

APORTACIONES EN EL CLÚSTER DE BIOCOMBUSTIBLES GASEOSOS DE LA UNIDAD ACADÉMICA JURQUILLA

GERMÁN BUITRÓN, IVÁN MORENO,
JULIÁN CARRILLO, IDANIA VALDEZ,
ALEJANDRO VARGAS, GUILLERMO QUIJANO,
KARLA M. MUÑOZ, GLORIA MORENO,
JAIME PÉREZ, RENÉ CARDEÑA, MIGUEL A. VITAL,
MARTÍN BARRAGÁN, ÁNGEL A. HERNÁNDEZ

1. Introducción

En 2014, la Secretaría de Energía emitió la convocatoria de Sustentabilidad Energética para la conformación del Centro Mexicano de Innovación en Bioenergía (CEMIE-Bio). El CEMIE-Bio se conformó en cinco clústeres. El Instituto de Ingeniería tiene una importante participación en dos de ellos: el Clúster Biocombustibles Gaseosos y el Clúster Biocombustibles Lignocelulósicos para el Sector Transporte. Ambos están conformados por Instituciones de Educación Superior, Centros e Institutos de Investigación y Empresas. En ambos clústeres participa todo el personal de la Unidad Académica Juriquilla, estudiantes de licenciatura, maestría, doctorado y postdoctorado. También en el Clúster Biocombustibles Gaseosos participa personal de la Coordinación de Ingeniería Ambiental.

El Clúster Biocombustibles Gaseosos tiene como objetivo proponer una serie de procedimientos que en conjunto puedan derivar en bioprocesos para la producción de metano y biohidrógeno empleando aguas residuales y residuos. Cabe señalar que, en particular, el estudio de los efluentes vitivinícolas y de suero de leche derivado de la fabricación de quesos, atiende una problemática particular del Estado de Querétaro, donde estas industrias son relevantes. También se estudiaron otros residuos como el bagazo de agave y la fracción orgánica de los residuos sólidos. A continuación, se describe el trabajo de grupo y los aportes en las acciones estratégicas en las que participaron los académicos y estudiantes de la Unidad Académica Juriquilla. Además de los logros científicos y tecnológicos, este proyecto ha tenido un importante impacto en la formación de recursos humanos y la difusión de los resultados de nuestra

Unidad Académica. A la fecha se han graduado a 37 estudiantes (4 de doctorado, 23 de maestría y 10 de licenciatura), publicado 42 artículos (ISI-JCR), y participado con 106 ponencias en congresos nacionales e internacionales.

2. Pretratamiento de residuos lignocelulósicos

Un residuo representativo del contexto mexicano es el bagazo de Agave *tequilana* Weber, generado durante la producción de tequila (Valdez-Vazquez *et al.*, 2020). Sin embargo, el uso de estos residuos requiere un pretratamiento que aumente la biodisponibilidad de los azúcares para la producción de biocombustibles como el metano e hidrógeno. Un pretratamiento prometedor es el biológico (Carrillo-Reyes *et al.* 2016). En Juriquilla optimizamos dos pretratamientos biológicos, con microorganismos provenientes del tracto digestivo de los rumiantes y el pretratamiento con consorcios microbianos nativos del residuo. Una comparación mostró que los pretratamientos biológicos tuvieron la ventaja de no producir inhibidores, en comparación con los químicos; además del potencial menor costo en comparación con el uso de enzimas comerciales (Valdez-Vazquez *et al.*, 2020). Debido a estos resultados, se realizó el escalamiento del proceso de hidrólisis con microorganismos ruminales a un volumen de 100 L. La optimización de los pretratamientos biológicos logró aumentar la concentración de sólidos hasta 30%, y reducir el tiempo de retención hidráulico a 1 día. Se realizó un análisis de costos de un sistema a escala real, mediante una simulación en el software *SuperPro Designer*. En éste se prevé la solubilización de biomasa entre el 50 y 68%, con costos de inversión específico hasta 964 USD/ton_{residuo}. Así, se demostró el potencial de los pretratamientos biológicos como estrategia eficiente y de bajo costo para la valorización de bagazo de agave.

