros días de digestión como lo muestra la Figura 33. Se observa que después de 43 días, la producción de metano alcanza un valor de 12,340 ppm V. Sin embargo, este valor decrece fuertemente sin mantener los altos valores de producción de gases combustibles. Después de 60 días, no se detectó producción alguna de metano ni de propano (Christian Rojas, Shen Fang, 2010)

Esto se debe a que el estiércol de ganado vacuno contiene grandes cantidades de bacterias metanogénicas para la producción de metano. Sin embargo el sustrato alimenticio de estas bacterias es poco y se agota rápidamente, si no es abastecido por nuevas cargas.

**Tabla 27. Contenido del Reactor 1(estiercol de ganado vacuno)**

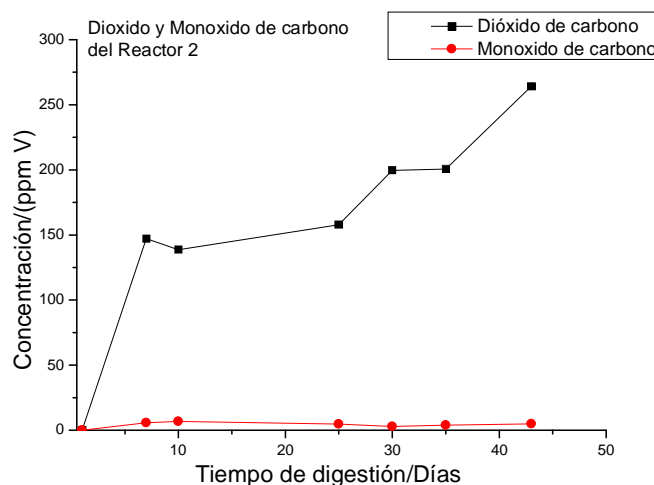
Residuos de café (Kilogramos)	Agua (Litros)	Excretas animales (kilogramos)	pH			
			Inicio	2 Días	3 Meses	final
0.0	0.5	0.1	6.5	5.8	7.0	7.0



**Figura 33 Evolución de metano y propano en el biogás producido por el Reactor 1 en función del tiempo de digestión.**

En la Figura 34 se observa que la evolución del monóxido de carbono (CO) y del bióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) producidos en el biogás durante la digestión de la pulpa de

café (Reactor 2), en función del tiempo de digestión. Se observa que las cantidades de dichos gases aumentan con el tiempo de digestión. Las cantidades de CO<sub>2</sub> aumentaron de 147 ppm V a 264 ppm V en 45 días de digestión. Sin embargo, no se detectaron cambios notables en las cantidades del CO generado. Esto se explica debido a que la respiración anaeróbica de las bacterias, requiere aceptores de electrones externos (CO) para la liberación de especies oxigenadas (por ejemplo iones oxígeno) durante la degradación de la materia orgánica (S.Rasi, A. Veijanen 2007).

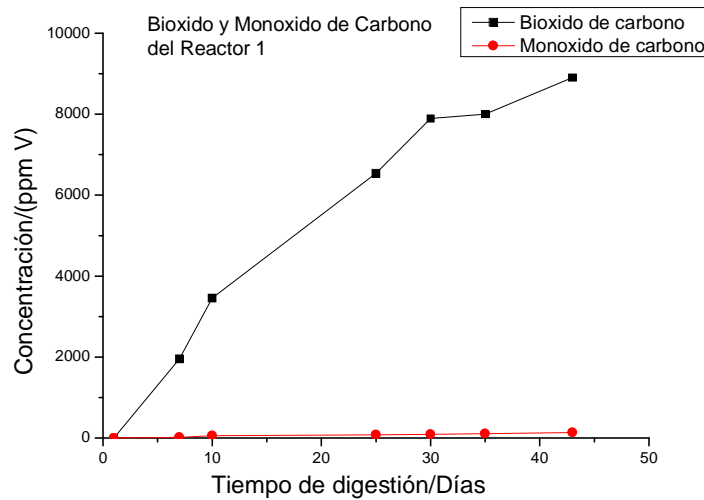


**Figura 34. Evolución del bióxido de carbono y del monóxido de carbono en función del tiempo de digestión de la pulpa de café (Reactor 2).**

En la Figura 35 se observa la evolución del monóxido de carbono (CO) y del bióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) producidos en el biogás durante la digestión del estiércol de ganado vacuno (Reactor 1), en función del tiempo de digestión. Se observa que las cantidades de dichos gases aumentan con el tiempo de digestión. La cantidad de CO<sub>2</sub> aumentó de 160 ppm V a 8600 ppm V en 45 días de digestión. Sin embargo, no se detectaron cambios notables en las cantidades de CO generado.

Como en el caso del Reactor 1, las cantidades de CO<sub>2</sub> aumentaron de 1951 ppmV a 8906 ppmV en 45 días de digestión. Sin embargo, no se detectaron cambios notables en las cantidades del CO generado.

Esto se explica debido a que la respiración anaeróbica de las bacterias, requiere aceptores de electrones externos (CO) para la liberación de especies oxigenadas (por ejemplo iones oxígeno) durante la degradación de la materia orgánica (J.L Walsh, C.C Ross 1989).



**Figura 35. Evolución del bióxido de carbono y del monóxido de carbono en función del tiempo de digestión de las excretas de ganado vacuno (Reactor 1).**

### 3.6 Análisis FT-IR de los compuestos generados durante la combustión del biogás del Reactor 4.

Como se ha mencionado, en capítulos anteriores de esta Tesis, el Reactor 4 produjo resultados óptimos en la producción y durabilidad del biogás en las condiciones descritas de temperatura y composición de la mezcla de digestión, por esta razón, el comportamiento y la naturaleza de la composición del biogás generado por este reactor, serán analizados profundamente en esta sección de la tesis. Los componentes combustionados del biogás generado por el Reactor 4, se analizaron por FT-IR durante la combustión.

La combustión se realizó con un flujo consistente de  $2\text{cm}^3/\text{s}$  de biogás y de  $2\text{cm}^3/\text{s}$  de aire.

El flujo volumétrico  $Q$ , se obtiene por medio de la Ecuación 5 resultando un flujo volumétrico total de  $4\text{cm}^3/\text{s}$ .

**Ec. 5** 
$$Q = AV$$

A= Área de la sección transversal del tubo expresada en  $\text{cm}^2$

V= velocidad con la que circula el aire y el biogás expresado en  $\text{cm}/\text{s}$



Las emisiones de combustión analizadas en la celda de gases del sistema FT-IR, fueron analizadas como se describe en la Parte Experimental. Los resultados se enlistan en la parte de Resultados y Discusiones siguiente:

### 3.7 Resultados y Discusiones los análisis FT-IR del Reactor 4.

#### 3.7.1 Hidrocarburos conteniendo de 1 a 8 carbonos (C1-C8) detectados en el biogás y en sus emisiones de combustión.

El análisis del biogás de los hidrocarburos conteniendo de 1 a 8 carbonos (C1 a C8) se presentan en la Tabla 28 donde se enlistan los hidrocarburos que se generan durante la digestión y los hidrocarburos que se combustionaron en su totalidad.

La Tabla 28A, muestra a los hidrocarburos (C1-C8) que se generan durante la combustión del biogás.

La Figura 36 muestra la concentración de los hidrocarburos de C1 a C8 con concentraciones de 0 ppm V hasta 50 ppm V, antes y después de la combustión. En esta figura se observan: el ciclohexano, propileno, etil benceno, etano y n-pentano. Los compuestos etano y n-pentano, son los compuestos que presentan un aumento en su concentración durante el proceso de la combustión. El ciclohexano, propileno y etil benceno se combustionaron en su totalidad.

**Tabla 28. Hidrocarburos de (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) contenidos en la producción del biogás y la combustión (Reactor 4).**

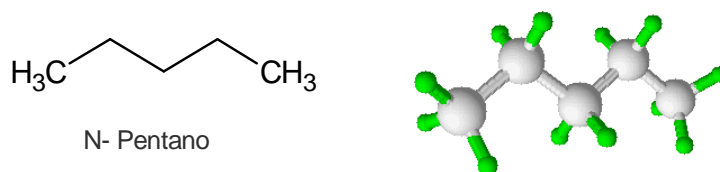
Hidrocarburos, C <sub>1</sub> - C <sub>8</sub>	Contenido (ppmV)	
	Producción	Combustión
Propileno	5	0
Ciclohexano	7	0
1-Buteno	184	0
Dodecano	190	21
N-Octano	159	18
N-Hexano	255	0
Isobutano	504	10
3-Metil Pentano	658	62
Ciclopropano	1546	0
2-Metil-1- Buteno	1479	0
3-Metil-1-Buteno	1782	156
2-Penteno	1398	0
1Hexeno	1472	115
Propano	5989	317
Metano	12627	479
Etil benceno	11	4

**Tabla 28A. Hidrocarburos (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) generados durante la combustión del Reactor 4.**

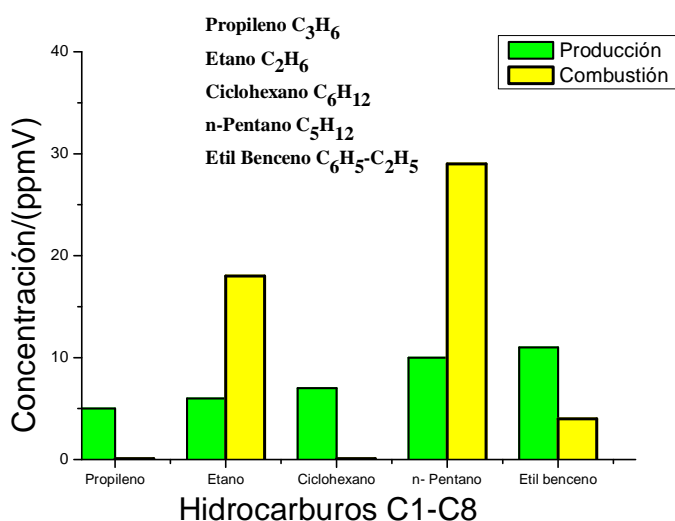
Hidrocarburos, C <sub>1</sub> - C <sub>8</sub>	Contenido (ppmV)	
	Producción	Combustión
Etano	6	18
n- Pentano	10	29

Para entender los procesos de digestión y combustión, del biogás, se analizarán los elementos más representativos detectados en dichos procesos.

❖ **N-Pentano (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>)**



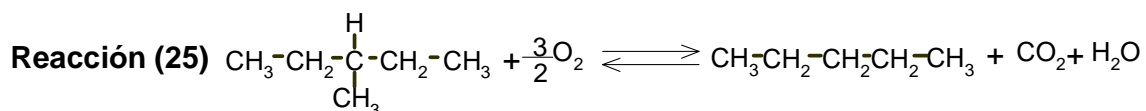
● = Carbono ● = Hidrógeno



**Figura 36. Evolución de los hidrocarburos de C1-C8 del reactor 4 durante los procesos de la digestión y de la combustión.**

El n- pentano es compuesto de algunos combustibles y es empleado como un solvente especial en el laboratorio. Sus propiedades son muy similares a la de los butanos y los hexanos (E.C.Rada y M.Ragazzi 2008)

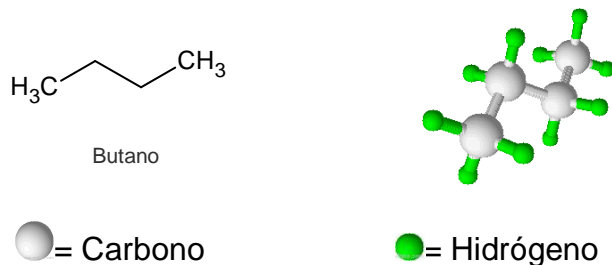
El incremento de la concentración de n-pentano, se puede explicar considerando la disminución de la concentración de 3metil-pentano la cual es debida probablemente a la ruptura del grupo metilo y a la generación de pentano según la Reacción 25.



Durante la combustión del biogás, como lo muestra la Tabla 31. En efecto, el 3-metil-pentano presentó una concentración, durante la producción de biogás de 658 ppmV, y después del proceso de combustión solo se detectaron 62 ppm V, lo cual indica que el 99.98% de este compuesto fue combustionado.

En la Figura 37 se puede observar que los hidrocarburos, 1 butano, dodecano, n-octano, n-hexano, isobutano, 3metil pentano fueron combustionados casi totalmente durante la combustión del biogás.

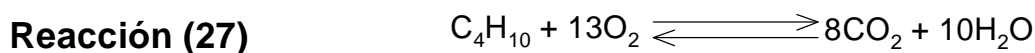
#### ❖ *Butano (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>)*

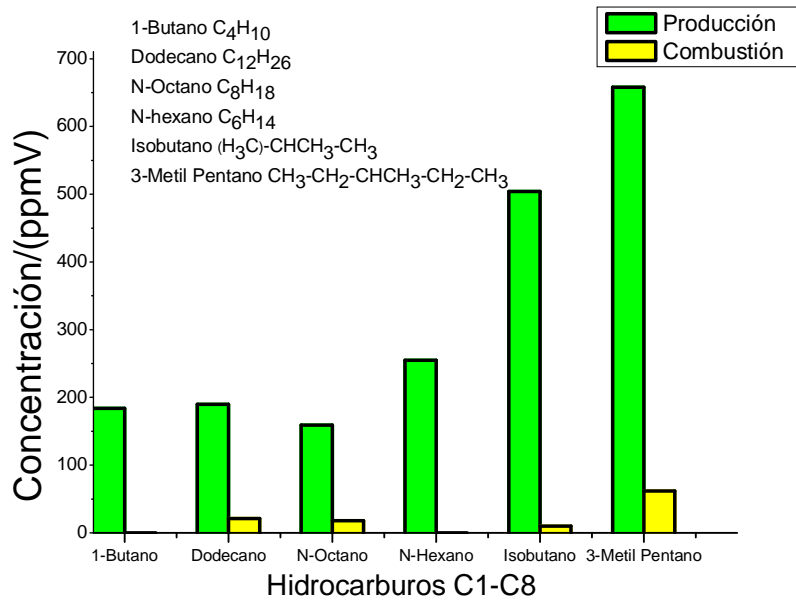


El butano es un hidrocarburo liberado en la fermentación de las mantecas rancias y es un hidrocarburo saturado, parafínico, inflamable y gaseoso.

