

**UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO**

**Estudio Cinético de la Digestión Anaerobia de Mezclas de Desechos de  
Fruta**

**Karla María Cabrera Orellana**

Tesis de grado presentada como requisito para la  
obtención del título de Ingeniero Químico

Quito

Diciembre de 2010

**Universidad San Francisco de Quito**  
**Colegio de Ciencias e Ingeniería, El Politécnico**

**HOJA DE APROBACIÓN DE TESIS**

**Estudio Cinético de la Digestión Anaerobia de Mezclas de Desechos de  
Fruta**

**Karla María Cabrera Orellana**

Daniela Almeida Streitwieser, Dr.-Ing.  
Directora de Tesis

---

Ing. César Octavio León Orellana  
Miembro del Comité de Tesis

---

Ing. Marcelo Albuja, M.Sc.  
Miembro del Comité de Tesis

---

Fernando Romo M.Sc.  
Decano de El Politécnico

---

Quito, diciembre de 2010

© Derechos de Autor

Karla María Cabrera Orellana

2010

## Agradecimientos

A Daniela Almeida, Dr.-Ing., Directora de Tesis y del LaDEA, por liderar este proyecto y quien con sus amplios conocimientos y su acertada dirección hizo posible la culminación de este proyecto.

A los profesores del Departamento de Química e Ingeniería Química, por los conocimientos que me han impartido.

A Carlos Fabara, M.Sc., Director del Departamento de Química e Ingeniería Química, por su apoyo durante la carrera.

A la Planta Procesadora de Frutas “La Jugosa” por suministrar la materia prima empleada para la realización de este proyecto.

A los miembros del Comité de Tesis; Ing. Marcelo Albuja e Ing. César León; por las revisiones hechas a esta tesis.

A Manuel Chuquimarca por su ayuda con la trituración de la materia prima en el área de Alimentos de la USFQ.

Y de manera especial a mi madre, Ana Lucía Cabrera, por encauzar mis pasos desde el comienzo y por brindarme su apoyo a lo largo de toda mi vida estudiantil.

## Resumen

Para poder diseñar, construir y operar óptimamente plantas de biogás es necesario realizar un estudio cinético del proceso de digestión anaerobia. Por lo que este proyecto de tesis comprende el estudio de la velocidad de degradación de la mezcla de desechos de fruta con respecto a una serie de parámetros como son la concentración de materia orgánica, expresada como demanda química de oxígeno, la temperatura, el tiempo de residencia y el pH. La velocidad de degradación está expresada como la producción de biogás bajo las diferentes condiciones. De la digestión anaerobia de desechos de fruta y estiércol de vaca se obtiene un residuo rico en nitrógeno que es utilizado como fertilizante para una mejor producción de los cultivos y el biogás que es un gas rico en metano. Es así, que la digestión anaerobia se presenta como una fuente alterna de energía que puede representar una solución parcial al problema de carencia de combustibles.

El reactor que se utiliza en este estudio es un biorreactor de laboratorio que posee un sistema de control automático para los principales parámetros: temperatura, pH y velocidad de agitación. Los desechos de fruta utilizados para esta investigación son de mora y guanábana en iguales proporciones. La relación fruta: estiércol es de 80:20. En los experimentos realizados se aumenta paulatinamente la carga orgánica de  $0,5 - 8 \text{ kg}_{\text{DQO}}/\text{m}^3\text{d}$  y se disminuye el tiempo de residencia de 25 - 5 días. De los estudios realizados se obtiene que el orden de reacción de la digestión anaerobia de desechos de fruta es de  $n = 3$  y la constante cinética es de  $k = 8,83E - 5 \left[ \left( \frac{\text{kg}_{\text{DQO,degradado}}}{\text{m}^3_{\text{reactor}}} \right)^{1-n} \frac{1}{\text{d}} \right]$ . La dependencia de la velocidad de producción de biogás con la temperatura es que a mayor temperatura aumenta la producción de biogás y se encontró que la energía de activación para la digestión anaerobia de desechos de fruta es de 91,5 kJ/mol.