3. Producción de metano

3.1 Residuos sólidos orgánicos

Una de las acciones estratégicas se centró en la producción de biogás a partir de residuos sólidos orgánicos (RSO). Se usaron residuos de la cafetería del Campus Juriquilla de la UNAM, de un restaurant bufete y residuos orgánicos de la Central de Abasto de Querétaro (Figura 1). Se desarrollaron distintas estrategias para maximizar la cantidad de biogás producido a partir de los residuos como la co-digestión de RSO con lodos de purga de plantas de tratamiento de aguas residuales. Se determinaron las mejores condiciones de operación

que optimizan la producción de metano. También, se realizó el análisis de las comunidades microbianas de los sistemas para determinar los cambios en la dinámica poblacional para correlacionar estos con la operación del biorreactor.

Se realizó la evaluación práctica de una estrategia de control automático (Figura 2). La base de esta propuesta es un modelo matemático que describe de forma aproximada la dinámica del proceso. El control determina el final del tiempo de reacción, por medio de la medición en línea del biogás producido, con lo anterior, se asegura el tiempo de reacción exacto en el que se obtiene la mayor producción de metano.

3.2 Efluentes vitivinícolas

Los efluentes vitivinícolas son los residuos líquidos que provienen de la producción del vino, principalmente derivados de la limpieza y lavado de equipos de proceso. A pesar de ser altamente biodegradables, estos residuos son nocivos para el ambiente por su alta concentración que los hace de difícil tratamiento. En México, la disposición de estos residuos no tiene regulaciones claras, por lo que son vertidos de forma incontrolada o usados inapropiadamente como fertilizantes en la agricultura. En Juriquilla, investigamos procesos anaerobios para valorizar estos residuos y convertirlos en energía en forma de metano e hidrógeno. En lo referente al metano,



Figura 2. Sistema empleado para la generación de metano a partir de residuos sólidos orgánicos



Figura 1. Clasificación de residuos orgánicos de la Central de Abasto de Querétaro

demostramos que era mucho más efectivo dividir el proceso en dos etapas (Figura 3) (Buitrón *et al.*, 2019). En el primer biorreactor, un grupo de microorganismos transforma (hidroliza) los contaminantes complejos en sustancias simples. En el segundo biorreactor, los microorganismos transforman las sustancias procedentes del primer biorreactor (ácidos grasos volátiles) en biogás. Con esta estrategia, logramos producir hasta 45 litros de metano por cada litro de residuos y remover entre 90 y 95% de los contaminantes orgánicos (Vital-Jácome *et al.*, 2020). Una vez demostrado lo anterior, probamos que operando el segundo biorreactor se trabaja a 55 °C (condiciones termofílicas), se genera hasta 30% más metano con el mismo proceso, transformando los contaminantes removidos hasta con 99% de eficiencia. El siguiente paso consistirá en investigar otras maneras de aumentar la producción de metano, así como generar otros productos de valor agregado a partir de estos residuos.

3.3 Hidrolizados de bagazo de agave

Con el objetivo de revalorizar este residuo lignocelulósico, se evaluaron distintas estrategias para incrementar la generación de metano a partir de éste sustrato. Se utilizaron hidrolizados de pretratamiento con microorganismos ruminales. Se establecieron las condiciones de proceso (temperatura, tiempo de retención hidráulica, alcalinidad) que maximizan la producción biogás. Dicho proceso, fue asistido por una estrategia de alimentación controlada que permitió incrementar aún más la productividad (hasta 35% más con respecto a la condición basal) y permitió una producción estable de metano en mesofilia, incluso a altas cargas orgánicas (16.8 g DQO/L/d).