La Figura 37, nos muestra que la concentración de butano después de la combustión del biogás se redujo a valores muy cercanos a 0 ppm V.

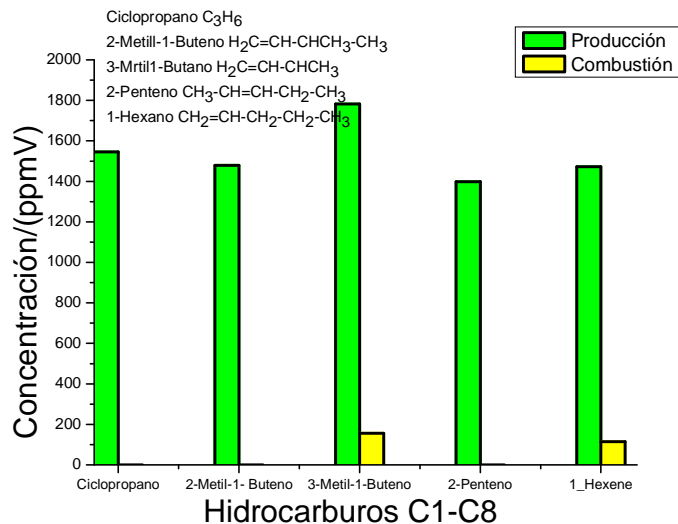
La oxidación de butano se efectúa de acuerdo a la Reacción 27.





**Figura 37. Evolución de los hidrocarburos de C1-C8 del Reactor 4 durante los procesos de la digestión y de la combustión.**

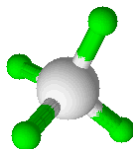
En la Figura 38 se observan los hidrocarburos como el ciclopropano, el 2 metil buteno, 3 metil butano, 2 penteno y 1 hexeno que combustionan en su totalidad como lo muestra la Tabla 28.



**Figura 38. Evolución de los hidrocarburos de C1-C8 del Reactor 4 durante los procesos de la digestión y de la combustión.**

### ❖ **Metano (CH<sub>4</sub>)**

CH<sub>4</sub>  
Metano



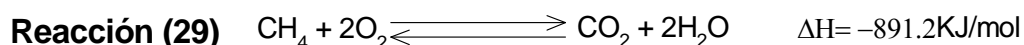
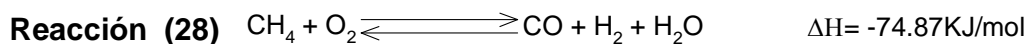
● = Carbono

● = Hidrógeno

La Figura 39 nos muestra la concentración de uno de los hidrocarburos principales durante la digestión del biogás. El metano es un compuesto que se encuentra en grandes concentraciones durante el proceso de la digestión anaeróbica. También se observa en la Figura 39 que se comburió casi en su totalidad (Yuanyuan Wang, Yanlin Zhan 2009). El metano es un gas de efecto invernadero relativamente potente que contribuye al calentamiento global del planeta, ya que tiene un potencial de calentamiento global de 23 (Andreas Meyer-Aurich, Alexander Schattauer 2012)

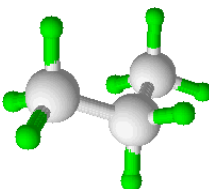
Esto significa que en un periodo de tiempo de 100 años cada kilogramo de metano calienta a la tierra 23 veces más que la misma masa de CO<sub>2</sub> (Roda Bounaceur 2009), presenta una entalpia de formación de -74.87 KJ/mol.

Las reacciones principales de metano se comportan de acuerdo a las Reacciones 28 y 29. En donde el metano, al reaccionar con el oxígeno, genera productos monóxido de carbono, hidrógeno y agua como lo muestra la Reacción 28. En la Reacción 29 se observa que durante su combinación con oxígeno, se produce bióxido de carbono y agua con una entalpia de formación de -213 Kcal/mol.



### ❖ **Propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)**

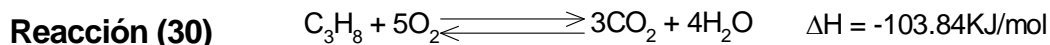
H<sub>3</sub>C—CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>  
Propano



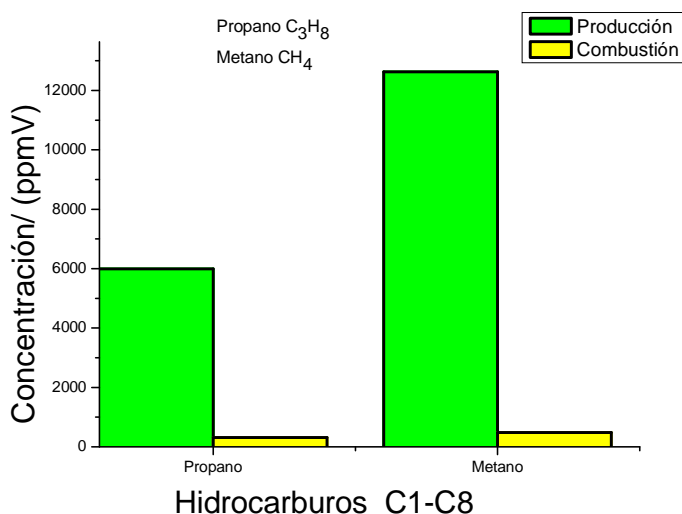
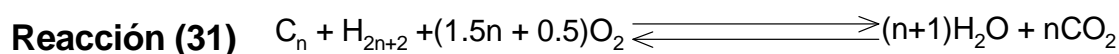
● = Carbono

● = Hidrógeno

La Figura 39 muestra la concentración de propano durante el proceso de digestión, y después del proceso de la combustión del biogás, obteniendo el 98.27% de emisiones según los datos calculados. La oxidación de propano se muestra en la Reacción 30.



En general se puede observar que todos los alcanos reaccionan con oxígeno en una reacción de combustión, y la reactividad de estas moléculas con oxígeno, disminuye al aumentar el número de átomos de carbono (Haynes, William M. 2010). Se puede obtener una reacción general para la oxidación de los hidrocarburos como se observa en la Reacción 31. En esta reacción se observa como se lleva a cabo una combustión completa.



**Figura 39. Evolución de los hidrocarburos de C1-C8 del reactor 4 durante los procesos de la digestión y de la combustión.**

Se puede concluir que esta reacción marcan la combustión de todos y cada uno de los compuestos de la Tabla 28 y 28A.

### 3.7.2 Hídridos, óxidos y peróxidos detectados en el biogás y en las emisiones de su combustión.

En la Tabla 29 se muestran los hídridos, óxidos y peróxidos antes y después de la combustión. En esta tabla se puede observar que sólo dos compuestos: la hidrazina

y el dióxido de cloro se combustionaron en su totalidad. En la Tabla 29A se observa que durante la combustión de biogás, se están generando tanto el dióxido de carbono como el óxido de etileno, la arsina y el pentaborano. La Figura 40 muestra la concentración tanto en la digestión como en la combustión de los compuestos de la Tabla 29 y 29A.

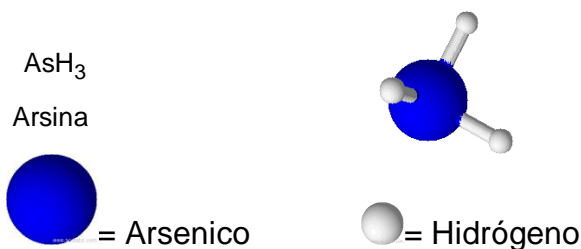
**Tabla 29. Hidruros, óxidos, y peróxidos presentes en la digestión y la combustión.**

Hidruros, Óxidos, y Peróxidos,	Concentración ppmV	
	Biodigestor Producción	Biodigestor Combustión
Hidrazina	123	0
Cloruro de Hidrógeno	186	12
Yoduro de Hidrógeno	59150	23609
Fosfina	176	54
Monóxido de Carbono	9397	77
Dióxido de Cloro	55	0
Tetrahidrofurano	17	10

**Tabla 29A. Hidruros, óxidos, y peróxidos generados durante la combustión del biogás.**

Hidruros, óxidos, peróxidos,	Concentración ppmV	
	Biodigestor Producción	Biodigestor Combustión
Arsina	19	54
Pentaborano	11	800
Dióxido de carbono	5643	7049
Oxido de etileno	1412	5825

❖ **Arsina**

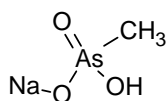
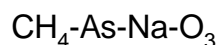


La arsina puede reaccionar violentamente en presencia de fuertes agentes oxidantes tales como el permanganato de potasio, el hipoclorito de sodio, o el ácido nítrico. La arsina tiene un olor suave a ajo y sólo se percibe a altas concentraciones,

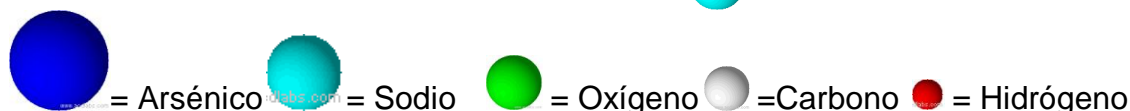
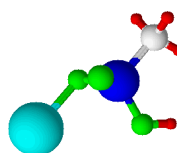
La arsina tiene una entalpia de formación de -66KJ/mol, y es más pesada que el aire. Este compuesto ha sido detectado por espectroscopia FT-IR en las emisiones de combustión del biogás. Su presencia se debe a que el elemento arsénico es usado en varios insecticidas agrícolas, por ejemplo el  $\text{PbHAsO}_4$ , este arseniato fue un insecticida usado comúnmente para los árboles frutales, pero el contacto algunas veces con este compuesto daba como resultado un daño cerebral (Malachowskyi ME. 1990). En la segunda mitad del siglo 20, el arseniato de metilo monosódico (MSMA) cuya fórmula desarrollada se muestra en la Fórmula química 1 y el arseniato disódico de metilo (DSMA) cuya fórmula desarrollada se muestra en la Fórmula química 2, son dos formas orgánicas del arsénico, las cuales son menos tóxicas. Estos compuestos han sustituido paulatinamente al arseniato de hidrógeno de plomo en la agricultura (Ellison, Hank D. 2007).

El arsénico se metaboliza muy rápidamente en el riñón a una forma de metilo, la cual es mucho menos tóxica y fácilmente excretada, este se sigue agregando a los alimentos de los animales, en particular en los EE.UU se utiliza como un método de prevención de las enfermedades y para la estimulación del crecimiento de los animales. Un ejemplo es la rexarsona que se utiliza por los productores de pollos para su engorda y como un acelerador del crecimiento en un 70% desde 1995. La estructura de la rexarsona se muestra en la Fórmula química 3 la cuál se presenta como un compuesto de arsénico controversial usado como un suplemento nutricional para los pollos de engorda (Sabina C. Grund, KunibertHanusch, Hans Uwe Wolf 2005).

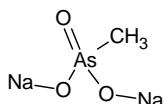
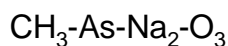
fórmula química (1)



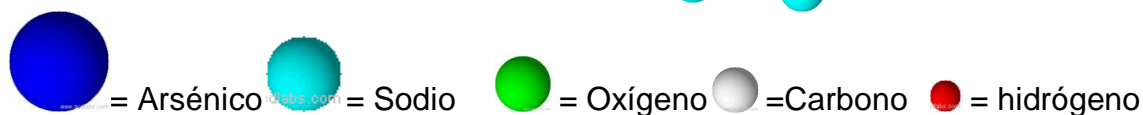
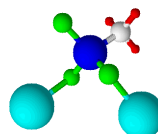
MSMA



Fórmula química (2)

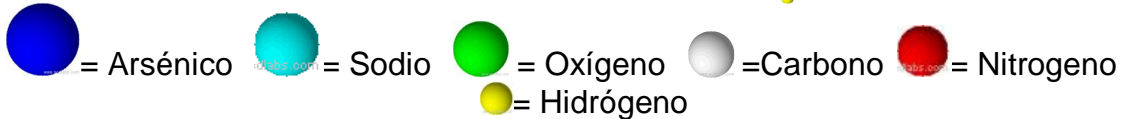
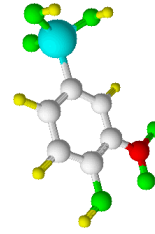
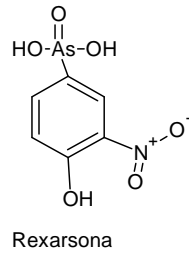


DSMA





Fórmula química (3)



Estos tipos de compuestos son detectados por la espectroscopia FT-IR debido a que se utilizó el bagazo del café. Probablemente la planta del café fue fumigada con algún pesticida conteniendo arsénico y además se utilizó la mezcla de estiércol vacuno con bagazo de café, obteniendo mayores probabilidades de que nuestra materia prima contuviera arsénico (Malachowski Me. Clin Med. 1990).

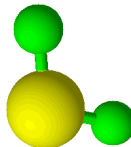
Ahora bien, los análisis de las emisiones de combustión del biogás muestran un incremento en este compuesto. Este resultado se puede explicar, considerando que durante la producción de biogás pueden existir compuestos conteniendo As, los cuales no son detectados por la espectroscopia FTIR.

