Producción de biogás a partir del tratamiento de vinaza en un reactor híbrido empacado con zeolita natural

Ania Cabrera-Díaz[1]*, Lyanet Batte-Rober[t1], Miguel Ángel Díaz-Marrero[1], Jesús Pérez-Olmo[1], Tania Pérez-Pérez[2] e Ileana Pereda-Reyes[1]

1. Centro de Estudio de Ingeniería de Procesos (CIPRO), Facultad de Ingeniería Química, Universidad Tecnológica de La Habana José Antonio Echeverría Cujae. Calle 114 No. 11901 e/Ciclovía y Rotonda, Marianao, La Habana, Cuba.
   * ania@quimica.cujae.edu.cu
2. Instituto de Ciencia Animal (ICA), Carretera Central km 47½, San José de las Lajas, Mayabeque, Cuba.

RESUMEN

En la presente investigación se emplea el reactor anaerobio híbrido (RAH), para el tratamiento de vinaza cruda cubana. Como material de empaque, en la parte superior del reactor, se añadió zeolita tipo clinoptilolita, con diámetro de partículas entre 5 y 8 mm. Se evaluó el efecto del incremento de carga orgánica volumétrica (COV) en la eficiencia de eliminación de la demanda química de oxígeno (ηDQO), el rendimiento de metano (YCH_4) y la recuperación de macronutrientes en la zeolita. Los resultados mostraron que el reactor logró operar a una COV estable, de 10.8 kg/m^{3}d. Bajo estas condiciones se obtiene un YCH_4 máximo de 0.244 m^3/kgDQO_e, y una ηDQO de 90 %. Se comprueba el efecto positivo de la zeolita en la inmovilización de microorganismos y como material filtrante, así como intercambiador iónico en la recuperación de amonio y potasio.

Palabras clave: digestión anaerobia, metano, reactor anaerobio híbrido, vinaza cruda, zeolita natural.

ABSTRACT

The present work evaluates the use of a hybrid anaerobic reactor (RAH) in the treatment of Cuban crude vinasse. Clinoptilolite-type zeolite with particle diameter between 5 and 8 mm was used as packing material in the upper part of the reactor. The effect of the organic loading rate (OLR) increment on the chemical oxygen demand removal efficiency (ηCOD), methane yield (YCH_4) and macronutrients recovery in zeolite was evaluated. The results showed that the reactor was able to operate at stable OLR of 10.8 kg/m^{3}d. Under these conditions, a maximum YCH_4 of 0.244 m^3/kgCODr and a ηCOD of 90 % were attained. The positive effect of the use of zeolite in both the immobilization of microorganisms as filtering material, as well as ion exchanger in the recovery of ammonium and potassium, was verified.

Key words: anaerobic digestion, methane, hybrid anaerobic reactor, raw vinasse, natural zeolite.

INTRODUCCIÓN

Se reconoce que el proceso de digestión anaerobia (DA), es una alternativa interesante en el tratamiento de vinaza; debido a que reduce el contenido de materia orgánica, recupera energía en forma de biogás y se obtienen biofertilizantes (1, 2). Además, posee potencial para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) (3).

Diferentes estudios refieren el empleo de reactores anaerobios que aseguran una eficiente eliminación de la materia orgánica contenida en este residual (4, 5). Entre ellos se encuentra el reactor anaerobio híbrido (RAH) (4), que resulta de la combinación de un reactor de manto de lodos (UASB) en su parte inferior y, de

un filtro anaerobio, en su parte superior y sustituye así el sistema de separación gas-sólido-líquido, que lleva el UASB por material de empaque. Sus principales beneficios están enmarcados en su efecto de filtración, además, reduce el riesgo de lavado de biomasa del reactor y mejora la separación gas-sólido-líquido (4).

Por otro lado, se conoce que las zeolitas naturales y modificadas han sido ampliamente utilizadas en el tratamiento de efluentes industriales (1). Se ha empleado además, como soporte biocatalítico, en configuraciones de cama fija y fluidizada, para retener altas concentraciones de biomasa y operar con TRH significativamente bajos (6 - 8). Su empleo influye de manera positiva sobre las transformaciones microbianas y enzimáticas de varias sustancias, tales como: amonio, azufre, carbohidratos, proteínas y compuestos fenólicos (9). Todo ello, aparejado a incrementos en los valores de eficiencia de eliminación de la DQO, de los residuales tratados y por tanto, en el rendimiento de la biogasificación durante el proceso de digestión (6 y 9).