4. Producción de hidrógeno

4.1 Efluentes vitivinícolas

Debido al contenido de materia biodegradable como carbohidratos, los efluentes vitivinícolas, tienen potencial para la generación fermentativa de hidrógeno (H_2). Además, al acoplar la producción de hidrógeno y metano, se puede recuperar energía en un sistema en dos etapas, hasta 7.15 kJ/gDQO (Carrillo-Reyes *et al.*, 2019). En esta acción estratégica se optimizó la producción continua de H_2 . Se evaluaron distintos sistemas a escala laboratorio (Figura 4), basado en gránulos y biopelículas, con el fin de identificar el mejor sistema capaz

de tener una alta productividad de H_2 y disminuir el efecto de compuestos inhibitorios presentes en los efluentes. El sistema de producción basado en gránulos logró una productividad de 1.5 L H_2 /L-d, donde la recirculación de biogás favoreció la transferencia de masa disminuyendo el consumo del H_2 por homoacetogénesis (Buitrón *et al.*, 2020). Posteriormente se comparó un sistema granular convencional y un filtro percolador, en donde el filtro percolador mejoró la productividad hasta 3.5 L H_2 /L-d, atribuido a la rápida liberación del biogás de la fase acuosa, evitando su consumo. Debido al éxito del sistema percolador, este se escaló a un sistema piloto de 100 L (Figura 5). Finalmente se aplicó una estrategia de optimización en línea. Dicha estrategia optimizó el tiempo de retención hidráulica, incrementando la productividad a 4.3 L H_2 /L-d.

4.2 Hidrolizados de bagazo de agave

Se desarrolló una estrategia de control basada en choques de carga orgánica, para mejorar la productividad de H_2 usando dos residuos agroindustriales: hidrolizado ácido de bagazo de agave y suero de leche. Durante el desarrollo de la estrategia se evaluó el efecto de la carga orgánica y el tiempo de retención hidráulica (TRH) sobre la producción de H_2 por fermentación oscura. En el estudio con bagazo de agave primero se determinó el efecto de los inhibidores (furfurales) en la fermentación (Muñoz-Páez *et al.*, 2019, 2020), y posteriormente, se realizó la producción en continuo de hidrógeno.

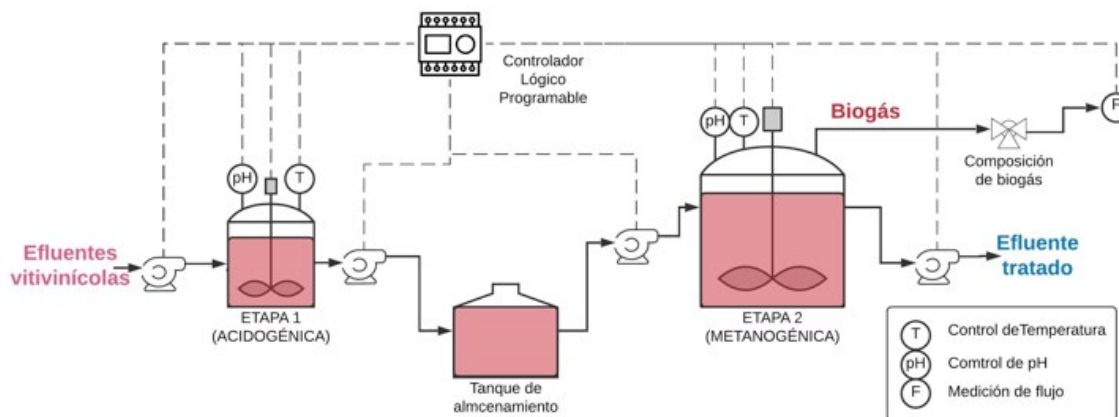


Figura 3. Proceso en dos etapas para generar biogás a partir de efluentes altamente concentrados en materia orgánica

4.3. Suero de leche

Se estudió el suero ácido de leche residual como sustrato. Se utilizó un reactor con biomasa granular adaptada a la producción de hidrógeno. Se obtuvieron productividades máximas de $7.8 \text{ LH}_2/\text{L-d}$, de las más altas reportadas hasta ahora. Finalmente, se operó el sistema con una estrategia basada en una ley de control retroalimentado en la que se alterna entre dos TRH de forma oportuna (Ramírez-Carmona *et al.* 2018). La aplicación de la estrategia de operación permitió el incremento de la productividad de H_2 .