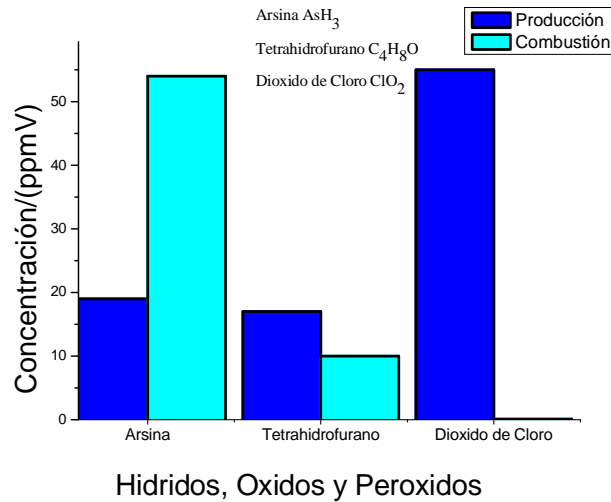
Sin embargo, durante la combustión, se generaría la arsina, la cual es detectada por el FTIR. El resultado total sería la suma de la arsina presente en el gas de producción y la arsina generada durante la combustión del biogás.

#### ❖ Dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ )



Dioxido de cloro





**Figura 40. Evolución de los hídridos, los óxidos y los peróxidos del Reactor 4 durante los procesos de la digestión y de la combustión.**

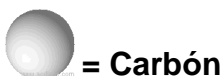
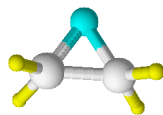
El dióxido de cloro es una molécula pequeña, volátil y muy fuerte que se encuentra presente como un radical libre. Es un gas inestable que se disocia en cloro ( $\text{Cl}_2$ ), oxígeno ( $\text{O}_2$ ) y calor, además, es sabido que el dióxido de cloro es perjudicial para la salud (Haynes, William M. 2010).

En general se puede decir que el  $\text{ClO}_2$  puede oxidar un aldehído a su correspondiente ácido carboxílico. El óxido de cloro oxida al formaldehído en ácido fórmico y finalmente a dióxido de carbono. Este formaldehído puede ser polimerizado y eliminado completamente por oxidación con dióxido de cloro.

Entre un pH de 5 y 9, 4.5 partes en peso de dióxido de cloro oxida instantáneamente 1 parte en peso de mercaptano (expresado como azufre) en el ácido sulfónico o un compuesto respectivo: el sulfonato, destruyendo así el olor a mercaptanos (Andrews, L.; Key, A.; Martin, R.; Grodner, R.; Park, D. 2002).

Entre pH de 5 y 9, un promedio de 10 partes en peso de dióxido de cloro oxidan 1 parte en peso de una amina secundaria alifática (expresado como nitrógeno), cuanto mayor es el pH de la mezcla de reacción, el producto de oxidación también es más rápido.

❖ **Óxido de etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ )**



El óxido de etileno tiene una entalpia de formación de -52.6 KJ/mol, es relativamente estable al calentamiento en ausencia de un catalizador.

No se disocia hasta 300°C y sólo por encima de 570°C hay una descomposición exotérmica importante, que procede a través de mecanismos de radicales libres. La primera etapa consiste en la isomerización, la temperatura muy alta que acelera los procesos radicalares.

Esto resulta en una mezcla gaseosa que contiene acetaldehído, etano, etilo, metano, hidrógeno dióxido de carbono, y formaldehído.(P. P. McClellan 1950).

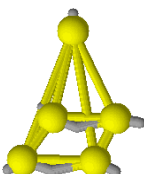
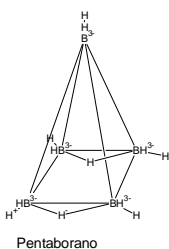
En la Figura 41 se puede observar que el óxido de etileno presente durante la co digestión es de 1412 ppmV.

Este resultado se puede explicar debido a que durante la degradación de la lignina durante la co-digestión, uno de los compuestos que se genera es etano, el cual al reaccionar con otros compuestos dará etileno y este a su vez reaccionará para formar el oxido de etileno.

Durante el proceso de la combustión se encuentra presente en 5825 ppm V lo cual representa el 312.53% más de lo que se tenía presente durante la producción.

El resultado total será la suma del óxido de etileno presente en el gas de producción y el óxido de etileno generado durante la combustión del biogás.

#### ❖ **Pentaborano ( $B_5H_9$ )**



= Boro



= Hidrógeno

El Pentaborano es un compuesto que se descompone lentamente al calentar intensamente a 150°C formando boro e hidrógeno en fase gas y al arder produce humos tóxicos (óxido de boro).

En la Figura 41 se observa que la producción de Pentaborano fue de 11 ppm V y después de la combustión se obtienen 800 ppm V.(McDonald, G. 1957).

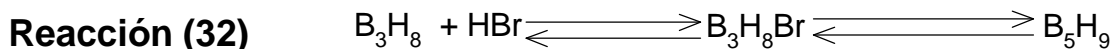
El equipo de espectroscopia FT-IR detecta este compuesto de pentaborano en las emisiones, debido a que el elemento boro es un nutriente esencial para las plantas,

tiene un papel fundamental en el mantenimiento de las estructuras de la pared celular (mediante grupos cis-diol) y de las membranas.

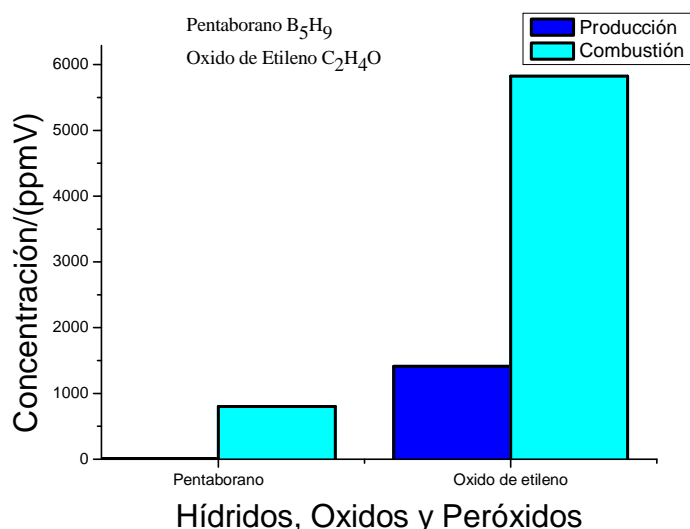
Es un elemento poco móvil en el floema (tejido conductor encargado del transporte de nutrientes orgánicos especialmente azúcares) por eso los síntomas de deficiencia suelen aparecer en las hojas jóvenes y los de toxicidad en las hojas maduras. Un exceso de boro es perjudicial para algunas plantas poco tolerantes a este compuesto y puede debilitarlas, el boro se presenta en todos los alimentos producidos a partir de plantas (R.H. Thompson Stored 1996)

La presencia del pentaborano durante la combustión se debe a que durante la producción de biogás pueden existir compuestos conteniendo B, los cuales no son detectados por la espectroscopia FT-IR.

Sin embargo, durante la combustión se generaría el pentaborano, el cuál si fue detectado por el FT-IR. Las sales conteniendo Boro reaccionan con el HBr contenido en la mezcla de digestión para formar el  $B_3H_8$  y generar el  $B_3H_8Br$  el cual durante la combustión produce el pentaborano como se muestra en la Reacción 32.



El resultado total sería la suma del pentaborano presente en el gas de producción y el pentaborano generado durante la combustión del biogás.



**Figura 41. Evolución de los hídridos, los óxidos y los peróxidos del Reactor 4 durante los procesos de la digestión y de la combustión.**

### ❖ *Monóxido de Carbono (CO)*



El monóxido de carbono se absorbe a través de la respiración y entra en la corriente sanguínea a través de intercambio de gases en los pulmones.

Los niveles normales que circulan en la sangre son de 0% al 3% y son más altos en los fumadores.

Los niveles de monóxido de carbono no pueden ser evaluados a través de un examen físico (S.Rasi, A. Veijanen 2007)

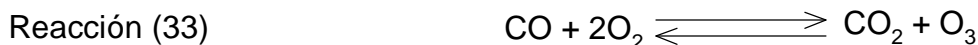
Como se puede observar en la Figura 42, la concentración de monóxido de carbono durante la digestión es de 157 ppm V, y después de la reacción de combustión se obtienen 77.5 ppm V que representa el 50.86% de lo producido.

El monóxido de carbono es parte de la serie de ciclos de reacciones químicas que forman el smog fotoquímico (contaminación de aire en áreas urbanas, dando como resultado una atmósfera de color plomo o negro).

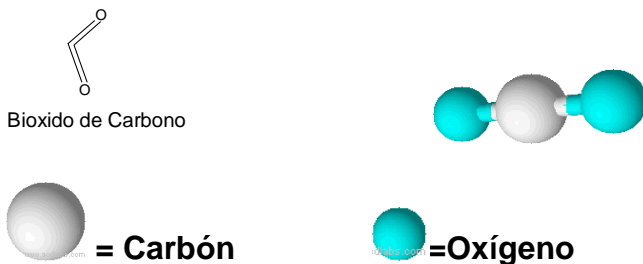
Junto con los aldehídos, estos reaccionan fotoquímicamente para producir radicales peroxi.

Los radicales peroxi posteriormente se oxidan a óxido de nitrógeno (NO) o a dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>). A pesar del NO<sub>2</sub> se tiene un paso crítico que lleva a la formación de ozono a niveles bajos (Ivan D. Bedoya, Samveg Saxena 2012)

Como se observa en la Reacción 33, el monóxido de carbono tiene una entalpia de formación de -110.5KJ/mol.



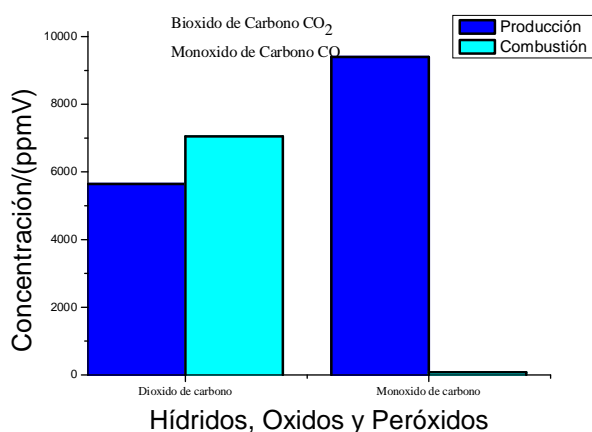
### ❖ *Dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)*



Las plantas necesitan del dióxido de carbono para llevar a cabo la fotosíntesis. A concentraciones muy altas (100 veces la concentración atmosférica, o mayor) el

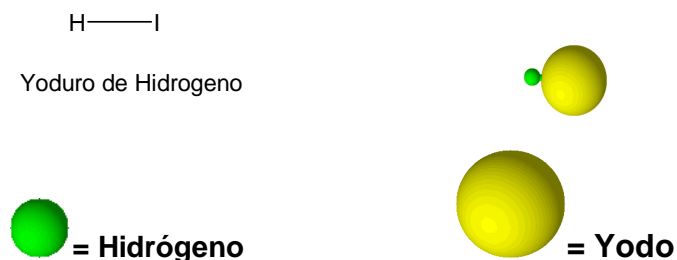
dióxido de carbono puede ser tóxico para la vida animal, por lo que elevar la concentración de 10,000 ppm V (1%) o superior durante varias horas se pueden eliminar plagas tales como moscas, ácaros y arañas (C.S Lau, A. Tsolakis 2011)

El bióxido 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  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  es por eso que en la Figura 42 se puede observar que durante la producción se tiene presente en 5643 ppm V, y después de la combustión se tienen 7049 ppm V, esto representa un aumento del 24.91%.



**Figura 42. Evolución de los hídridos, óxidos y peróxidos del reactor 4 durante los procesos de la digestión y de la combustión.**

❖ **Yoduro de Hidrógeno (HI)**



El yodo esta presente de forma natural en los océanos y en algunos peces marinos y plantas acuáticas, las cuales lo almacenan en sus tejidos.

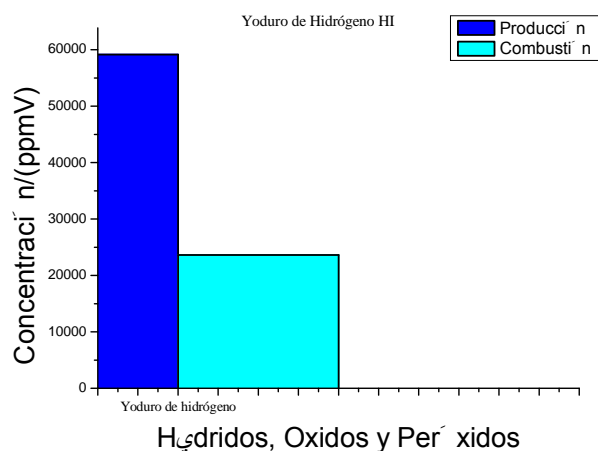
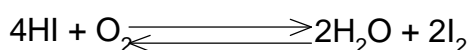
El yodo puede encontrarse de forma natural en el aire, en el suelo y en el agua. Las fuentes más importantes de yodo natural son los océanos, el yodo en el aire se puede combinar con partículas de agua y precipitar en el agua o los suelos. El yodo en los suelos se combina con materia orgánica y permanece en el mismo sitio por mucho tiempo, las plantas que crecen en estos suelos pueden absorber el yodo. El

ganado y otros animales pueden absorber el yodo cuando comen estas plantas (J.L.Dai, M. Zhang Q. 2009). El yodo en las aguas superficiales se evapora y volverá a entrar en el aire.

Los humanos también aumentamos el yodo al aire, al quemar carbón o combustible para producir energía. Pero la cantidad de yodo que entra en el aire debido a la actividad humana, es bastante pequeña comparada a la cantidad que se evapora en los océanos.

Los resultados de la Figura 43 nos muestran que la concentración del yoduro de hidrógeno es muy alta durante el tiempo de digestión pero al combustionarse disminuye notablemente; esto se puede observar en la Reacción 34.

Reacción (34)



**Figura 43. Evolución de los hidruros, óxidos y peróxidos del reactor 4 durante el proceso de digestión y de la combustión de HI.**

### 3.7.3 Cetonas Alcoholes Aldehídos y Esteres detectados en el biogás y en las emisiones de su combustión.

La Tabla 30 muestra la evolución que se observó durante la digestión y la combustión de los compuestos Cetonas, Alcoholes, Aldehídos y Esteres.