Wang *et al.* (10) y Lin *et al.* (11) reportan el empleo de biorreactores con zeolita para la digestión anaerobia de residuales porcinos, ricos en amonio, que operan en régimen discontinuo. Los principales resultados reportan un menor tiempo en la arrancada del reactor, con mayor eficiencia en la eliminación de DQO y YCH_4 en el reactor al que se le adicionó zeolita, en comparación con reactores sin zeolita. Además, la inclusión de la zeolita redujo la alta concentración de amonio, facilitó la inmovilización de microorganismos y aceleró significativamente, la degradación de la DQO soluble y el consumo de los ácidos grasos volátiles (AGVs), durante el proceso de DA.

Son pocos los estudios que refieren el uso de zeolitas en reactores anaerobios al tratar vinaza de caña de azúcar como sustrato. Los estudios realizados por Fernández *et al.* (7, 8) fueron precursores en el tema; ellos emplearon zeolita natural como medio soporte en reactores anaerobios de lecho fluidizado (AFBR). Se estudió la influencia de diámetros de partículas de zeolita en los intervalos entre 0.25 – 0.50 y 0.50 – 0.80 mm; y se suspendió la zeolita en el lecho fluidizado. Los principales resultados de este estudio refieren que, al tratar vinaza diluida, se obtiene ηDQO en el intervalo de 70 a 90 % para COV de hasta 20 $kgDQO/m^3d$, con rendimientos de metano (YCH_4) de 0.29 $m^3CH_4/kgDQO_e$. También, se redujeron las concentraciones de amonio y sulfuros en el sistema.

La literatura consultada coincide en la factibilidad de la zeolita natural para la reducción de amonio por intercambio iónico y como soporte biocatalítico en los procesos de DA (6, 8 - 11). También, se reconoce la posibilidad del empleo de zeolitas en la reducción de potasio por intercambio iónico, dentro de propio proceso de DA (11), y cuando se trata vinaza cruda o efluentes biodigeridos de esta, en columnas empacadas (1). Por ello, el objetivo del presente estudio es evaluar, de forma preliminar, el proceso de DA de vinaza cruda que emplea un RAH que utilice zeolita tipo clinoptilolita como material de empaque; con reemplazo de esta, por cada incremento de COV, sobre la eficiencia de eliminación de la demanda química de oxígeno (ηDQO), rendimiento de metano y recuperación de macronutrientes en la zeolita.

MATERIALES Y MÉTODOS

Reactor anaerobio híbrido, material de empaque, sustrato e inóculo

La evaluación del proceso de digestión anaerobia, se realizó en un RAH (figura 1), constituido por una columna vertical de acrílico que posee una altura de 42.5 cm y un diámetro interior de 7 cm; los volúmenes, efectivo y de empaque, fueron iguales a 1.3 L y 0.38 L, respectivamente. Se empleó una bomba peristáltica con dos cabezales, para suministrar el sustrato al RAH y en la recirculación del efluente biodigerido al reactor; y se utilizó una relación de recirculación de efluente de 15, según Barrera *et al.(*12).

Como material empaque ubicado en la parte superior del RAH (29 % del volumen efectivo), se utilizó zeolita natural cubana tipo clinoptilolita con un diámetro de partículas entre 5 y 8 mm; soportada por una malla de acero inoxidable, que proviene del yacimiento de Tasajeras, Municipio de Remedio, Villa Clara. Es una mezcla de, aproximadamente, 70 % de clinoptilolita-heulandita, 5 % de mordenita, 15 % de anortita y 10 % de cuarzo. Su composición química elemental (porciento en peso) se reporta en la tabla 1, según Cabrera *et al.* (1).

Como sustrato, se empleó vinaza cruda recolectada en el complejo azucarero con destilería anexa, Héctor Molina Riaño, ubicado en la provincia de Mayabeque, Cuba. Esta vinaza se almacenó en tanques plásticos de 20 L, y se mantuvo en congelación a – 20 °C, hasta el momento de su utilización.