## Abstract

To design, build and operate biogas plants in optimal conditions it is required to start a kinetic study of the anaerobic digestion. This thesis project involves an in depth study of the degradation rate of fruit waste with respect to a series of parameters such as the concentration of organic material expressed as the chemical oxygen demand, temperature, residence time and pH. The degradation rate is expressed as the production of biogas under different scenarios. A nitrogen-rich fertilizer can be obtained from the anaerobic digestion of fruit waste and cow manure, which is used as an organic fertilizer to deliver a better crop production. Biogas, a methane-rich gas is also produced in this process. Therefore the anaerobic digestion can be used as an alternate energy source and represent a partial solution to the lack of fuel.

The reactor used in this study is a laboratory bioreactor that has an automatic system control of all main parameters: temperature, pH and agitation rate. The fruit waste used in this research are blackberry and soursop waste in equal amounts. The relationship between fruit and manure is 80:20 respectively. In the experiments, the organic charge is augmented gradually from 0.5 to 8kg<sub>DQO</sub>/m<sup>3</sup>d and the residence time is decreased from 25 to 5 days. From the studies results we obtain that the reaction order of anaerobic digestion from fruit waste is  $n = 3$  and the kinetic constant is  $k = 8,83E - 5 \left[ \left( \frac{kg_{DQO,degradado}}{m_{reactor}^3} \right)^{1-n} \frac{1}{d} \right]$ . The dependency of biogas production rate with the temperature is that the production rate will increase when the temperature increases. The activation energy to achieve anaerobic digestion from fruit waste is 91,5 kJ/mol.

## Tabla de contenido

Resumen.....	v
Abstract.....	vi
Tabla de Contenido.....	vii
Índice de Figuras.....	x
Índice de Tablas.....	xii
Nomenclatura.....	xiii
1. Introducción .....	1
1.1 Antecedentes .....	1
1.2 Justificación del Proyecto.....	3
1.3 Objetivos .....	3
1.3.1 Objetivo General .....	3
1.3.2 Objetivos Específicos .....	4
2. Fundamento Teórico .....	5
2.1. Utilidad de los Desechos como Materia Prima .....	5
2.2. Digestión Anaerobia.....	6
2.2.1. Características de la Digestión Anaerobia.....	6
2.2.2 Proceso de la Digestión Anaerobia .....	8
2.3 Digestor Anaerobio .....	11
2.4 Biogás.....	12
2.4.1 Composición y Características del Biogás .....	13
2.4.2 Utilidad del Biogás.....	14
2.5 Valor del Efluente del Biodigestor como Fertilizante .....	15
2.6. Parámetros de Operación .....	17
2.6.1. Temperatura .....	17
2.6.2. pH.....	18
2.6.3. Composición de la Alimentación .....	19
2.6.4. Tiempo de Residencia .....	21
2.6.5. Agitación.....	21

2.7.	Caracterización del Proceso .....	22
2.7.1.	Sólidos Totales.....	22
2.7.2.	Sólidos Totales Orgánicos.....	22
2.7.3.	Demanda Química de Oxígeno.....	23
2.8.	Cinética de las Reacciones .....	23
2.8.1.	Tipos de Reacciones.....	23
2.8.2.	Velocidad de Reacción.....	25
2.9.	Tipos de Cinética.....	28
2.9.1.	Cinética de Orden Cero .....	28
2.9.2.	Ley de Potencia .....	29
2.9.3.	Cinética de Michaelis – Menten.....	32
2.9.4.	Cinética de Monod .....	35
2.10.	Métodos para el Análisis de Datos de Velocidad.....	40
2.10.1.	Método Integral.....	41
2.10.2.	Método Diferencial.....	41
2.10.3.	Método de las Vidas Medias .....	42
2.10.4.	Efecto de la Temperatura .....	45
3.	Método Experimental.....	48
3.1.	Operación del Reactor.....	48
3.1.1.	Descripción del Biorreactor de Laboratorio.....	48
3.1.2.	Preparación de la Mezcla Inicial .....	49
3.1.3.	Llenado y Puesta en Marcha del Reactor .....	51
3.1.4.	Preparación y Proceso de Alimentación.....	54
3.2.	Experimentos Realizados .....	55
3.2.1.	Variación del Tiempo de Residencia.....	56
3.2.2.	Variación de la Concentración de la alimentación (DQO).....	56
3.2.3.	Variación de la Temperatura .....	58
3.3.	Métodos de Caracterización .....	59
3.3.1.	Determinación de DQO.....	60