Las Cetonas son el resultado de la oxidación moderada de los alcoholes secundarios, su doble enlace es lo que las diferencia de los alcoholes y éteres. Las cetonas suelen ser menos reactivas que los aldehídos ya que los grupos alquilo actúan como donadores de electrones por efecto inductivo.

Los éteres reaccionan con O<sub>2</sub> en el enlace C-H adyacente al oxígeno del éter para formar hidroperóxidos. Una de sus reacciones es por mecanismo de radicales en cadena (Yiping Fang, Yong Zeng 2007). En la Tabla 30A se presentan los compuestos generados durante la combustión de las cetonas, alcoholes, aldehídos y éteres. Cuando los éteres se ponen en contacto con el aire, reaccionan espontánea y lentamente y su oxidación genera peróxidos muy inestables.

Así como la oxidación suave de los aldehídos que se obtiene a partir de los alcoholes primarios, por oxidación, el aldehído de ácidos con igual número de átomos de carbono se comporta como reductor.

**Tabla 30. Cetonas, Alcoholes, Aldehídos, y Esteres contenidos en el biogás del Reactor 4.**

Cetonas, alcoholes, aldehídos y esterres	Concentración ppmV	
	Biodigestor Producción	Biodigestor Combustión
Acetofenona	739	48
2- Butanona	4	0
Cloroacetofenona	2884	155
2- Hexanona	71	0
Metilisobutil Cetona	44	0
2- Pentanona	25	0
Alcohol diacetona	1248	0
2- Etoxi etanol	23	0
Isobutanol	22	15
Isopropanol	80	19
1- Nonanol	78	1
n- Butiraldehido	35	0
Formaldehido	30	0
n-Butil acetato	401	22
2-Etoxi etil acetato	301	0
Etil acrilato	1639	14
Etil butirato	216	0
Etilpropionato	131	0
Isobutil acetato	170	1
Metil acetato	526	10
Metil acrilato	81	7
Vinil acetato	64	22

La Figura 44 muestra la variación de las concentraciones durante la digestión y la combustión de las cetonas, los alcoholes, los aldehídos y los éteres.

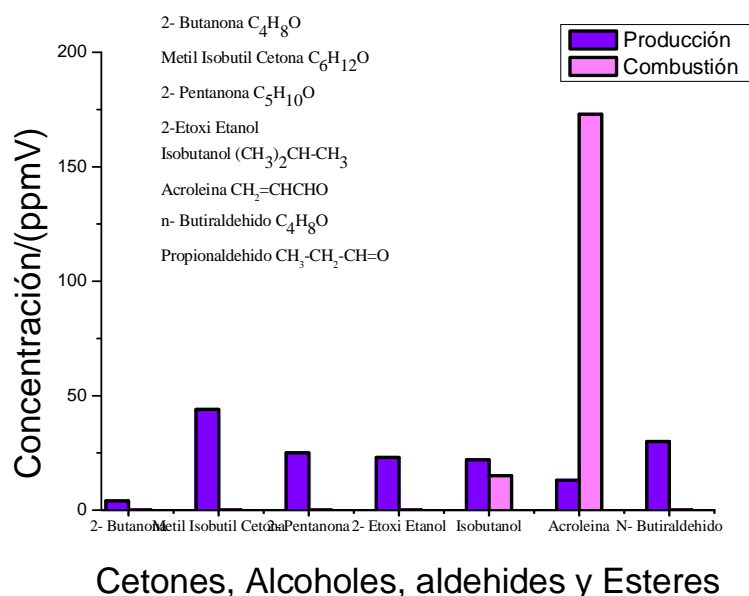
Se puede observar que la acroleína es el compuesto que aparece en mayor cantidad durante la combustión debido a que es un compuesto que se puede formar cuando



se queman aceites, árboles, tabaco y otras plantas. Pero además, la acroleína se utiliza principalmente para la producción de D,L-metionina (Aminoácido esencial que se usa como complemento en la alimentación animal (Angel T Martínez, Mariela Speranza 2005). La acroleína es el primer compuesto que se combustiona y sus humos indican que se ha alcanzado el punto de humeo. La acroleína es preparada industrialmente por oxidación de propeno.

**Tabla 30A. Cetonas, Alcoholes, Aldehídos, y Esteres contenidos en el biogás del Reactor 4.**

Cetonas, alcoholes, aldehídos y esterres	ConcentraciónppmV	
	Biodigestor Producción	Biodigestor Combustión
Ciclohexanona	1182	1847
Metil vinil Cetona	404	601
Alcohol Alil	74	434
Alcohol Bencil	67	73
Metanol	4	865
n- Propanol	70	94
Acroleina	13	173
Propionaldehido	47	50
Hexil Acetato	187	344



**Figura 44. Evolución de las cetonas, alcoholes, aldehídos y éteres del reactor 4 durante los procesos de la digestión y de la combustión.**

La Figura 45 muestra a las cetonas, los alcoholes, los aldehídos y los ésteres que se generan durante la digestión y la combustión como se muestra en la Tabla 30A, el hexil acetato es el resultado de la reacción del Acetil con los alcoholes primarios. Los alcoholes primarios se forman a partir de la degradación de aminoácidos. El hexanol probablemente proviene de la oxidación del ácido linoléico que se produce cuando la fruta del café es desprendida de la cáscara (por aplastamiento). El acetato éster como el hexil acetato es el resultado de la reacción de acetilCoA con innumerables alcoholes primarios. Ambos grupos de ésteres llegan a una concentración máxima durante la fermentación (H.J. Banks y A. Pinkerton 1987).

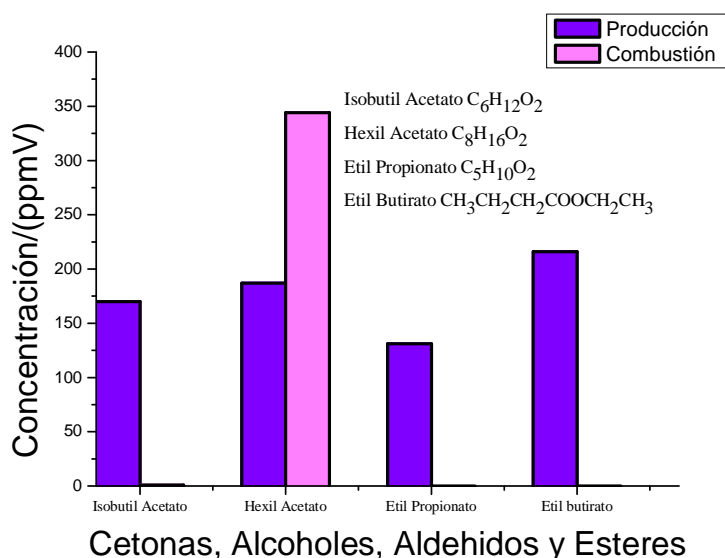
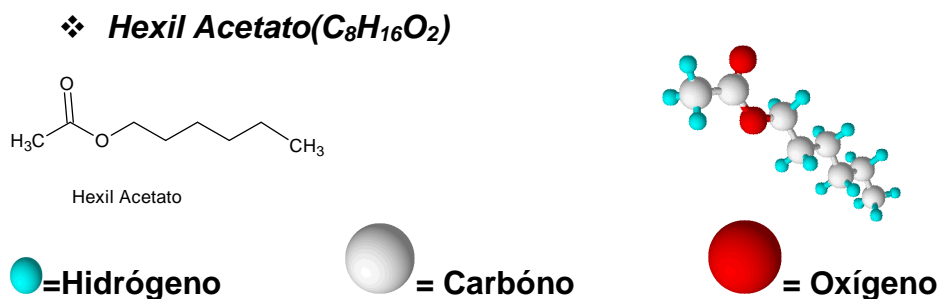
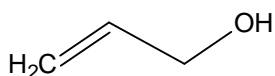


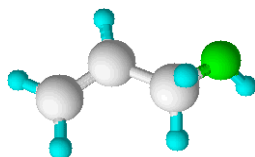
Figura 45. Evolución de las cetonas, los alcoholes, los aldehídos y los ésteres del reactor 4 durante los procesos de la digestión y de la combustión.




❖ **Alcohol alílico ( $C_3H_6O$ ).**



Alcohol Alílico



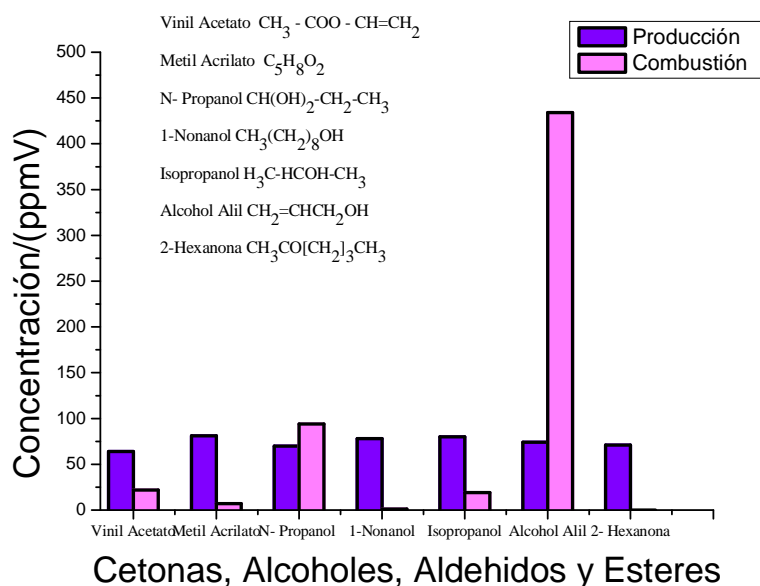
 = Hidrógeno

 = Carbón

 = Grupo OH

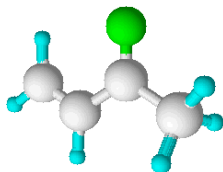
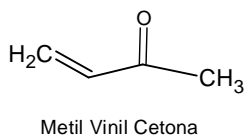
El alcohol alílico puede obtenerse a través de muchos métodos, el más importante es por hidrólisis de cloruro de alilo. Esta es la ruta tradicional, pero también se puede obtener por el reordenamiento del óxido de propileno, una reacción que es catalizada por alumbre potásico a altas temperaturas.

La ventaja de este método con respecto a la primera es que no se generan sales, También evita que contenga cloruros intermedios. Como la “acetoxilación” de propileno a acetato de alilo (Andrews, L. Key, A. Martin 2002). La hidrólisis de este acetato de alilo da el alcohol alílico. Alternativamente el propileno puede ser oxidado a acroleína.




**Figura 46. Evolución de las cetonas, los alcoholes, los aldehídos y los ésteres del reactor 4 durante los procesos de la digestión y de la combustión.**

❖ **Metil vinil cetona ( $C_4H_6O$ ).**



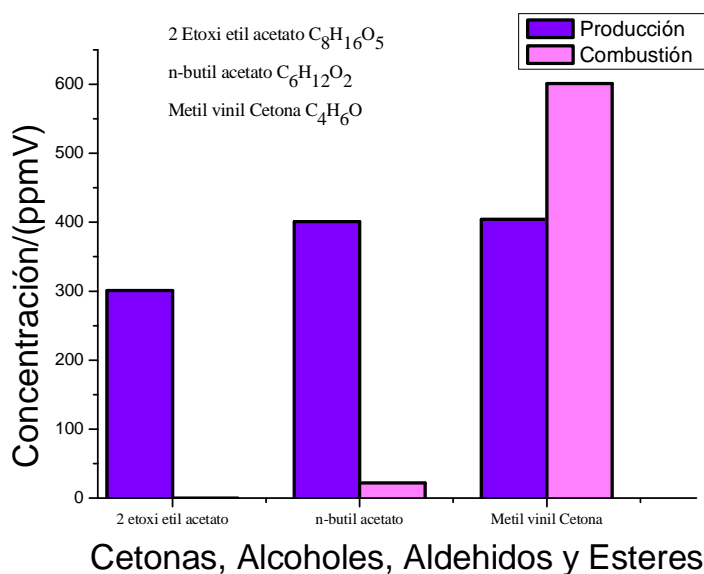
 = Hidrógeno

 = Carbón

 = Oxígeno

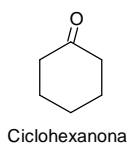
En la Figura 47 se observa que el compuesto que mayor importancia tiene, debido a que se generó durante la combustión es el metil vinil cetona.

El metil-vinil-cetona es fácilmente soluble en agua, metanol, etanol acetona y ácido acético. Se polimeriza espontáneamente y tiene todas las características que se mencionaron anteriormente sobre las cetonas (Sabina C. Grund, kunibert Hanush 2005).



**Figura 47 Evolución de las cetonas, los alcoholes, los aldehídos y los ésteres del reactor 4 durante los procesos de la digestión y de la combustión.**

❖ **Ciclohexanona (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O).**



● = Hidrógeno

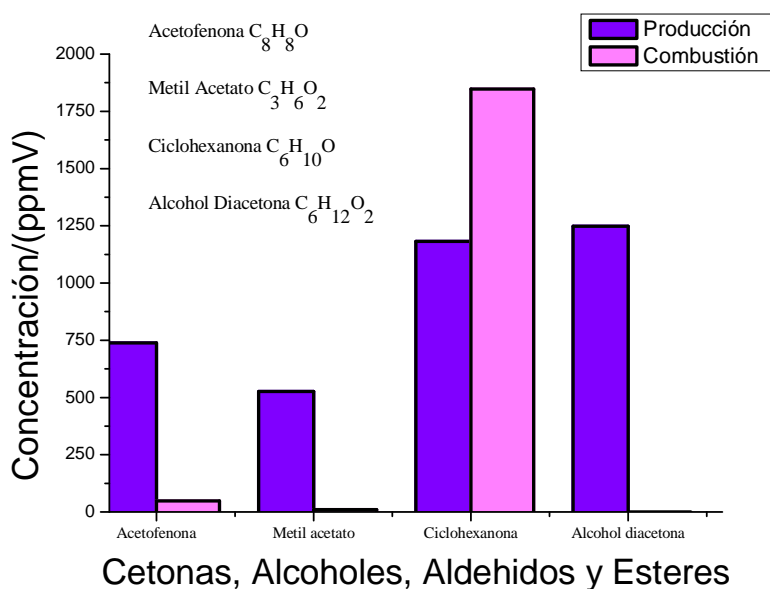
● = Carbón

● = Oxígeno

La Figura 48 muestra tanto la digestión total de los compuestos que se encuentran en la Tabla 30A como los que se generan durante la combustión.