El inóculo se extrajo de un reactor UASB a escala de banco, ubicado en el laboratorio del Centro de Estudio de Ingeniería de Procesos (CIPRO). Este reactor trataba vinaza cruda en régimen semicontinuo, en condiciones estables de operación a temperatura ambiente. El inóculo mostró un pH igual a 7.5 y una relación STV/ST igual a 61 %.

El RAH trabajó en régimen semicontinuo y a temperatura ambiente (30 ± 2 °C). Se evaluó el incremento de COV, con reemplazo de zeolita por cada incremento de COV. La vinaza cruda siempre fue neutrali-

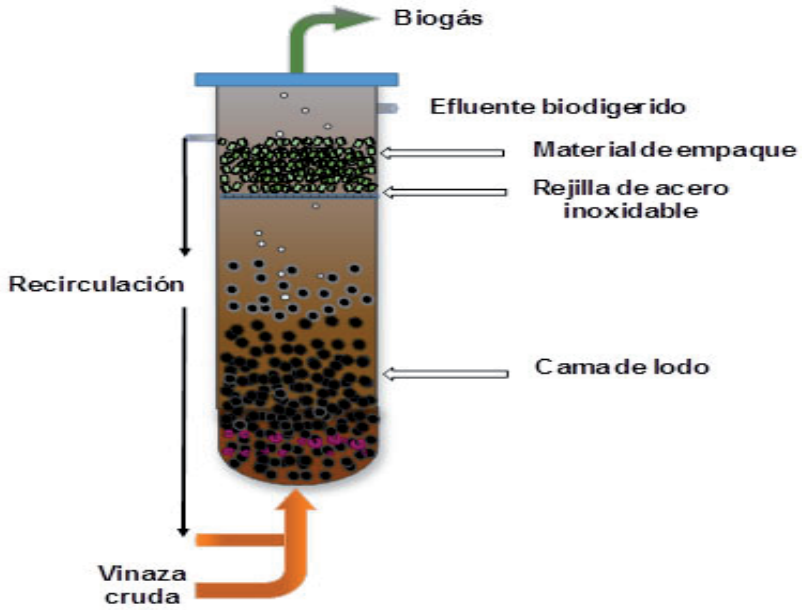

Figura 1. Esquema del reactor anaerobio hibrido.

Tabla 1. Composición química elemental (% en peso) de la zeolita clinoptilolita

Composición química	(%)
SiO_2	64.27
Al_2O_3	13.72
CaO	4.96
Fe_2O_3	2.74
FeO	0.27
MgO	1.22
Na_2O	2.21
K_2O	1.19
TiO_2	0.29
MnO	0.03
PPI	9.1

zada, antes de suministrarla al RAH, a valores de pH cercanos a 7, y se utilizó para ello NaHCO3. La producción de metano se obtuvo al pasar el biogás por una solución de NaOH al 15 % p/v y, posteriormente, medido en una campana de desplazamiento calibrada. Los valores de rendimiento de metano se reportaron en condiciones estándares, a temperatura y presión normales (TPN).

Métodos analíticos

Para la caracterización del inóculo, sustrato y efluentes del reactor, se analizaron los indicadores de calidad de aguas con una frecuencia de tres veces por semana. Cada evaluación se realizó por duplicado. Todos los ensayos analíticos se realizaron según los Métodos normalizados para el análisis de aguas y aguas residuales (13).

El potencial de hidrógeno (pH; 4500-H^+ B) se determinó diariamente, con el objetivo de conocer el intervalo en que fluctúa la alimentación y la salida del reactor. Se empleó para ello un pHmetro CRISSON PH 25. La conductividad eléctrica (CE; 2510 B), se midió en un conductímetro DDS-307A. La demanda química de oxígeno (DQO; 5220 B), por el método de reflujo abierto y la demanda bioquímica de oxígeno (DBO_5; 5210 D), por el método respirométrico en sistema Oxitop. Las concentraciones de potasio (K^+; 3500-K D) y sodio (Na^+; 3500-Na D), se determinaron por fotometría de emisión de llama con el fotómetro Corning 410. Las concentraciones de nitrógeno amoniacal (4500-NH_3 B) y nitrógeno total (4500-Norg B) se midieron de acuerdo con la metodología de Kjeldahl, con un equipo de destilación GERHARDT Vapodet. Los sólidos totales, fijos y volátiles (ST, STF y STV; 2540 B, E), se determinaron por método gravimétrico en estufa MMM-ECOCELL-55 y mufla CARBOLITE. Las muestras se pesaron en balanza analítica FA1204B.