3.3.2	Determinación de Nitrógeno Total.....	63
3.3.3	Análisis del Gas Producido .....	64
3.3.4	Sólidos Totales .....	66
3.3.5	Sólidos totales volátiles .....	67
3.3.6	Sólidos Suspendidos y Disueltos.....	67
4.	Resultados y Discusión .....	68
4.1.	Diseño de los Experimentos .....	68
4.2.	Operación del Reactor.....	72
4.3.	Resultados de la Caracterización del Proceso de Digestión Anaerobia .....	76
4.3.1.	Caracterización de la Materia Prima.....	76
4.3.2.	Caracterización de la Mezcla Reactiva .....	78
4.3.3.	Caracterización del Fertilizante Orgánico (Biol).....	80
4.3.3.1.	Concentración de Nitrógeno Total en el Reactor .....	80
4.3.3.2.	Sólidos Totales y Sólidos Totales Orgánicos en el Biol.....	80
4.3.3.3.	Sólidos Suspendidos Y Disueltos en el Biol .....	82
4.3.4.	Caracterización del Biogás.....	84
4.4.	Evaluación de Resultados.....	85
4.5	Cinética Obtenida .....	91
4.5.1.	Ajuste a la Ley de Potencia .....	92
4.5.2.	Ajuste a una Cinética Hiperbólica.....	95
4.5.3.	Ajuste a la Cinética de Monod .....	97
4.5.4.	Dependencia de la Temperatura.....	98
4.5.5.	Comparación y Definición de la Ley de Velocidad .....	100
5.	Conclusión.....	103
6.	Recomendación .....	106
7.	Bibliografía .....	107
8.	Anexos.....	113

## Índice de Figuras

Figura 2.1: Etapas de la Digestión Anaerobia.....	11
Figura 2.2: Proceso de una Reacción.....	26
Figura 2.3: Cinética para una Reacción de Orden Cero .....	29
Figura 2.4: Forma linealizada de la cinética para a) reacción de primer orden,.....	31
Figura 2.5: Ecuación de Michaelis – Menten .....	34
Figura 2.6: Representación de Lineweaver – Burk .....	35
Figura 2.7: Cinética de Monod .....	36
Figura 2.8: Representación de Lineweaver .....	38
Figura 2.9: Evaluación de las constantes de Monod .....	39
Figura 2.10: Método diferencial para determinar el orden de reacción.....	43
Figura 2.11: Método de las vidas medias .....	44
Figura 2.12: Ecuación de Arrhenius para encontrar la energía de activación y el factor pre-exponencial .....	47
Figura 3.1: Reactor automático (Cole Parmer).....	49
Figura 3.2: Cutter para triturar los desechos vegetales.....	51
Figura 3.3: Jeringa sin Catéter .....	52
Figura 3.4: Reactor y Colorímetro HACH .....	61
Figura 3.5: Viales y sobres para determinación de nitrógeno total .....	64
Figura 3.6: Jeringa de gas .....	65
Figura 4.1: Aumento de la Carga Orgánica y Disminución Tiempo de residencia.....	69
Figura 4.2: Tiempo de residencia - Carga Orgánica Diaria.....	70
Figura 4.3: Variación del pH y Consumo de NaOH.....	73
Figura 4.4: Variación de la temperatura y la velocidad de agitación .....	74
Figura 4.5: Producción de Biogás.....	76
Figura 4.6: Concentración de DQO al inicio y final de cada experimento .....	78
Figura 4.7: Concentración de DQO del concentrado de la alimentación y Concentración de DQO de la mezcla reactiva.....	79
Figura 4.8: Concentración de DQO alimentado diariamente .....	80
Figura 4.9: Sólidos Totales del Fertilizante Orgánico .....	81