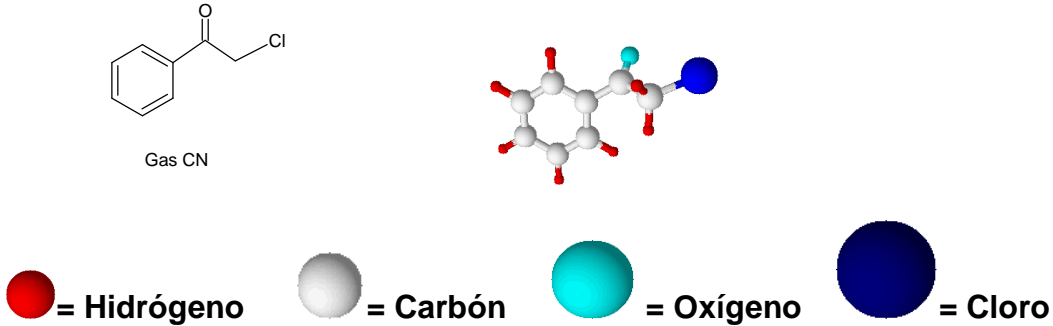
El compuesto que se genera durante la combustión es la Ciclohexanona que pertenece al grupo de las cetonas cíclicas y por ende se comporta con las mismas características de las cetonas.

Durante la digestión del biogás se tienen 1182 ppm mientras que durante la combustión se obtienen 1847 ppm lo cual representa el 56.26% generado.



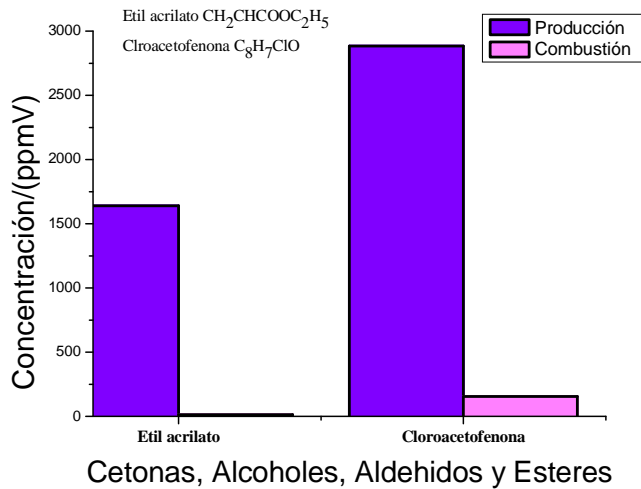
**Figura 48. Evolución de las cetonas, los alcoholes, los aldehídos y los ésteres del reactor 4 durante los procesos de la digestión y de la combustión.**

❖ **Cloroacetofenona ( $C_8H_7ClO$ ).**



La cloroacetofenona es conocida como gas CN es un agente lacrimógeno.

La cloroacetofenona se encuentra en la producción de biogás en 2884 ppm y en el proceso de combustión se encuentra a una concentración de 155 ppm lo cual indica que el 94.64% de este compuesto se combustionó como lo muestra la Figura 49.



**Figura 49. Evolución de las cetonas, los alcoholes, los aldehídos y los ésteres del Reactor 4 durante los procesos de la digestión y de la combustión.**

### 3.7.4 Compuestos Nitrogenados, detectados en el biogás y en las emisiones de su combustión (Reactor 4).

La procedencia de los compuestos nitrogenados principalmente se debe al metabolismo de los aminoácidos a partir de proteínas de la dieta que se absorbe y dan como resultado aminoácidos ó de proteínas funcionales de la célula que se

recambia. Su degradación consiste en dos etapas: La desaminación del grupo amino aparece en forma de  $\text{NH}_4^+$  y queda el esqueleto carbonado, y la eliminación del grupo amino (Ivan D. Bedoya, Samveg Saxena 2012)

El esqueleto carbonado se transforma en 7 productos dependiendo del aminoácido (Acetil-CoA, acetoacetil-CoA, piruvato y compuestos intermedios. Si se ingieren muchas proteínas los esqueletos se almacenan en forma de ácidos grasos, o en forma de glucosa (glucógeno). Los compuestos nitrogenados, juegan un papel primordial durante la digestión y la combustión como se observa en la Tabla 31 y la Tabla 31A.

Estos compuestos provenientes del esqueleto carbonado en su descomposición forman amoníaco o hidróxido de amonio. En presencia de oxígeno estos compuestos nitrogenados son oxidados por microorganismos de tipo microbacter a ácido nítrico que ataca a cualquier base (generalmente carbonatos) que hay en el medio, formando el nitrato correspondiente. Actualmente se forman también cantidades importantes de óxidos de nitrógeno en los procesos de combustión a alta temperatura. Los nitratos son parte esencial de los abonos y las plantas, ya que los convierten de nuevo en compuestos orgánicos nitrogenados como los aminoácidos (Ivan D. Bedoya, Samveg Saxena 2012)

**Tabla 31. Compuestos Nitrogenados contenidos en la digestión y la combustión del biogás en el Reactor 4.**

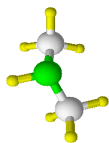
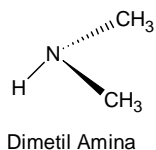
Compuestos Nitrogenados	Concentración (ppmV)	
	Biodigestor Producción	Biodigestor Combustión
Pentóxido de Dinitrogeno	206	8
Ácido Isocianico	1134	442
Ácido nítrico	30	0
Dióxido de Nitrógeno	3	0
Acido Nitroso	148	8
N,N- Dimetilacetamida	96	54
N,N- Dimetilformamida	22	18
Metilsocianato	869	334

**Tabla 31A. Compuestos Nitrogenados contenidos en la digestión y la combustión del biogás en el Reactor 4.**

Compuestos Nitrogenados	Concentración ppmV	
	Biodigestor Producción	Biodigestor Combustión
Dietil amina	35	61
Dimetil amina	30	84
Nitroetano	227	320

En la Figura 50 podemos observar cómo durante la digestión se generan en bajas concentraciones los compuestos.

❖ **Dimetil amina ( $C_2H_7N$ ).**



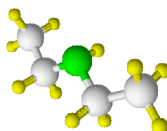
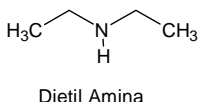
● = Hidrógeno

● = Nitrógeno

● = Carbón

Se observa que durante la digestión se genera la dimetil-amina. La dimetil-amina es una amina secundaria que reacciona con ácidos para dar sales, se utiliza como fungicida agrícola. Es materia prima para la fabricación de fármacos como la difenhidramina. En la digestión se tienen presentes 30 ppm, y durante la combustión se detectan 85 ppmV debido a que los cafetos son fumigados para evitar plagas y aún cuando se lave el fruto se quedan impregnados los compuestos del fungicida.

❖ **Dietilamina ( $C_4H_{11}N$ ).**



● = Hidrógeno

● = Nitrógeno

● = Carbón

La dietil-amina es una amina secundaria se encuentra formando parte de la naturaleza en los aminoácidos que forman las proteínas que son componentes esenciales del organismo de los seres vivos, estas aminas son parte de los alcaloides que son compuestos complejos que se encuentran en las plantas.

Se observa en la Figura 50 que se producen 35 ppm de este compuesto durante la digestión y, durante la combustión detectamos 60 ppm lo cual representa el 71.42% que se generó debido a las reacciones que ocurren durante la digestión.



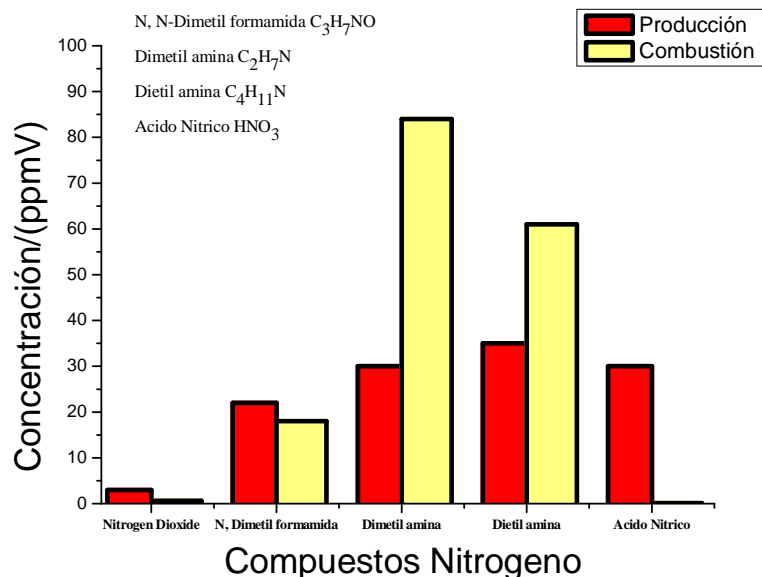
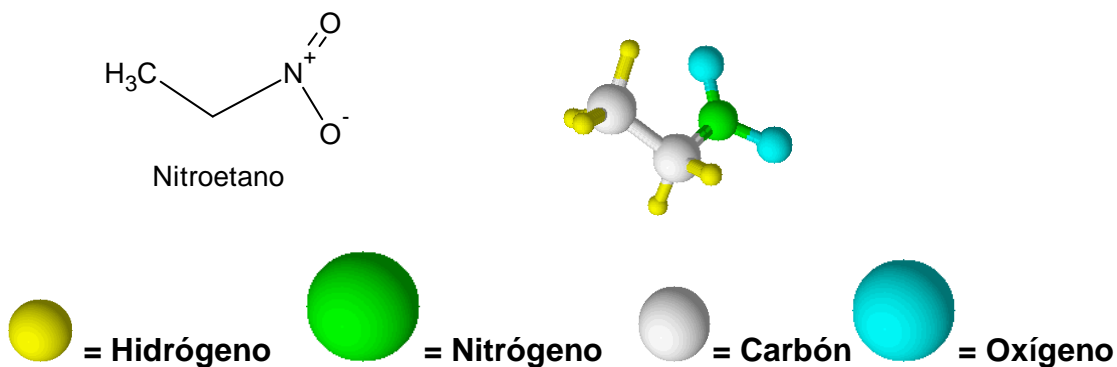


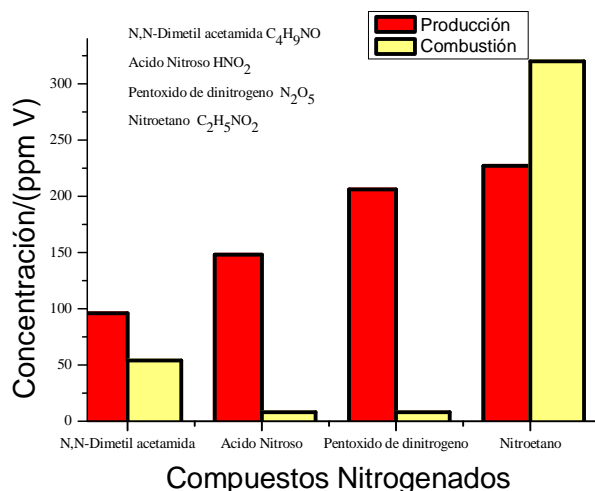
Figura 50. Evolución de los compuestos nitrogenados del reactor 4 durante los procesos de la digestión y de la combustión.

❖ **Nitroetano ( $C_2H_5NO_2$ ).**



En la Figura 51 se observa que el compuesto en el cuál se centra la atención por su generación durante la combustión es el nitro-etano que al condensarse con dos equivalentes de formaldehido para dar después de la hidrogenación 2-2-amino 2 metil 1,3 propanodiol, que a su vez se condensa con el ácido oleico para dar una oxazolina. Los valores típicos de su límite admisible son de 100ppm. Su límite de exposición a corto plazo es típicamente de 150ppm (Ivan D. Bedoya, Samveg Saxena 2012)

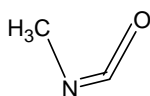
En el análisis de espectroscopia FT-IR se detectaron 227 ppm durante el proceso de digestión, y en el proceso de combustión se detectaron 320 ppm, lo cual representa el 40.96% más que se generó de nitroetano durante la combustión. Esto se puede explicar debido a que durante la digestión se tiene presente el compuesto etano, que reacciona con los demás compuestos para formar una cantidad mayor de nitroetano durante la digestión, independientemente del nitroetano que se detecta durante la digestión, es por eso que la suma de estos nitroetanos nos da como resultado durante el proceso de la combustión una cantidad mayor.



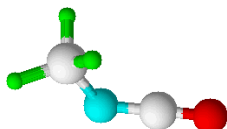
**Figura 51. Evolución de los compuestos nitrogenados del reactor 4 durante los procesos de la digestión y de la combustión.**

Mientras que en la Figura 52 si bien se nota que no todo los compuestos se combustionaron al 100% si se tienen valores representativos como los de los siguientes compuestos:

❖ **Metilisocianato ( $C_2H_3NO$ ).**

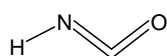


Metil Isocianato

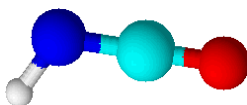


El metilisocianato se encuentra presente durante la digestión en 890 ppm, durante la combustión se tienen sólo 300 ppm lo cual representa el 66.29% combustionado, este compuesto se utiliza en plaguicidas se degrada rápidamente en el aire, al entrar en contacto con el suelo se degrada a otros compuestos por la humedad del mismo.