4.4 Fracción orgánica de residuos sólidos

Se desarrolló un sistema eficiente de producción de hidrógeno a partir de la fracción orgánica de residuos sólidos (FORSU). Se diseñaron y construyeron reactores discontinuos secuenciales utilizando residuos de restaurantes, una cafetería y la central de abastos de la Ciudad de Santiago de Querétaro. Se evaluaron parámetros operacionales en los sistemas en continuo y discontinuo con el objetivo de determinar los valores que maximizaron la producción de hidrógeno. Se diseñó e implementó una estrategia de control para maximizar la producción de hidrógeno. A partir de los datos obtenidos se validó experimentalmente el funcionamiento adecuado del reactor. Posteriormente, se desarrolló, implementó y validó una estrategia de control para un proceso continuo acoplado para la producción de hidrógeno y metano.

El sistema en dos fases permitió aprovechar el máximo potencial de la FORSU como sustrato para la producción de hidrógeno y metano debido a la hidrólisis que ocurre en el primer reactor. La determinación de las dinámicas microbianas permitió una mejor comprensión de los procesos metabólicos que intervienen en el proceso.

4.5 Sistemas bioelectroquímicos

Las celdas electroquímicas microbinas (CEM) son sistemas que emplean microorganismos electroactivos que crecen sobre la superficie de uno o ambos electrodos para el aprovechamiento de los electrones que pueden estar presentes en la materia orgánica. Se determinaron las condiciones operacionales y arquitectura de reactor que permitieran maximizar la producción de H_2 . Se estudiaron CEM de dos cámaras (Figura 6). Se determinó que el H_2 se genera con una pureza cercana a 100%. Se desarrolló una estrategia de arranque que permitió



Figura 4. Reactores piloto de laboratorios instrumentados para la producción de hidrógeno



Figura 5. Reactor piloto de 100 L operado como filtro percolador para la producción continua de H_2

obtener biopelículas electroactivas robustas que aumentaron la generación de hidrógeno. Al fijar el potencial anódico se brindó estabilidad a los microorganismos electroactivos, así como una mayor abundancia de microorganismos del género *Geobacter*. Se utilizaron efluentes acidogénicos provenientes de la fermentación de residuos orgánicos como sustrato. Se encontró que los ácidos grasos volátiles favorecen altos desempeños de producción de hidrógeno. Las productividades máximas obtenidas alcanzaron 3.5 L H₂/L-d y rendimientos superiores a los 900 mL H₂/g DQO. Se diseñó y operó un reactor semi-piloto automatizado empleando las mejores condiciones operacionales determinadas durante el proyecto.

5. Instrumentación y control de procesos

En casi todos los procesos estudiados, una parte importante ha sido integrar una instrumentación adecuada para posteriormente probar diferentes algoritmos de control retroalimentado. Con el fin de que los sistemas fueran escalables del laboratorio al piloto, se decidió emplear controladores lógicos programables (PLC) con una interfaz humano-máquina (HMI) amigable con el usuario usando una pantalla táctil. Así, dicho sistema no sólo sirvió para automatizar la operación de bombas y hacer regulación estándar de algunas variables de proceso como el pH o la temperatura, sino también, para proporcionar información en línea al usuario a través de gráficos o *displays*. También, logró concentrar y organizar los datos de proceso en un repositorio accesible remotamente.

Con base en los datos de proceso, se propusieron modelos matemáticos de la dinámica de los procesos anaerobios estudiados, y con base en un análisis detallado de ellos, se diseñaron algoritmos de control retroalimentado que inicialmente fueron validados mediante simulaciones numéricas. Posteriormente, fueron simplificados para ser implementados en el PLC y probados experimentalmente.

En particular, tanto para la producción de hidrógeno como para la producción de metano, se probó una estrategia de control novedosa. Ésta, alterna entre dos valores de tiempo de retención hidráulica, alimentando choques de carga orgánica por tiempos controlados con base en una medición en línea de la productividad del biogás generado. El controlador decide cuándo y de qué duración son estos choques, así como la duración de la operación con los tiempos de retención antes de aplicar otro choque. La productividad de biogás ha sido mejorada significativamente en cada sistema donde fue probado, sin afectar la estabilidad del proceso (Figura 7).