Figura 4.10: Sólidos Totales Orgánicos del Fertilizante Orgánico .....	82
Figura 4.11: Sólidos totales disueltos y suspendidos del fertilizante orgánico .....	83
Figura 4.12: Sólidos totales orgánicos disueltos y suspendidos .....	83
Figura 4.13: Análisis de quemado .....	84
Figura 4.14: Producción de gas – Carga Orgánica .....	86
Figura 4.15: Producción de biogás - Concentración de la alimentación .....	87
Figura 4.16: Producción de biogás – Concentración DQO en el Reactor .....	88
Figura 4.17: Producción específica de biogás a distintas cargas de alimentación. ....	90
Figura 4.18: Remoción específica de DQO a distintas cargas de alimentación. ....	90
Figura 4.19: Ajuste a la ley de potencia a 30°C .....	93
Figura 4.20: Ajuste a la ley de potencia a 35°C .....	94
Figura 4.21: Ajuste a la ley de potencia a 40°C .....	94
Figura 4.22: Ajuste a una cinética hiperbólica .....	96
Figura 4.23: Ajuste a la cinética de Monod.....	97
Figura 4.24: Ecuación de Arrhenius para encontrar la Energía de Activación .....	99
Figura 4.25: Comparación $R_A$ teórico con el $R_A$ experimental.....	101
Figura 4.26: Producción de biogás experimental y teorica tolerancia de $\pm 30\%$ .....	102

## Índice de Tablas

Tabla 2.1: composición del Biogás .....	13
Tabla 2.2: Composición del Efluente .....	15
Tabla 3.1: Composición Mezcla Inicial.....	50
Tabla 3.2: Composición Concentrado .....	55
Tabla 3.3: Experimentos de variación de tiempo de residencia y carga orgánica.....	58
Tabla 3.4: Experimentos de variación de temperatura .....	59
Tabla 4.1: Experimentos realizados.....	71
Tabla 4.2: Caracterización de la materia Prima.....	77
Tabla 4.3: Composición del biogás producido en el biorreactor de laboratorio.....	85
Tabla 4.4: Concentración de DQO al inicio de y final de cada carga orgánica alimentada .....	89
Tabla 4.5: Constante Cinética a diferentes temperaturas .....	95
Tabla 4.6: Valor de las constantes cinéticas .....	96
Tabla 4.7: Constantes de la ecuación de Arrhenius.....	99

### Nomenclatura

$C.O.$	Carga orgánica diaria	$\left[\frac{kg_{DQO}}{m^3 d}\right]$
$\dot{V}_{feed}$	Caudal diario de alimentación	$\left[\frac{m^3}{d}\right]$
$\dot{V}_{agua}$	Caudal diario de agua	$\left[\frac{m^3}{d}\right]$
$\dot{V}_{M.O.}$	Caudal diario de materia orgánica	$\left[\frac{m^3}{d}\right]$
$C_{ES}$	Concentración del complejo enzima - sustrato	$\left[\frac{mol}{m^3}\right]$
$C_{DQO,M.O.}$	Concentración del concentrado de alimentación	$\left[\frac{kg_{DQO}}{m^3}\right]$
$C_A$	Concentración de DQO de la mezcla reactiva	$\left[\frac{kg_{DQO}}{m^3}\right]$
$C_E$	Concentración de la enzima	$\left[\frac{mol}{m^3}\right]$
$C_{Feed}$	Concentración de la mezcla de alimentación	$\left[\frac{kg_{DQO}}{m^3}\right]$
$C_C$	Concentración de nuevas bacterias	$\left[\frac{mg}{l}\right]$
$C_P$	Concentración de producto	$\left[\frac{mol}{m^3}\right]$
$C_{TS}$	Concentración de sólidos totales	$\left[\frac{mg}{ml}\right]$
$C_S$	Concentración del sustrato	$\left[\frac{mol}{m^3}\right]$
$k_C$	Constante del crecimiento celular	$\left[\frac{kg_{DQO}}{m^3}\right]$
$k_A$	Constante cinética para la digestión anaerobia	$\left[\left(\frac{kg_{DQO,degradado}}{m^3_{reactor}}\right)^{1-n} \frac{1}{d}\right]$
$R$	Constante de los gases ideales	$\left[8,314 \frac{J}{K.mol}\right]$
$K_m$	Constante de Michaelis – Menten	$\left[\frac{kg_{DQO}}{m^3}\right]$
$K_S$	Constante de Monod	$\left[\frac{kg_{DQO}}{m^3}\right]$