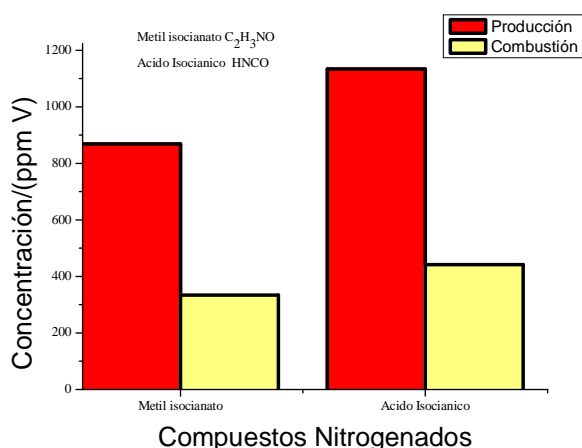
❖ **Acid Isocianico (HNCO).**



Acido Isocianico



El ácido isocianico esta presente durante la digestión en 1400 ppm pero durante la combustión tenemos solo 400 ppm, esto indica que el 71.4% se combustionó cifra muy representativa, pero se debe tomar en cuenta que se debe obtener una oxidación total.



**Figura 52. Evolución de los compuestos nitrogenados del reactor 4 durante los procesos de la digestión y de la combustión.**

**3.7.5 Compuestos de azufre detectados en el biogás y en las emisiones de su combustión en el Reactor 4.**

Dentro de los compuestos de azufre como lo muestra la Tabla 32 y la Tabla 32A encontramos al principal componente que es el sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S).

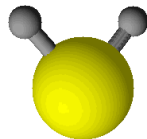
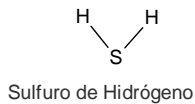
**Tabla 32. Compuestos contenidos de azufre durante el proceso de digestión y combustión del Reactor 4.**

Compuestosconteniendozufre	Concentración ( ppmV)	
	Biodigestor Producción	Biodigestor Combustión
Sulfuro de hidrógeno	26976	1021
Monocloruro de azufre	2180	496
Tetrahidrotiofeno	573	53
Cloruro de Tionilo	253	78

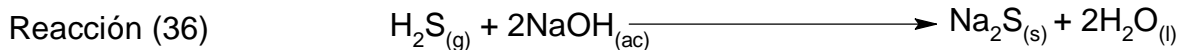
**Tabla 32A. Compuestos contenidos de azufre durante el proceso de digestión y combustión del Reactor 4.**

Compuestosconteniendozufre	Concentración (ppmV)	
	Biodigestor Producción	Biodigestor Combustión
Dietil sulfato	14	405

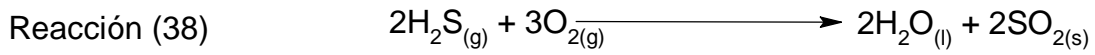
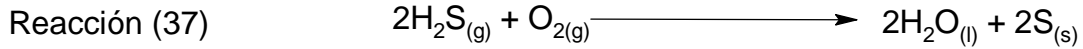
❖ **Sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S).**



Este compuesto es extremadamente tóxico y por tal razón conviene eliminarlo antes de utilizar el biogás como combustible, uno de los métodos es la reacción con NaOH como se muestra en la Reacción 36.



Se sabe que el H<sub>2</sub>S es un buen reductor pudiéndose oxidar a S elemental o a SO<sub>2</sub> dependiendo de las concentraciones del oxígeno, pues si se tienen bajas cantidades de oxígeno se llega a obtener azufre elemental como se observa en la Reacción 37, pero si existe exceso de oxígeno el resultado de la reacción es SO<sub>2</sub> como se observa en la Reacción 38 (L.V.A Troung N. Abatzoglou 2005)



En la Figura 53 se observa que se tiene una producción de sulfuro de hidrógeno de 26976 ppm y durante el proceso de combustión se logró obtener 1021 ppm, lo que significa que se combusió el 96.2%.

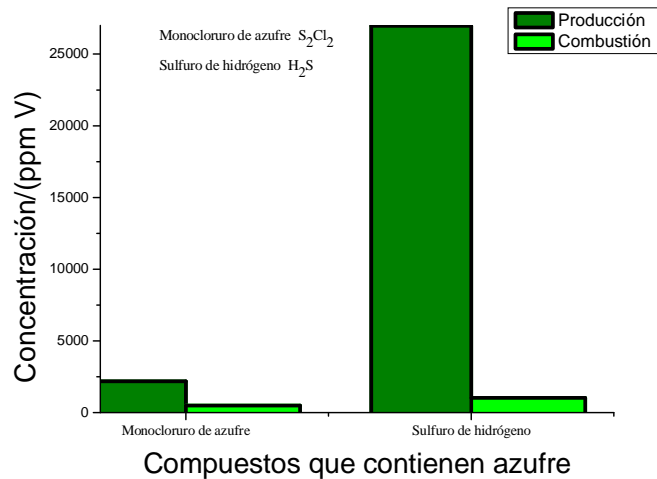
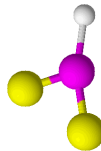
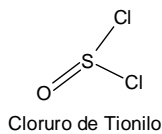


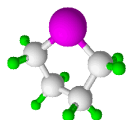
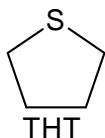
Figura 53. Evolución de los compuestos que contienen azufre del reactor 4 durante los procesos de la digestión y de la combustión.

❖ **Cloruro de Tionilo ( $\text{SOCl}_2$ ).**



La Figura 54 muestra a los siguientes compuestos en importancia como son el Cloruro de tionilo que se utiliza generalmente para convertirse a ácido carboxílico y alcoholes en sus correspondientes acil cloruro y alquil cloruro respectivamente.

### ❖ **Tetrahidrotiofeno ( $C_4H_8S$ ).**



● = Hidrógeno

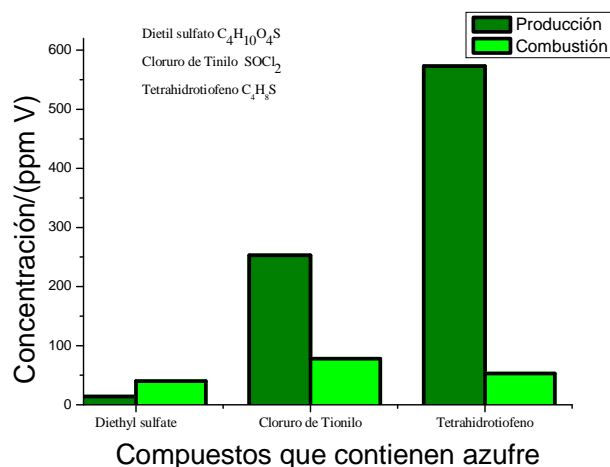
● = Carbón

● = Azúfre

Debido a su olor, el Tetrahidrotiofeno en ocasiones se utiliza como un odorizante del gas natural, en lugar del etanotiol más común. También se utiliza como un disolvente, y como un insecticida. El Tetrahidrotiofeno reacciona violentamente con oxidantes fuertes y ácido nítrico una de sus cualidades es atacar el caucho. Un problema es la generación de dietil sulfato es un agente alcalino para preparar derivados de etil, fenoles, aminas y tioles (R. Burch y B.W.L. Southward 2001).

### 3.7.6 Compuestos halogenados detectados en el biogás y en las emisiones de su combustión.

Dentro de los compuestos analizados en el FT-IR encontramos a los compuestos halogenados. Los fluoruros son sales derivadas del ácido fluorhídrico (HF). Todos los fluoruros son compuestos sin color generalmente, son solubles en el agua en el caso de estar formados por metales alcalinos, y poco solubles en el caso de encontrarse formados por elementos alcalinotérreos (Thompson Stored Prod. 1996).



**Figura 54. Evolución de los compuestos que contienen azufre del reactor 4 durante los procesos de la digestión y de la combustión.**

Los cloruros son compuestos que en su composición tienen cloro en su estado de oxidación más bajo, es decir -1. Los bromuros con presencia del átomo de bromo con estado de oxidación -1, Es por ello que la concentración de bromuros en el cuerpo viene influenciada por una dieta más o menos rica en la ingesta de pescado.

Las Tablas 33 y 33A nos muestran todos los compuestos Halogenados presentes en la digestión y la combustión del biogás dentro de los más importantes podemos mencionar al Bromoetano y Bromometano (H.J. Banks y A. Pinkerton 1987)

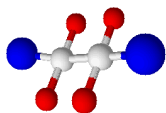
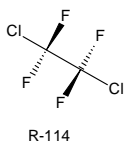
**Tabla 33. Compuestos halogenados durante la digestión y la combustión del Reactor 4.**

Compuestos halogenados	Concentración ppmV	
	Biodigestor Producción	Biodigestor Combustión
Bromoclorometano	146	17
Bromometano	5128	2056
Dibromometano	23	4
Bromoetano	1223	17
Cloroetano	76	61
1,1 Dicloroetano	90	0
Trans-1,2 Dicloroetileno	71	0
Perfluorobutano	66	4
Perfluoropentano	51	2

**Tabla 33A. Compuestos halogenados durante la digestión y la combustión del Reactor 4.**

Compuestos Halogenados	Concentración ppmV	
	Biodigestor Producción	Biodigestor Combustión
1,2- Diclorotetrafluoroetano	108	506
Bromuro de vinil	39	1215

❖ **1-2 diclorotetrafluoroetano (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>F).**

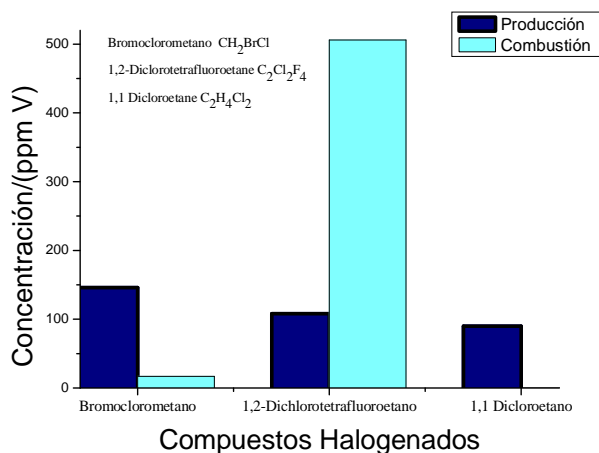


● = Carbón

● = Cloro

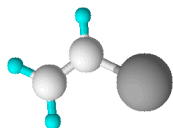
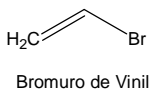
● = Fluor

En la Figura 55 se observa que el 1,2 diclorotetrafluoroetano durante la digestión obtiene 108ppmV y en el proceso de combustión se logra 506ppmV representando el 368% más de la producción. Esto se debe a que durante la digestión se encuentran presentes compuestos con cloro y compuestos con flúor que al reaccionar con otras moléculas, se forma nuevamente el diclorotetrafluoroetano muy independientemente del que es detectado durante la producción y la suma de estos dos durante el proceso de combustión, nos da como resultado una concentración de dicloro-tetrafluoro-etano mayor.



**Figura 55. Evolución de los compuestos halogenados del reactor 4 durante los procesos de la digestión y de la combustión.**

❖ **Bromuro de vinil (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Br).**



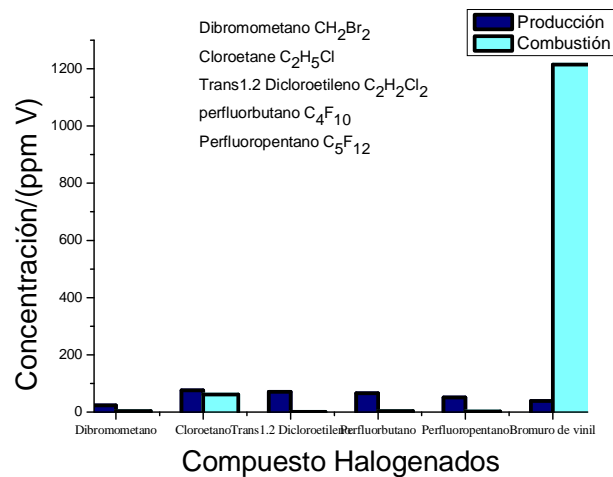




Este compuesto si no se combustiona en su totalidad puede producir por descomposición térmica, humos corrosivos y tóxicos de monóxido de carbono, bromuro de hidrógeno y bromuro de carbonilo.

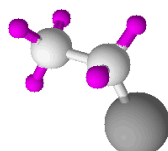
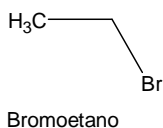
En la Figura 56 se puede observar que el bromuro de vinil se encuentra presente en 39ppmV durante el proceso de digestión anaerobia, y durante el proceso de combustión se tiene el 1215 ppm V.

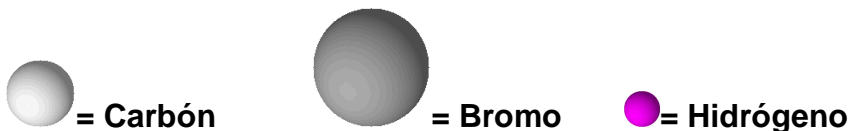
El bromuro de vinil tiene una entalpia de formación de 79.2KJ/mol se encuentra en pocas concentraciones en el suelo y adsorbe ligeramente a los sólidos suspendidos y sedimentados en agua. Cuando se libera en el suelos secos se evapora rápidamente y cuando se libera en suelos húmedos se somete a lixiviación extensa (U.S. Department of health and human services CASRN 593-60-2).