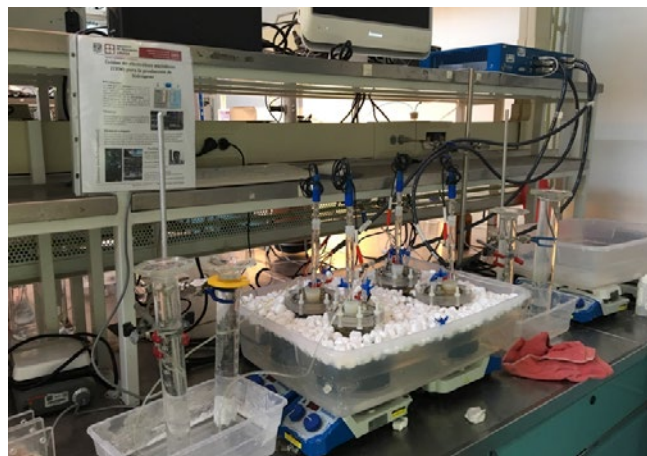


Figura 6. Celdas electroquímicas microbianas

6. Post-tratamiento y acondicionamiento de corrientes gaseosas

Esta acción estratégica tuvo como objetivo el acondicionamiento de los biocombustibles gaseosos para ser utilizados en sistemas de aprovechamiento energético, tales como motores de ciclo combinado para la producción de energía térmica y eléctrica. Los contaminantes objetivo más importantes por su ocurrencia y concentración fueron el sulfuro de hidrógeno (H₂S), el CO₂ y los metil siloxanos volátiles (MSV). Se desarrollaron tecnologías innovadoras para la remoción completa de H₂S (Quijano *et al.*, 2018). Asimismo, se desarrolló un marco teórico que permite estimar de forma precisa la concentración de H₂S en biogás a partir de datos de contenido de azufre en sustratos complejos, tales como suero de leche, efluentes vitivinícolas y la fracción orgánica de residuos sólidos urbanos.

La remoción de CO₂ en biocombustibles gaseosos se estudió en sistemas microalga-bacteria. Se desarrolló una plataforma teórica y experimental para la caracterización cinética a los cultivos algales con el fin de determinar las tasas máximas de consumo de CO₂ y producción de O₂ bajo diversas condiciones de operación (Vital-Jácome *et al.*, 2020). También, se evaluó el potencial de efluentes residuales para el crecimiento de los sistemas microalga-bacteria enfocados a la remoción de CO₂.

En el caso de los MSV, los esfuerzos experimentales se enfocaron al desarrollo de una plataforma analítica para su cuantificación. Se desarrolló e implementó un sistema de análisis de MSV, siendo el primer centro de investigación del país con esta capacidad analítica. |