$D_R$	Degradación en el reactor	$\left[ \frac{kg \ DQOD}{m^3} \right]$
$E_a$	Energía de activación	$\left[ \frac{J}{mol} \right]$
$k_0$	Factor de frecuencia	$\left[ \left( \frac{kg_{DQO,degradado}}{m^3_{reactor}} \right)^{1-n} \frac{1}{d} \right]$
$\dot{m}_{DQO,i}$	Flujo másico de alimentación de DQO	$\left[ \frac{kg_{DQO}}{d} \right]$
$\dot{m}_{TS, \text{ fruta}}$	Flujo másico de TS en el desecho de fruta	$\left[ \frac{kg_{TS}}{d} \right]$
$\dot{m}_{TS, \text{ estiércol}}$	Flujo másico de TS en el estiércol	[ kg TS / día ]
$m_0$	Masa del crisol	[ ml ]
$m_1$	Masa de la muestra + masa del crisol	[ ml ]
$m_2$	Masa de la muestra seca + masa del crisol	[ ml ]
$m_3$	Masa de la muestra calcinada + masa del crisol	[ ml ]
$n$	Orden de reacción	[ - ]
$TS$	Sólidos totales	$\left[ \frac{mg}{l} \right]$
$oTS$	Sólidos totales orgánicos	$\left[ \frac{mg}{l} \right]$
$\mu$	Tasa de crecimiento celular	$\left[ \frac{1}{d} \right]$
$T$	Temperatura absoluta	[ K ]
$\tau$	Tiempo de residencia	[ d ]
$R_{ES}$	Velocidad de descomposición del complejo ES	$\left[ \frac{mol}{m^3 d} \right]$
$R_S$	Velocidad de consumo de sustrato	$\left[ \frac{mol}{m^3 d} \right]$
$R_A$	Velocidad de producción de biogás	$\left[ \frac{kg_{DQO,degradado}}{m^3_{reactor} d} \right]$
$V_0$	Volumen original de la muestra	[ ml ]
$V_R$	Volumen del líquido en el reactor	[ m <sup>3</sup> ]

## **1. Introducción**

### **1.1 Antecedentes**

El proceso de digestión anaerobia para la utilización de biomasa como fuente de energía renovable se ha aplicado desde hacia varias décadas. Pero debido a que en épocas anteriores los problemas energéticos y ambientales no eran tan dramáticos como se presentan en la actualidad, su aplicación no había generado tanto interés. Sin embargo, frente al previsible agotamiento de las fuentes de energía fósil y al calentamiento global, es necesario buscar fuentes de energía alternas y renovables que aparte disminuyan la contaminación; por lo que se ha retomado el interés en la digestión anaerobia [1].

El proceso de digestión anaerobia se lleva a cabo en un biodigestor, que es un recipiente herméticamente cerrado el cual puede ser construido de diversas formas y materiales. En general, un biodigestor posee un ducto de entrada a través del cual se suministra la materia orgánica, un ducto de salida en el cual el material ya digerido por acción bacteriana abandona el biodigestor y un ducto en la parte superior por donde sale el biogás producido diariamente para ser almacenado [2].

Paralelamente, la contaminación debido al aumento de los residuos sólidos urbanos, rurales e industriales, se convierte cada día en un problema más grave. Estos aumentan constantemente y las soluciones tomadas hasta el momento no son viables. Los daños ambientales debido a los vertederos y a la incineración de desechos sólidos son graves, ya que contaminan el aire, las aguas subterráneas y superficiales, y el suelo. El humo proveniente de la quema abierta así como los gases generados por la descomposición de desechos en un