La relación de alcalinidades, debida a los ácidos grasos volátiles y al carbonato inorgánico total (AGV/CIT), se determinó de acuerdo con Cabrera *et al.* (1).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización de la vinaza cruda empleada como sustrato se muestra en la tabla 2, esta exhibe un pH ácido y un elevado valor de DQO, que es representativo de este residual (1, 5 y 12).

Tabla 2. Características físico-químicas de la vinaza cruda que se emplea como sustrato en la evaluación del RAH

Indicador	Vinaza cruda
pH	4.28
Conductividad eléctrica (mS/cm)	9.25
DQO	40.57
DBO_5	27.01
ST	39.87
STF	10.83
STV	29.04
Nitrógeno total (NTK)	0.634
Nitrógeno amoniacal ($N\text{-}NH_3$)	0.014
Sodio (Na^+)	0.35
Potasio (K^+)	3.15

Las unidades de medición se expresan en g/L, excepto para pH y conductividad eléctrica.

La relación DBO5/DQO reveló un valor de 0.67, lo cual indica que la vinaza puede ser empleada en procesos biológicos, en especial, en procesos anaerobios, ya que su valor es superior a 0.4. Valores similares se reportan por Cabrera *et al.* (1) para vinazas provenientes de la misma destilería, colectadas entre las zafras del 2013 al 2016.

Por otro lado, la vinaza bajo estudio presenta macronutrientes como nitrógeno, potasio y sodio. Las concentraciones de Na^+ y K^+ fueron iguales a 0.35 y 3.15 g/L, respectivamente. Valores similares se han reportado en caracterizaciones anteriores de vinazas cubanas, y se han encontrado el K^+ entre 3.50 y 4.50 g/L y el Na^+ entre 0.12 y 0.36 g/L, respectivamente (1 y 12). Debido a las altas concentraciones de potasio contenido en las vinazas cubanas, es posible lograr el intercambio con otros metales enlazados a los sitios activos del lodo anaerobio. Lo anterior podría ocasionar una baja actividad de la población metanogénica anaerobia (14), lo que iría en detrimento del proceso de DA.

Desempeño del proceso en el RAH

La evaluación del proceso de DA se realizó en un período de 85 días, comenzó en una primera etapa de arranque en la que se aplicó una COV promedio de 1.6 kg/m^3d, y se alimentó vinaza cruda, sin la inclusión de la zeolita, que actuaría como material de empaque. Una vez estabilizado el sistema, se inició una segunda etapa, con inclusión de zeolita para el resto de las COV. Se realizaron incrementos de COV promedio en el orden de 1.6 hasta 10.8 kg/m^3d, según muestra la tabla 3.

Se monitorearon variables de control (pH y relación de alcalinidades AGV/CIT), y de respuesta (rendimiento de metano (YCH_4) y eficiencia de eliminación de DQO (ηDQO)) para evaluar el desempeño del proceso de DA; así como la evolución de macroelementos como el nitrógeno, sodio y potasio.

La tabla 3, muestra la evolución de cada parámetro por COV evaluado, el pH en los efluentes del reactor, luego de la adición de la zeolita, se mantuvieron en un intervalo aceptable entre 7.5 y 8, valores considerados adecuados para la operación de reactores anaerobios (8 y 15). La relación de alcalinidades AGV/CIT (figura 2), es un parámetro fundamental para el monitoreo de los reactores anaerobios, que en la presente investigación se comportó de forma estable, hasta la COV de 6,3 $kgDQO/m^3d$, para COV superiores, la relación alcanzó valores superiores a 0.5; indicativo de un desbalance entre la generación y degradación de los AGV.

Sin embargo, Cabrera *et al.* (1) alcanza resultados que demuestran que, en la operación con vinaza cruda como sustrato en reactores UASB y filtros anaerobios, los valores de la relación AGV/CIT pueden variar y

Tabla 3. Cargas orgánicas evaluadas y principales variables de control y respuesta.