**Figura 56. Evolución de los compuestos halogenados del reactor 4 durante los procesos de la digestión y de la combustión.**

❖ **Bromoetano ( $C_2H_5Br$ ).**

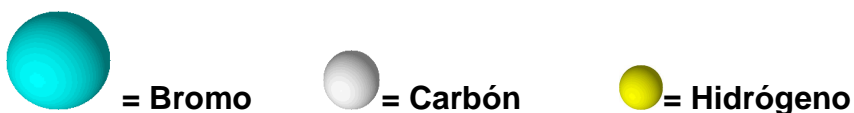
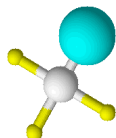
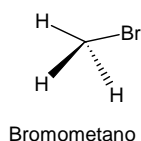




El bromoetano también llamado etil bromuro, esta clasificado dentro de los halogenuros como un agente alquilante potencialmente peligroso, se considera más peligroso que los cloruros. El bromoetano está clasificado como un compuesto cancerígeno y tóxico (H.J. Banks y A. Pinkerton 1987)

La Figura 57 muestra la producción y la combustión del bromoetano en esta figura se puede observar que durante la digestión se tiene una concentración de 1223 ppm y durante el proceso de la combustión se tienen 17 ppm lo cuál representa el 98.6% de lo combustionado.

#### ❖ Bromometano ( $CH_3Br$ )



También conocido como bromuro de metilo es ampliamente utilizado como plaguicida, aunque se ha recomendado su eliminación desde el año 2000. Este compuesto se origina de fuentes naturales.

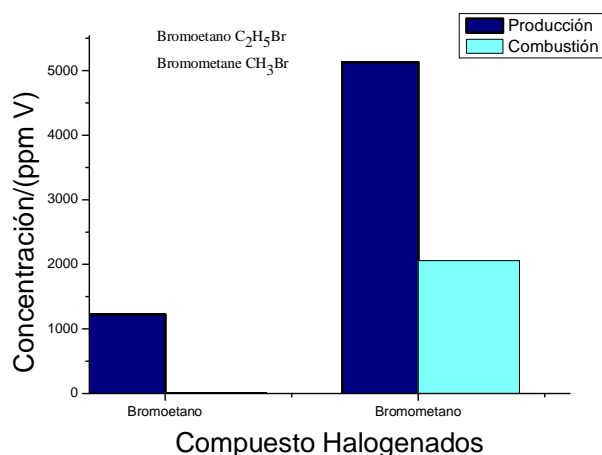
En los océanos se estima que los organismos marinos producen bromometano de uno a dos billones de kilogramos anualmente. También se produce en pequeñas cantidades por ciertas plantas terrestres tales como los miembros de las Brasicáceas (herbáceas concentradas en áreas templadas y frías incluye cultivos de oleaginosas, forrajes, hortícolas y ornamentales). 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. Aún cuando se considera peligroso es mucho más seguro y efectivo que algunos otros fertilizantes (C.S. Lau, A. tsolakis 2011)

El bromometano también es precursor para la fabricación de otros productos químicos como un agente de metilación y se ha utilizado como disolvente para extraer aceites de semillas y lana. La degradación puede ser a través de la descomposición fotoquímica atmosférica (reacción química con el radical hidróxilo ( $\bullet\text{OH}$ ), y por oxidación da productos secundarios como  $\text{BrC(O)CH}_3$  ó  $\text{BrC(O)H}$ ).

En la Figura 57 se puede observar que durante la digestión se encuentra presente el bromometano en 5128 ppmV y después de la combustión se tiene 2056 ppmV. Esto representa el 59.9% de lo producido.

Esto se debe a que se tiene presente durante la digestión a los compuestos metano y bromo, los cuales reaccionan y dan como resultado durante la combustión mayores cantidades de bromoetano. Se puede deducir que aún cuando el bromometano se ha prohibido como fertilizante, se sigue utilizando ya que es un compuesto que aparece durante la producción y la combustión de la biomasa.



**Figura 57. Evolución de la digestión y la combustión de los compuestos halogenados en el Reactor 4.**

Después del análisis que se realizó con el software QAssoft de todos los compuestos contenidos durante la digestión anaeróbica de la biomasa (mezcla de **pulpa de café/estiércol de ganado vacuno/ pergamino/agua**) y después de la combustión, se deduce que no sólo se encuentra presente en grandes cantidades el metano, ni los compuestos que generalmente son reportados en algunos artículos, sino que también existen otros compuestos que no dejan de ser menos importantes ya que muchos de ellos son compuestos que dañan la atmósfera o incluso también dañan la salud.

## Conclusiones

Como se pudo observar en los resultados anteriores la producción de biogás con la pulpa del café como principal componente, en la codigestión con el pergamino y las excretas del ganado vacuno se obtuvieron velocidades de producción pobres de metano en el caso del Reactor 2, pero también, en el Reactor 4 se obtuvieron velocidades de producción altas y se mantuvieron hasta los 130 días de producción, lo cual muestra que la biomasa de la pulpa del café por sí sola no es capaz de producir la suficiente cantidad de metano, requiere de una combinación de sustratos para tener una velocidad de producción de biogás alta.

El segundo análisis del biogás realizado fue con la espectroscopia FT-IR, sólo para el Reactor 4 (**pulpa de café/estiércol de ganado vacuno/ pergamino/agua**) en el cuál con apoyo del software QAssoft se detectan la ausencia o presencia de 280 compuestos por triplicado entre los cuales se pueden mencionar los hidrocarburos de C1 a C5, así como la presencia de óxidos, la presencia del sulfuros de hidrógeno en cantidades considerables.

Los resultados nos indican que la bacteria acetogénica puede sobrevivir en concentraciones muy bajas de hidrógeno, en contraste las bacterias metanogénicas que pueden sobrevivir solo con presiones parciales de hidrógeno altas. También se puede observar que la presencia de ácidos como el butírico, capríónico, propiónico y valérico así como el etanol, indican que la presión parcial de hidrógeno en el digestor es alta.

1. El biogás obtenido de la co-digestión del bagazo del café con el excremento, en las condiciones optimizadas en esta investigación contiene altas cantidades de gases combustibles, que generarán fuertes cantidades de calor. Dentro de los gases combustibles detectados, se encuentran en el biogás:
  - Metano
  - Butano
  - Propano
  - Isobutano
2. El análisis de las emisiones de la combustión del biogás obtenido mostró que los principales gases combustibles se oxidaron en una fuerte proporción, quedando únicamente trazas de estos compuestos.
3. Los análisis de las emisiones de combustión muestran que el H<sub>2</sub>S y el HI, que estaban presentes en altas concentraciones en el biogás, fueron combustionados, generando fuertes cantidades de calor.
4. Sin embargo, el análisis de las emisiones de la combustión del biogás mostró que nuevos compuestos se forman durante la combustión del biogás. Estos compuestos indican que un sistema de poscombustión catalítica sería necesario para evitar su emisión a la atmósfera. Estos compuestos podrían ser nefastos en el medio ambiente y en la salud humana como el metil-isocianato.

## Bibliografía

1. **"A critical analysis of the agronomic and economic sustainability of organic"**. H.A.M. Vander Vossen *expl Agric.* (2005) Vol. 41, pp 449-473 Cambridge University Press DOI: 10.1017/S0014479705002863 Printed in the United Kingdom.
2. **"An update on arsenic"**. Malachowski ME. *Clin Lab Med.* 1990; 10(3):459-472.
3. **"A decision support Tool for sustainable Bioenergy"** ISBN: 978-92-5-106638-6 FAO. Job number DTI/1311/PA.
4. **"A review of biogas purification processes"**. Nicolas Abatzoglou, Steven Boivin. *Biofuel*, DIO: 10.1002/bbb.117; *Bioprod.Bioref.* 3:42-71(2009).
5. **"A review of the properties and usage of Methyl Bromide as a Fumigant"**. R.H. Thompson *Stored Prod. Res.* 1996, Vol: 1. pp. 353-376.
6. **"A study on the variation of methane concentration in biogas produced from coffee wastewater"**. Marco Antonio Calil Prado, Claudio Milton Montenegro Campos and Julia Ferreira da Silva. *Cienc. Agrotec. Lavras* v. 34, n.2,p,475-484, Mar/Abr. 2010
7. **"A. H<sub>2</sub>S reactive adsorption process for the purification of biogas prior to its use as a Bioenergy vector"**. L.V. A. Truong, N. Abatzoglou. *Biomass & Bioenergy* 29(2005) 142-151.
8. **"Adsorption and desorption of iodide by various Chinese soils: II. Iodide and iodate"**. J.L. Dai, M. Zhang, Q.H. Hu, Y.Z. Huang, R.Q. Wang, Y.G. Zhu. *Geodema* 153(2009) 130-135.
9. **"Ageing of Palladium, Platinum and Manganese-Based Combustion Catalysts for Biogas Applications"**. Eugenia Pacoroba, E. Magnus Johansson, Sven G. Järas. *Catalysis Today* 59(2000) 179-189.
10. **"Anaerobic biodigestión of coffee pulp. Proposal of environmental cleaning and power saving"**. Italia Chinappi Ciccolotta and Alonzo Jerez Carrizo ISSN 1690.3226 Ebero Junio Vol. VII. (13) 2008-76-83.
11. **"Anaerobic co-digestion of coffee waste and sewage sludge"**. L. Nieves, R. Oliveira, M.M. Alves *Waste Management* 26(2006) 176-181.
12. **"Anaerobic Digestion of coffee Waste"**. Neves, L., Ribeiro, R., Oliveira, R., Alves, M.M *ADSW 2005 Conference Proceedings- Vol. 1- Session 6b: Process Engineering.*
13. **"Anaerobic Digestion of spent coffee grounds"**. A.G. Lane *Biomass* 3(1983) 247-268.
14. **"Arsenic and Arsenic Compounds"** Sabina C. Grund, Kunibert Hanusch, Hans Uwe Wolf (2005) Weinheim: Wiley-VCH, doi:10.1002/14356007.a03\_113.pub2
15. **"Atmospheric oxidation mechanism of Bromoethane"**. Mónica Martínez Avilés, Claudette M. Rosado-Reyes, and Joseph S. Francisco *J. Phys. Chem. A* 2007, 111, 11652-11660.
16. **"Biocombustibles perspectivas riesgos y oportunidades"**. FAO ISBN 978-92-5-305980-5 2008.
17. **"Balancing energy and environment: The effect and perspective of management instruments in China"**. Yiping Fang, Yong Zeng *Energy* 32(2007) 2247-2261 Elsevier.
18. **"Biodegradation of lignocellulosics: microbial, chemical, and enzymatic aspects of the fungal attack of lignin"**. Angel T Martínez, Mariela Speranza, Fco. J. Ruíz Dueñas, Patricia Ferreira, Susana Camarero, Fco, Guillén, Ma. J. Martínez, Ana Gutiérrez, José C. del Río. *International Microbiology* (2005) 8: 195-204.
19. **"Bioenergy from permanent grassland. A review: 2. Combustion"**. A. Prochnow, M Heirmann, M, Plöchl, T. Amon, P, J. Hobbs. *Bioresource technology* 100 (2009) 4945-4954.
20. **"Biofuel Assessment on technical Opportunities and research Needs for Latin America Bio Top"**. Proyect No. 213320 November 2009. Brazil Cenbio Suani T. Coelho, Patricia Guardabassi, Renata Grisoli, Argentina ABC/INTA Noelia Flores Marco, Carlos St. James, Colombia CIEMAT Paloma Manzanares Secades, Mercedes Ballesteros Perdices, Chile Ecuador and Perú UCV. Germán Aroca Arcaya, Lorena Soler Hyde, Giovanna Villalón Pascenti,

- Mexico and Centro América UNAM Teresita Arias Chalico, Ma. Guadalupe García Burgos, Gabriela Guerrero Pacheco, Technical Review and translation UNAM Enrique Riegelhaupt.
21. **"Biogas Production from coffee pulp Juice One- and Two Phase Systems"**.J.F. Calzada, E. de Porres, A. Yurrita, M.C. de Arriola, F. de Micheo, C. Rolz & J.F. Menchú *Agrucultura Wastes* 9(1984) 217-230.
  22. **"Biogas and energy production from cattle waste"**.Janani Chakravarthi Department of environmental biology Hood Collage Frederick M.D 21701 Ph: (301-540-3258).
  23. **"Biogas combustion in a chemical looping fluidized bed reactor"**.A.Hoteit, M.K. Chandel, S. Durécu, A. Delebarre. *International Journal of Greenhouse gas control* 3(2009)561-567.
  24. **"Biogás de efluentes de la pasteurización de la pulpa del café"**. Rosa Catalina Merbúdez Savón, José Lucas Pérez Pardo. *Tecnología Química* Vo. XXIII, NO.1 2003.
  25. **"Biogas from waste and renewable resources"**.Dieter Deublein and Angelika Steinhauser Wiley- VCH 2008 ISBN 978-3-527-31841-4.
  26. **"Biogas production from co digestion of a mixture of cheese whey and dairy manure"**.Berna Kanacik, Bahattin Topaloglu. *Biomass and Bioenergy* 34 (2010) 1321-1329.
  27. **"Biogas production: current state and perspectives"**.Peter Weiland DOI 10.1007/s00253-009-2246-7 September 2009 Springer- Verlag.
  28. **"Biogas upgrade to syn-gas (H<sub>2</sub>-CO) via dry and oxidative reforming"**.C.S. Lau, A. Tsolakis, M.L. Wysznski *International Journal of hydrogen Energy* 36(2011) 397-404.
  29. **"Biogas"**. Handbook Teodorita Al Seadi, Dominik Rutz, Heinz Prassl, Michael Köttner, tobias Finsterwalder, silke Volk, Rainer Janssen ISBN 978-87-992962-0-0 Published by University of Sountherm Denmark Esbjerg, Niels Bohrs Vej 9-10 Dk-6700 Esbjerg, Denmark 2008.
  30. **"Biomass to biofuel a chemical perspective"**. Leo Petrus and Minke A. Noordermeer DOI: 10.1039/b605036K *Green chemistry*.
  31. **"Bio-methane from biogas purified and stored by hydrate technology"**.F. Cotana, D. Giraldi *Special Abstracts/journal of biotechnology* 1505(2010) SI-5576.
  32. **"Bromine-containing residues resulting from fumigation of grain with methyl Bromide-carbon dioxide mixtures"**.H.J. Banks and A. Pinkerton. *J.Stored Prod. Res* Vol. 23, NO. 2, pp 105-113. 1987.
  33. **"Catalytic steam reforming of model biogas"**.Ohilipp Kolbitsch, Christoph Pferifer, Hermann Hofbauer *Fuel* 87(2008) 701-706.
  34. **"Chlorine dioxide wash of shrimp and crawfish an alternative to aqueous chlorine"**.Andrews, L. Key, A. Martin, R. Grodner, R. Park, D. (2002)*Food Microbiology*19 (4):261–267. doi:10.1006/fmic.2002.0493.
  35. **"Critical analysis of PCDD/F emissions from anaerobic digestion"**.E.C. Rada and M. Ragazzi. *Water Science& Technology- WST/58.9/ 2008*.
  36. **"Determination of th quality of biogas by flame temperature measurement"**.T. Mandal, Babu A. Kiran, N.K. Mandal" *Energy Conversion & Management* 40 (1999) 1225-228.
  37. **"Economic Evaluation of Biogas and biomethane from animal manure"**. Sh. Shafayyan, student Omidiyeh Society Science of Petroleum Engineers, A.A. Changalvaie, Ph.D, M. Narimani, eng, R. Razmi, eng, Omiduyeh Society of Petroleum Engineers. The twenty-fifth international conference on solid waste technology and management.
  38. **"Effect of temperature and retention period on biogas production from lignocellulosic material"**. B. Garba Sckoto *Energy Research Centre WREC* 1996 P.M.B 2346. Skoto Nigeria.
  39. **"Effects of volatile fatty acid concentrations on methane yield and metanogenic bacteria"**.Yuanyuan Wang, Yanlin Zhang, Jianbo Wang, Liang Meng. *Biomass and Bioenergy* 33(2009) 848-853.