botadero abierto dañan la calidad del aire, debido a la emisión de distintos gases contaminantes como son el monóxido de carbono, los óxidos de nitrógeno, el dióxido de azufre y los gases de invernadero (metano y dióxido de carbono). Dichos gases se acumulan en la atmósfera deteriorando el aire que respiramos, lo que ocasiona consecuencias negativas sobre la salud del ser humano a la vez que afecta a todo ser vivo y daña los ecosistemas. De igual forma la lixiviación proveniente de los vertederos contamina los suelos y las aguas superficiales y subterráneas, debido a la filtración de los líquidos contaminantes provenientes de la degradación de la materia orgánica. Por lo tanto, la reutilización de los desechos sólidos para producir una fuente de energía alterna y a la vez un abono que permita devolver al suelo la materia orgánica y los nutrientes que se extraen de él, se presenta como una solución favorable para este problema [3].

Con estos antecedentes se decidió estudiar en este proyecto la digestión anaerobia de desechos orgánicos agro - industriales. Los sustratos utilizados son estiércol proveniente de ganado vacuno y desechos de una planta procesadora de fruta. Cuando se arranca se necesita de las bacterias del estiércol, pero cuando ya se está operando las bacterias están en el reactor y son las encargadas de llevar a cabo la degradación de la materia orgánica. Por lo que el éxito del proceso de digestión anaerobia depende de cómo se aproveche este ecosistema bacteriano. En este proceso intervienen una serie de parámetros que deben ser controlados para tener un sistema estable con una alta producción de biogas y, por lo tanto, de energía. Dichos parámetros son: tipos de sustratos, pH, temperatura, agitación, tiempo de residencia y carga orgánica diaria [1,2]. Los análisis que se deben realizar a la alimentación y a la mezcla reactiva para controlar y caracterizar el proceso son: demanda química de oxígeno, sólidos totales y sólidos orgánicos.

Los productos que resultan de la digestión anaerobia son el biogás que es un gas producido por las bacterias durante el proceso de biodegradación de material orgánico en condiciones anaeróbicas y un líquido conocido como biol que se utiliza como fertilizante orgánico [2].

## **1.2 Justificación del Proyecto**

En la actualidad es necesario buscar energías alternativas para no depender totalmente del petróleo, un recurso no renovable que en un futuro cercano se va a agotar. Por lo que la producción de biogás a partir de la digestión anaeróbica de estiércol vacuno y residuos de fruta resulta ser una buena opción. El biogás se compone de metano y dióxido de carbono y puede ser utilizado energéticamente como un sustituto del gas natural. Pero para poder diseñar, construir y operar óptimamente plantas de biogás es necesario realizar un estudio cinético del proceso de digestión anaeróbica. Como la digestión anaeróbica involucra la actividad de algunas comunidades bacterianas para producir biogás, se debe estudiar la dependencia de la producción de biogás con varios parámetros operacionales, especialmente con el tiempo de residencia, la carga orgánica diaria, la temperatura y el pH.

## **1.3 Objetivos**

### **1.3.1 Objetivo General**

El objetivo general de este trabajo es obtener una expresión cinética global con sus parámetros cinéticos para la digestión anaeróbica de mezclas de desechos de fruta con estiércol animal, que sea útil al momento de diseñar el proceso de biodigestión a escala agrícola o industrial.

**1.3.2 Objetivos Específicos**

- Variar las condiciones de operación de la digestión anaeróbica con la meta de maximizar la producción de biogás.
- Variar sistemáticamente la carga orgánica diaria y el tiempo de residencia para obtener la expresión cinética de la producción de biogás.
- Obtener la dependencia de la velocidad de producción de biogás con la temperatura.

## **2. Fundamento Teórico**

### **2.1. Utilidad de los Desechos como Materia Prima**

Debido al proceso de industrialización en el mundo entero, al empeño de las naciones por mejorar la calidad de vida y al gran crecimiento de la población, se van acumulando día tras día desechos industriales y urbanos como consecuencia de todo este desarrollo. Por lo tanto, resulta necesario encontrar una salida para evitar la contaminación ambiental generada por los desechos sólidos, líquidos y gaseosos. En la mayoría de los casos estos últimos son gases tóxicos que contaminan el ambiente y, por lo tanto, es preciso tratarlos antes de expulsarlos al ambiente. En el caso de los desechos líquidos y sólidos es posible tratarlos y a la vez aprovecharlos energéticamente por métodos biológicos que hoy en día están tomando fuerza [4].