Etapa	COV (kgDQO/m³d)	TRH (días)	pH efluente	AGV/CIT	YCH_4 (m^3CH_4/kgDQOe)	ηDQO (%)
1	1.6	26.0	8.45 ± 0.24	0.18 ± 0.07	0.244 ± 0.015	91.53 ± 1.5
2	2.3	17.3	8.00 ± 0.19	0.17 ± 0.03	0.235 ± 0.038	91.24 ± 2.4
3	3.0	13.0	7.95 ± 0.30	0.22 ± 0.07	0.196 ± 0.025	91.30 ± 1.2
4	6.4	6.3	7.76 ± 0.11	0.40 ± 0.19	0.281 ± 0.022	89.03 ± 3.1
5	8.6	4.7	7.86 ± 0.23	0.69 ± 0.10	0.220 ± 0.015	90.34 ± 0.8
6	10.8	3.8	8.06 ± 0.21	0.57 ± 0.10	0.216 ± 0.028	90.31 ± 1.2

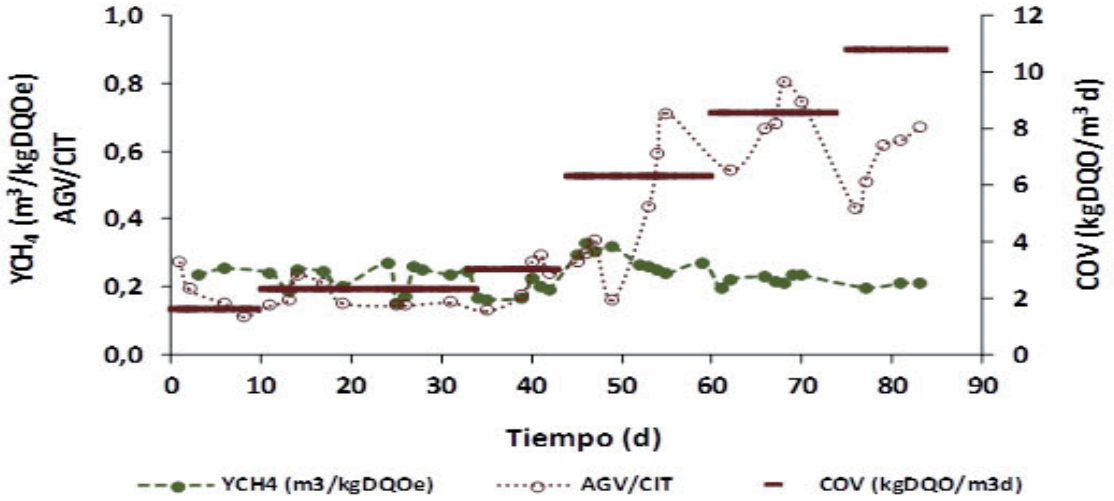

Figura 2. Evolución en el tiempo del YCH_4 y la relación AGV/CIT vs incremento de COV.

estar en intervalos de 0.6 - 0.7, sin que los reactores presenten problemas operacionales o afectaciones al proceso de DA. En el presente trabajo, al operar un RAH con inclusión de zeolita, el carbonato presente en ella pudo ser un atenuante de esta situación.

La eficiencia de eliminación de DQO del sistema alcanzó valores promedios de 90 %. La mayor COV aplicada fue igual a 10.8 kgDQO/m³d, con ηDQO de 90.31 %. Los estudios realizados por Selvamurugan *et al.* (4), reportan que al operar un RAH para el tratamiento de vinaza cruda, obtienen una ηDQO de 79.6 % para una COV de 11.45 kgDQO/m³d. Por otro lado, Sunil *et al.* (15) obtuvieron un 79 % de ηDQO cuando trataron vinaza cruda en un reactor híbrido a COV de 8.7 kgDQO/m³d. Las diferencias podrían atribuirse a las variaciones en las concentraciones de DQO iniciales de cada sustrato, y al empleo de un soporte natural (zeolita) como material de empaque.