40. **"Efficient digestion and structural characteristics of cell walls of coffee Beans"**. Naoya Kasal, Ayako Konishi, Kazuya Iwai, and Gou Maeda *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2006 54, 6336-6342.
41. **"Energía de Biomasa" Fotosíntesis, Biomasa Conversión por microorganismos. Biogás, Etanol, Biodiesel"**. Leonor Carrillo Edición del Autor S.S. Jujuy, 2004, Carrillo Leonor ISBN 987-43-8679-7 CDD 534.0363 722.
42. **"Energy performance and consumption for biogas heat pump air conditioner"**. Zhenjun Xu, Huaizhi Wu, Meiling Wu. *Energy* 35(2010) 5497-5502.
43. **"Enhancement of methane production from barley waste"**. L. Neves, R. Ribeiro, R. Oliveira, M.M. Alves. *Biomass & Bioenergy* 30(2006) 599-603.
44. **"Environmental systems analysis of biogas systems- Part I Fuel- cycle emissions"**. Pål Börjesson, Maria Berglund. *Biomass and Bioenergy* 30(2006) 469-485.
45. **"Experimental study of biogas combustion in an HCCI engine for power generation with high indicated efficiency and ultra- low NO<sub>x</sub> emissions"**. Ivan D. Bedoya, Samveg Saxena, Francisco J. Cadavid, Robert W. Dibble, Martín Wissink. *Energy Conversion and Management* 53(2012) 154-162.
46. **"Experimental investigation on the combustion and exhaust emission characteristics of biogas- biodiesel dual fuel combustion in a CI engine"**. Seung Hyun Yoon, Chang sik lee. *Fuel processing Technology* 92 (2011) 982-1000.
47. **"Experimental Study of Biogas Combustion in a Two-Layer Pached Bed Burner"**. Huaibin ao, Zhiguo Qu, wenquan Tao, Yaking He, and Jian Zhao. *Energy & Fuels* 2011, 25, 2887-2895.
48. **"Experimental study of biogas combustion using a gas turbine configuration"** Y. Lafay, B. Taupin, G. Martins, G. Cabot, B. renou, a. Boukhalfa DOI 10. 1007/s00348-007-0302-6 *Exp Fluids* 2007 43:395-410.
49. **"Experimental study of Model Biogas Catalytic Steam Reforming: 1. Thermodynamic Optimization"**. Mojdeh Ashrafi, Tobias Pröll, Christoph Pfeifer, and Hermann Hofbauer. *Energy & Fuels* 2008,22,4182-4189.
50. **"Generación de energía eléctrica a partir de biogás"**. R. Quesada, N. Salas, M. Arguedas, R. Botero. ISSN:1659.2751 *Tierra tropical* (2007) 3(2): 139-147.
51. **"History and future of domestic biogas plants in the developing world"**. Tom Bond, Michael R. Templeton. *Energy for Sustainable Development* 15(2011) 347-354.
52. **"Handbook of chemical and biological warfare agents"**. CRC Press. ISBN 978-0-8493-1434-6. Ellison, Hank D. (2007).
53. **"Handbook of Chemistry and Physics"** Haynes, William M. (2010) 91 ed.). Boca Raton, Florida: CRC Press. p. 4-58. ISBN 978-1439820773.
54. **"Impact of uncertainties on greenhouse gas mitigation potential of biogas production from agricultural resources"**. Andreas Meyer-Aurich, Alexander Schattauer, Hans Jürgen Hellebrand, Hilde Klauss, Matthias Plöchl, Werner Berg. *Renewable energy* 37 (2012) 277-284.
55. **"Improved Biogas Unit for developing Countries"**. Ludwig Sasse, Christopher Kellner & Ainea Kimaro ISBN 3-528-02063-6 Ysabel E. Bombardiere 2006 A thesis presented to the faculty of the center for international studies of Ohio University.
56. **"Improving performances of a lean burn cogeneration biogas engine equipped with combustion prechambers"**. Anne Roubaud, Daniel Favrat. *Science @ Direct Fuel* 84(2005) 2001-2007.
57. **"Innovative Technology of COD and BOD reduction from coffee processing wastewater using avocado seed carbon (ASC)"**. Rani Devi. *Water Air Soil Pollut* (2010) 207:209-306 DOI 10. 1007/s11270-009-0137-2.

58. **"Life cycle assessment of biogas upgrading technologies"**. Katherine Starr, Xavier Gabarrell, Gara Villalba, Laura Talens, Lidia Lombardi. Waste Management Accepted 12 december 2011.
59. **"Low combustion of simulated biogas"**. Justin M. Weber, Intern, Peter A. Strakey, national Energy Technology Laboratory Us department of energy Morgantown, WV July 2008.
60. **"Manual para la producción de Biogás"** Instituto de Ingeniería rural I.N.T.A Castelar Ing. A. M Sc. Jorge A. Hilbet.
61. **"Manufacture and Uses of Ethylene Oxide and Ethylene Glycol"**. P. P. McClellan (1950) Ind. Eng. Chem. **42** (12): 2402–2407. doi:10.1021/ie50492a013.
62. **"Membrane- based technologies for biogas separations"**. Subhankar Basu, Asim L. Khan, Angels Cano- Odena, Chunqing Liu and Ivo F. J. Vankelecom Critical Review DOI 10.1039/b817050a. 2009.
63. **"Methane production from lignocellulosic agricultural crop waste: A review in context to second generation of biofuel production"**. R. Chandra, H. Takeuchi, T. Hasegawa Renewable and sustainable energy reviews 16 (2012) 1462-1478.
64. **"Methane recovery from Animal Manure the current Opportunities Casebook"**. P. LusK Resource Development Associates Washington D.C September 1998. NREL/SR-580-25145.
65. **"Micro Gas Turbine operation with Biomass Producer Gas and Mixtures of Biomass producer gas and gas natural"** Luc P. L. M. Rabou, Jan M. Grift, Ritze E. Conradie; Sven Fransén. Energy & Fuels 2008, 22, 1944-1948.
66. **"National and regional generation of municipal residue biomass and the future potential for waste-to energy implementation"**. Jay S. Gregg Biomass and Bioenergy 34(2010) 379-388.
67. **"Next- generation Biofuels: Survey of Emerging technologies and Sustainability Issues"**. Sergey Zinoviev, Franziska Müller-Langer, Piyali Das, Nicolas Bertero, Paolo Fornasiero, Martin Kaltschmitt, Gabriel Centi, and Stanislav Miertus. DOI: 10.1002/cssc.201000052.
68. **"NO<sub>x</sub> formation and selective non-catalytic reduction (SNCR) in a fluidized bed combustor of biomass"**. Shiva Mahmoundi, Jan Baeyens, Jonathan P.K. Seville Biomass and Bioenergy 34(2010) 1393-1409.
69. **"Obtención de derivados celulósicos a partir de desechos de café"**. Manuel Moya- Portugués. Marlen Durán, María Sibaja. Agronomía Costarricense 14(2): 169-174 1990.
70. **"Optimization of biomethane production by anaerobic digestion of palm oil mill effluent using response surface methodology"**. A.F. Saleh, E. Kasmarudin, A.B. Yaacob, A.W. Yusoff and M. A. Abdullah Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering DOI:10.1002/apj 550 December 2010.
71. **"Production of biofuels and biochemicals from lignocellulosic biomass: Estimation of maximum theoretical Yields and efficiencies Using Matrix Algebra"**. Francesco Cherubini and Anders Hammner Stromman. Energy Fuels 2010, 24, 2657-2666 DOI: 10.1021/ef901379a published on web 03/17/2010.
72. **"Production of methane and hydrogen from Biomass through conventional and High-Rate anaerobic digestions Processes"**. Burak Demirel, Paul Scherer Orhan Yenigun and Turgut T. Onay Critical Reviews in Environmental Science and technology, 40:116-146, 2010 ISSN: 1064-3389 print/1547-6537 online DOI:10.1080/10643380802013415.
73. **"Purification and upgrading of biogas by pressure swing adsorption on synthetic and natural Zeolitas"**. Alonso-Vicario, José R. Ochoa-Gómez, S. Gil-Rio, O. Gómez-Jiménez-Aberasturi. Microporous and Mesoporous Materials 134(2010) 100-107.
74. **"Reserch of biogas as fuel for internal combustion engine"**. Jiang Yao-Hua, Xiong Shu-Sherng, Shi Wei, He Wen –Hua, Zhang Tian, Lin Xian-ke, Guyun, Lv Yin-ding, Qian Xiao-Jun, Ye Zong-Yin, Wang Chong-Ming Wang Bei. 978-1-4244-2487-0/09/2009 IEEE.



75. **"Review of the Integrated Process for the Production of Grass Biomethane"**. Abdul-Sattar Nizami, Nicholas E. Korres, and Jerry D. Murphy. Environ SCI. Technol 2009, 43, 8496-8508.
76. **"Reviewing optimization criteria for energy systems analyses of renewable energy integration"**. Poul Alberg Ostergaard. Energy 34(2009) 1245.
77. **"Stirring and biomass starter influences the anaerobic digestion of different substrates for biogas production"**. Christian Rojas, Sheng Fang, Frank Uhlenhut, Axel Borchert, Ingo Stein, Michel Schlaak. Eng. Life Sci. 2010, 10, No.4 339-347.
78. **"Study on the combustion characteristics of low calorific value gas in the constant volume combustion bomb"**. Han Xuejiao, Zhang Hongguang, Bai Xiaolei 978-1-4244-8039-5/11/2011 IEEE.
79. **"Sustainable biogas energy in Poland: Prospects and challenges"**. Wojciech. Budzianowski. Renewable and Sustainable Energy Reviews 16(2012) 342-349.
80. **"Techniques for transformation of biogas to biomethane"**. E. Ryckebosch, M. Drouillon, H. Vervaeren. Biomass and Bioenergy 35(2011) 1633-1645.
81. **"Thermal Stability of a Commercial Propyl Pentaborane (HEF-2) in the range 147 to 190 °C"**. McDonald, G. (1957-11-13). National Advisory Committee for Aeronautics.
82. **"Tetrahydrofuran"**, *Org. Synth.* Donald Starr and R. M. Hixon (1943) Coll. Vol. 2: 566.
83. **"The Mesophilic and Thermophilic anaerobic digestion of coffee waste containing coffee grounds"**. Richard M. Dinsdale, Freda R. Hawkes, and Dennis L. Hawkes. Wat. Res. Vol. 30 NO. 2 pp 371-377 1996.0043-1354(95) 00257-3 Pergamon.
84. **"The Nature of the Active Metal Surface of Catalysts for the Clean Combustion of Biogas Containing Ammonia"**. R. Burch and B.W.L. Southward. Journal of Catalysis 198, 286-295 (2001).
85. **"The potential of bio-methane as bio-fuel/bio-energy for reducing greenhouse gas emissions: a qualitative assessment for Europe in a life cycle perspective"**. Water Science & technology-WST/57.11/ 2008.
86. **"Thermo-economic process model for thermochemical production of synthetic Natural gas (SNG) from Lignocellulosic biomass"**. Martin Gassner, Francois Marechal Biomass & Bioenergy 33(2009)1587-1604.
87. **"Trace Compounds affecting biogas energy utilization- A review"**. S. Rasi, J. Lantela, J. Rintala. Energy Conversion and Management 52 (2011) 3369-3375.
88. **"Trace Compounds of biogas from different biogas production plants"**. S. Rasi, A. Veijanen, J. Rintala. Energy 32(2007) 1375-1380 Elsevier.
89. **"Transfer of iodide from soil to cereal grains in agriculture areas of Austria"**. T. Shinonaga, M.H. Gerzabek, F. Streb, Y. Muramatsu. The Science of the total Environment 267 (2001) 33-40.
90. **"Utilization of Biogas"**. J.L. Walsh, C.C. Ross, M.S. Smith & S.R. Harper. Biomass 20 (1989) 277-290.
91. **"Utilization of semi-natural grassland through integrated generation of solid fuel and biogas from biomass. III. Effects of hydrothermal conditioning and mechanical dehydration on solid fuel properties and on energy and greenhouse gas balance"**. F. Richter, T. Fricke and M. Wachendorf. DOI:10.1111/j.1365-2494.2010.00737.x 2010 Blackwell publishing Ltd. Grass and Forage Science, 64, 185-199.