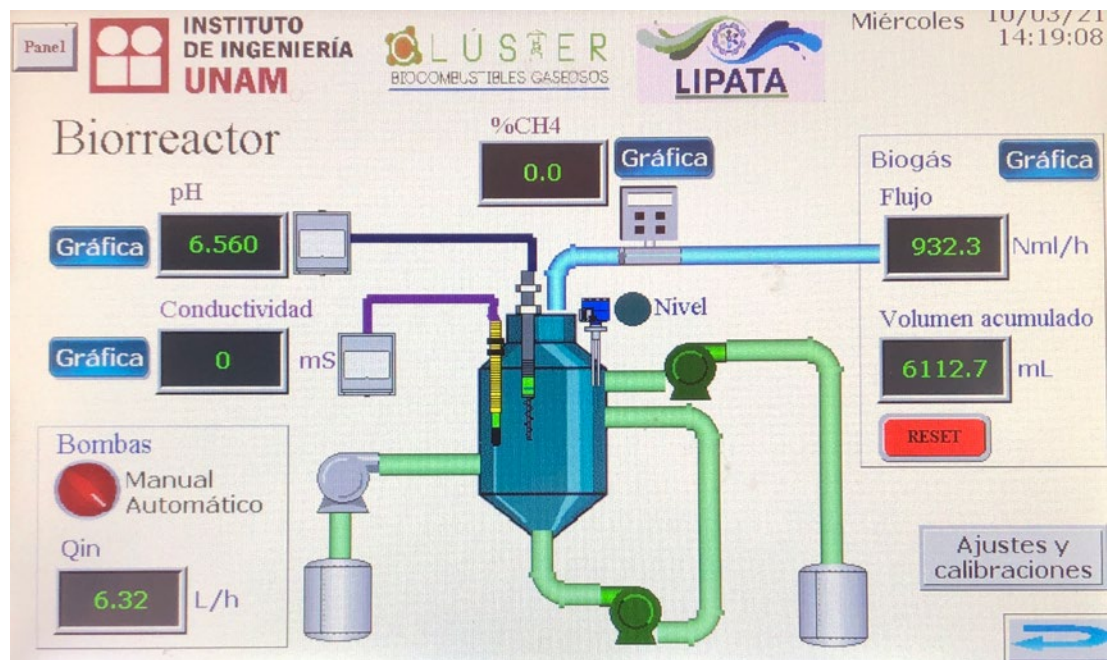


Figura 7. HMI del PLC empleado para un biorreactor

Referencias

- Buitrón, G.; Martínez-Valdez, F. J.; Ojeda, F. (2019). Biogas production from a highly organic loaded winery effluent through a two-stage process. *BioEnergy Research*, 12 (3), 714–721.
- Buitrón, G.; Muñoz-Páez, K. M.; Quijano, G.; Carrillo-Reyes, J.; Albarrán-Contreras, B. A. (2020). Biohydrogen production from winery effluents: control of the homoacetogenesis through the headspace gas recirculation. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 95, 544–552.
- Carrillo-Reyes, J.; Albarrán-Contreras, B. A.; Buitrón, G. (2019). Influence of Added Nutrients and Substrate Concentration in Biohydrogen Production from Winery Wastewaters Coupled to Methane Production. *Appl Biochem Biotechnol* 187, 140–151.
- Carrillo-Reyes, J.; Barragán-Trinidad, M. & Buitrón, G. (2016). Biological pretreatments of microalgal biomass for gaseous biofuel production and the potential use of rumen microorganisms: A review. *Algal research*, 18, 341-351.
- Muñoz-Páez, K. M.; Alvarado-Michi, E. L.; Buitrón, G.; Valdez-Vazquez, I. (2019). Distinct effects of furfural, hydroxymethylfurfural and its mixtures on dark fermentation hydrogen production and microbial structure of a mixed culture. *Int J Hydrogen Energy* 2019 44(4): 2289-2297.
- Muñoz-Páez, K. M.; Alvarado-Michi, E. L.; Moreno-Andrade, I.; Buitrón, G.; Valdez-Vazquez, I. Comparison of suspended and granular cell anaerobic bioreactors for hydrogen production from acid agave bagasse hydrolyzates. *Int J Hydrogen Energy* 2020 45(1): 275-285
- Ramírez-Carmona, U.; Moreno, J. A.; Vargas, A. (2018, July). Fast Extremum Seeking for Bioreactors using a Variable Structure Control Approach. In 2018 15th International Workshop on Variable Structure Systems (VSS) (pp. 337-342). IEEE
- Quijano, G.; Figueroa-González, I.; Buitrón, G. (2018). Fully aerobic two-step desulfurization process for purification of highly H₂S-laden biogas. *J Chem Technol Biotechnol* 2018; 93:3553–61.
- Valdez-Vazquez, I.; Alatríste-Mondragón, F.; Arreola-Vargas, J.; Buitrón, G.; Carrillo-Reyes, J.; León-Becerril, E. y Weber, B. (2020). A comparison of biological, enzymatic, chemical and hydrothermal pretreatments for producing biomethane from Agave bagasse. *Industrial Crops and Products*, 145, 112160.
- Vital-Jacome, M.; Cazares-Granillo, M.; Carrillo-Reyes, J. y Buitrón, G. (2020). Characterization and anaerobic digestion of highly concentrated Mexican wine by-products and effluents. *Water Science and Technology*, 81(1), 190-198.
- Vital-Jacome, M.; Díaz-Zamorano, A. L.; Cuautle-Marín, M.; Moreno, G.; Buitrón, G.; Muñoz, R. *et al.* (2020). Microalgal-bacterial aggregates with flue gas supply as a platform for the treatment of anaerobic digestion centrate. *J Chem Technol Biotechnol*, 95, 289–96.