Sin embargo, las ηDQO alcanzadas en el presente estudio son superiores a las que operan otros tipos de reactores anaerobios como configuraciones independientes, que emplean vinaza cruda, como sustrato (1, 2). De igual forma, la ηDQO alcanzada para la COV de 10.8 kgDQO/m³d, es similar al valor reportado por Cabrera *et al.* (1), que obtuvo un 92 % de ηDQO para un sistema combinado de reactores (UASB + FAFA). Estos resultados demuestran que es posible tratar vinaza cruda en un RAH, con zeolita natural como material de soporte con eficiencias similares.

Al compararse con el comportamiento de otros reactores se evidencia la función que ejerce la zeolita como soporte biocatalítico y material filtrante y se demuestra que con el incremento de COV, la ηDQO y el porcentaje de eliminación de sólidos totales volátiles en el sistema, comienzan a comportarse de forma estable para COVs, en el intervalo de 6.3 a 10.8 kgDQO/m³d, con un valor superior al 76 % para este último. Resultados similares se reportan por Selvamurugan *et al.* (4), para RAH y se enfatiza que el empleo del ma-

Figura 3. Imagen de zeolita extraída tras evaluación de COV de 6.3 kgDQO/m^3d.

terial de empaque hace posible un incremento de los tiempos de retención de sólidos (TRS) en el sistema. En la figura 3, se muestra la zeolita extraída, luego de operar a COV de 6.3 kgDQO/m^3d. En su superficie se observó la acumulación de biomasa, lo que corrobora lo sustentado anteriormente.

Por otra parte, el valor de YCH_4 promedio obtenido (0.230 m^3CH_4/kgDQOe) (figura 2), se encuentra en concordancia con lo reportado en varios estudios para este tipo de residual (1, 4, 5). Fernández *et al.* (7 y 8), en reactores anaerobios de cama fluidizada, al tratar vinaza diluida, demuestran que el empleo de zeolita natural, como material soporte, favorece la acumulación de microorganismos en las zonas rugosas y superficiales de esta. En ambos estudios, se alcanzaron ηDQO de hasta 90 % para COV entre 10 y 20 kgDQO/m^3d y un YCH_4 igual a 0.29 m^3CH_4/kgDQOe. Las altas COV, aplicadas en ambas investigaciones, son superiores a las reportadas en el presente trabajo. Las diferencias radican, principalmente, en que en esos sistemas se empleó vinaza diluida, como sustrato. También identificaron diferentes comunidades microbianas anaerobias adheridas a la zeolita y predominaron las *Methanosaetas* y *Methanosarcina*s, y un número reducido de bacterias sulfato reductoras; lo que favoreció el desempeño del proceso de DA.

La inclusión de zeolita, como material soporte, también impacta sobre la eliminación de amonio en los sistemas anaerobios; debido a su capacidad de intercambio iónico (7, 8, 10 y 11). Se conoce además, que la vinaza es un sustrato rico en potasio y, en concordancia con lo reportado por Cabrera *et al.* (1); Cuba cuenta con ricos recursos de zeolita natural que se pueden aprovechar para la recuperación de este, por su afinidad con este compuesto. El orden de selectividad para la clinoptilolita natural del yacimiento Tasajeras, indica lo antes expuesto ($K^+ > NH_4^+ > Na^+ > Ni^+ \approx Fe > Ca_2^+ > Mg_2^+$).

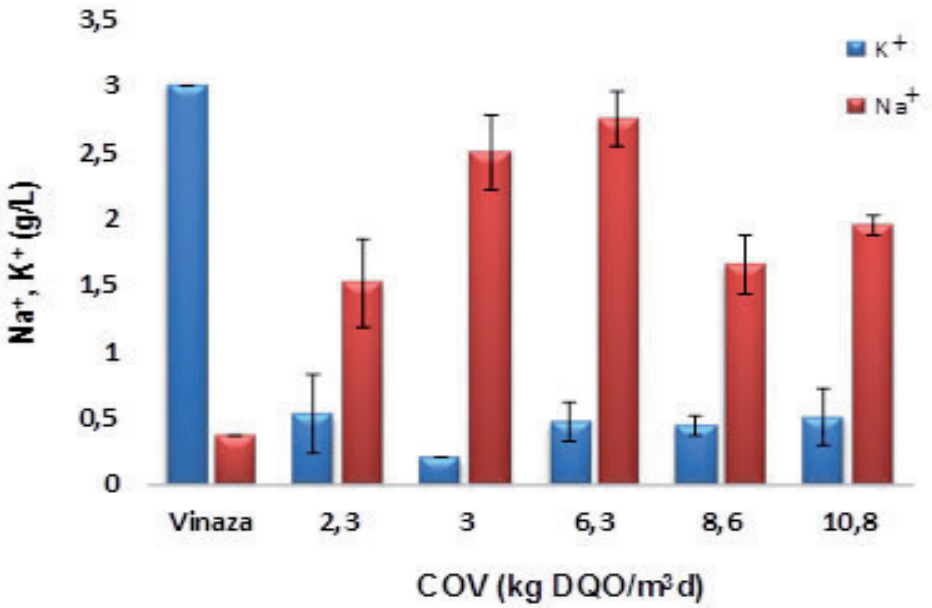

Figura 4. Evolución de iones sodio y potasio vs COV.

La figura 4, muestra la evolución del sodio y potasio, para cada COV evaluada. Como se evidencia, a pesar de existir un incremento de COV, las concentraciones de K+ mostraron un comportamiento estable, con tendencia siempre a disminuir. Las concentraciones de K+, disminuyeron como promedio en un 84 % y se alcanzaron valores en el efluente, en el intervalo de 0.200 a 0.525 g/L.

Se destacan las reducciones de K^+ por COV, en concordancia con los estudios realizados por Cabrera *et al.* (1), ya que se obtiene más del 60 % de recuperación de este elemento, debido al proceso de intercambio iónico ocurrido y a la selectividad de esta zeolita por los iones K^+. Estas reducciones pueden contribuir también a una mayor actividad de los microorganismos anaerobios y, por consiguiente, un mejor rendimiento de biogasificación, ya que altas concentraciones pueden ser responsables de un detrimento de la actividad microbiana, debido a su influjo pasivo y neutralización del potencial de membrana (11,14).

Por otro lado, las concentraciones de Na^+ en el efluente, incrementaron su valor de 5 a 6 veces, con respecto a la concentración inicial del afluente (0.36 g/L). Este comportamiento está en concordancia con lo reportado por Lin *et al.* (11), que lo relacionaron con la zeolita utilizada, clasificada como sódica. El proceso de intercambio iónico entre el potasio y el sodio, favoreció el incremento de la concentración de este último en el efluente.

La zeolita utilizada en el presente estudio está clasificada como tipo cálcica, debido a su composición catiónica (tabla 1). Sin embargo, para neutralizar el pH, antes de su alimentación al RAH, se empleó $NaHCO_3$, que unido al propio proceso de intercambio iónico, evidencia un incremento en las concentraciones de Na+ en el efluente. Este aspecto se debe controlar con vistas al posible empleo del efluente biodigerido en el fertirriego de suelos cañeros, sin riesgos de salinización por Na^+.

Los resultados del NTK que se utilizaron como un indicativo de la evolución de todas las especies de nitrógeno, fueron similares a los de Fernández *et al.* (8). Para la COV de 10.8 kgDQO/m^3d, se evidenció una disminución en la concentración hasta valores de 0.145 g/L, lo que representa un 77 % de reducción. Lo anterior, revela que, como nutriente esencial, se utilizó por parte de los microorganismos para la síntesis y crecimiento de nueva biomasa, requisito primordial en reactores que utilizan cama de lodo suspendida (1). La presencia de la zeolita natural como material soporte, por su capacidad de intercambio iónico y afinidad por el NH_4^+ (1, 9 y 10), pudo contribuir a la reducción de algunas formas de nitrógeno presentes en el efluente biodigerido.

Los resultados del presente trabajo demuestran que es posible lograr mayor estabilidad del proceso anaerobio y una atenuación de los posibles efectos inhibitorios, cuando se utiliza un RAH empacado con zeolita natural, para el tratamiento de vinaza cruda. La retención de altas concentraciones de nutrientes, como el potasio y amonio, permiten obtener un producto de valor agregado.

CONCLUSIONES

La operación de un reactor anaerobio híbrido (RAH), para el tratamiento de vinaza cruda cubana, puede lograrse operando a una COV estable de 10.8 kg/m^3d; con valores de rendimiento de metano máximos de 0.244 m^3/kg DQOe y ηDQO, cercanas al 90 %. La zeolita actuó en la inmovilización de microorganismos, y como material filtrante, así como intercambiador iónico en la recuperación de potasio y amonio.

REFERENCIAS BIBLIGRÁFICAS

1. Cabrera D. A. 2017. Propuesta integral para el tratamiento de vinaza con recuperación de productos de valor agregado. Tesis presentada en opción al grado científico de Doctor en Ciencias Técnicas. Universidad Tecnológica de La Habana, Cujae, Cuba.
2. Lorenzo, Y., Valdés, A., Domenech, F., Rojas, L., Eng, F. 2014.Cálculos técnicos en el diseño de una planta de biogás. Caso de estudio “Tratamiento de vinazas de destilerías en reactores UASB”, ICIDCA. sobre los derivados de la caña de azúcar, 48, (2), 29-34.
3. Moraes, B.S, Petersen, S.O., Zaiat, M., Sommer, S.G., Triolo, J M. 2017. Reduction in greenhouse gas emissions from vinasse through anaerobic Digestion. Applied Energy, 189, 21-30.
4. Selvamurugan,M.,Doraisamy, P.,Maheswari, M., & Nandakumar, N. B. 2012.Comparative study on startup performance of UAHR and UASB reactors in anaerobic treatment of distillery spentwash. International Journal of Environmental Research, 6(1), 235-244,

5. Cabrera-Díaz, A., Pereda-Reyes, I., Oliva-Merencio, D., Lebrero, R., Zaiat, M. 2017.Anaerobic digestion of sugarcane vinasse through a methanogenic UASB reactor followed by a packed-bed reactor. Applied Biochemistry and Biotechnology, 183(4),1127-1145.
6. Pérez-Pérez, T., Pereda-Reyes, I., Pozzi, E., Oliva-Merencio, D., Zaiat, M. 2018.Performance and stability of an expanded granular sludge bed reactor modified with zeolite addition subjected to step increases of organic loading rate (OLR) and to organic shock load (OSL). Water Science and Technology, 77 (1-2), 39-50.
7. Fernández, N., Fernández-Polanco, F., Montalvo, S., Toledano, D. 2001.Use of activated carbon and natural zeolite as support materials in an anaerobic fluidized bed reactor, for vinasse treatment. Water Science and Technology, 44, 1–6.
8. Fernández, N., Montalvo, S., Fernández-Polanco, F., Guerrero, L., Cortés, I., Borja, R., & Travieso, L. 2007.Real evidence about zeolite as microorganisms immobilizer in anaerobic fluidized bed reactors. Process Biochemistry, 42(4), 721-72.
9. Montalvo, S., Guerrero, L., Borja, R., Sánchez, E., Milán, Z., Cortés, I., & de la Rubia, M. A. 2012. Application of natural zeolites in anaerobic digestion processes: a review. Applied Clay Science, 58,125-133.
10. Wang Q. H., Yang Y. N., Yu C., Huang H., Kim M., Feng C. P., Zhang Z. Y. 2011.Study on a fixed zeolite bioreactor for anaerobic digestion of ammonium-rich swine wastes. Bioresource Technology, 102(14), 7064-7068.
11. Lin L., Wan Ch., Liu X., Lei Z., Lee D. J., Zhang Y., Tay J. H., Zhang Z. 2013.Anaerobic digestion of swine manure under natural zeolite addition: VFA evolution, cation variation, and related microbial diversity. Applied Microbiology and Biotechnology, 97, 10575-10583.
12. Barrera, E.L., Spanjers, H., Romero, O., Rosa, E., Dewulf, J. 2014.Characterization of the sulfate reduction process in the anaerobic digestion of a very high strength sulfate rich vinasse. Chemical Engineering Journal, 248, 383-393.
13. APHA, AWWA, y WEF. 2005.Standards methods for the examination of water and wastewater (21st ed.): American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environmental Federation. Washington, DC, USA.
14. Chen, Y., Cheng, J. J., Creamer, K. S. 2008. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. Bioresource Technology. 99, 4044-4064.
15. Sunil, K. G., Gupta, S. K., Singh, G. 2007.Biodegradation of distillery spent wash in anaerobic hybrid reactor. Water Research, 41, 721-730.