Una solución viable a este problema es el aprovechamiento total o parcial de los efluentes industriales para recuperar o producir a partir de los residuos, productos de valor agregado que ofrezcan alguna rentabilidad interesante. Como es el caso de la digestión anaerobia para el tratamiento de desechos agroindustriales y agropecuarios obteniendo de dicho tratamiento productos que tienen un valor agregado en el mercado como es el biol o fertilizante orgánico, y una fuente de energía renovable como es el biogás que podría a la vez solucionar problemas futuros de escasez energética y disminuir simultáneamente la contaminación ambiental. Ya que sin tratamiento contaminan el agua, el aire y el suelo, debido a que el material orgánico constituye el principal componente contaminante al degradarse en botaderos abiertos [5].

Los desechos agroindustriales son de naturaleza orgánica, lo cual facilita su reciclaje transformándolos en una fuente de energía alterna. En el caso, de las procesadoras de jugo de fruta los residuos provienen principalmente de las etapas de limpieza, lavado, corte, deshuesado y pelado de las frutas. Los residuos son restos de fruta como cascarás, semillas, pulpa, entre otros. Estos residuos orgánicos pueden ser reutilizados como sustrato junto con el estiércol vacuno en la digestión anaeróbica para la obtención de biogás y fertilizante orgánico. [6].

## **2.2. Digestión Anaerobia**

La digestión anaerobia consiste en la degradación de la materia orgánica por la acción de microorganismos anaerobios, que por medio de reacciones bioquímicas da lugar a una mezcla de gases, principalmente metano y dióxido de carbono, conocida como biogás, y a una suspensión acuosa que sirve como fertilizante por el alto contenido de nutrientes. La digestión anaerobia se presenta como un proceso complejo por la cantidad de microorganismos involucrados en ella, por lo que requiere cierto control para asegurar su correcto funcionamiento [7].

### **2.2.1. Características de la Digestión Anaerobia**

En la naturaleza se presenta la digestión anaerobia como un proceso propio de los animales en su tracto digestivo y de igual forma este proceso ocurre debajo de aguas estancadas o pantanos. Sin embargo, cuando se emplea la digestión anaerobia como un medio para tratar los desechos y aprovechar los productos resultantes; el proceso se puede llevar a cabo en recipientes cerrados herméticamente, llamados digestores, ya que al haber en su interior un ambiente oscuro y sin aire se favorece el medio óptimo para el cultivo intensivo de

bacterias anaerobias. La digestión anaerobia se encarga de degradar los compuestos orgánicos por medio de la intervención de un complejo número de microorganismos de distinto tipo que actúan conjunta y combinadamente para llevar a cabo el proceso [8].

Para la digestión anaerobia se utiliza como materia prima preferentemente biomasa residual con alto contenido en humedad, especialmente los residuos ganaderos y los residuos agroindustriales como son restos de vegetales y frutas, entre otros [9]. Los sistemas anaerobios se han aplicado principalmente en el manejo de residuos orgánicos rurales, tales como desechos animales y agrícolas. Actualmente, también se utiliza esta técnica en el tratamiento de aguas residuales, tanto industriales como domésticas, en el tratamiento de basura y líquidos cloacales con el objetivo de estabilizar los efluentes para la higiene y protección ambiental y a la vez producir energía [10].

Esta es una de las características del proceso de digestión anaerobia: tiene bajos requerimientos energéticos y paradójicamente produce, por medio de los desechos orgánicos, una fuente de energía alterna conocida como biogás.

La digestión anaerobia tiene como característica liberar productos finales estables. Es así que según Van Handel y Lettinga [11] la materia orgánica se convierte en metano y dióxido de carbono a través de la transformación de biomoléculas complejas en moléculas sencillas por la acción bacteriana. Y durante el proceso se estabiliza la materia orgánica que mantiene los nutrientes para ser utilizado como fertilizante y mejorar la calidad del suelo. [12,13].

### 2.2.2 Proceso de la Digestión Anaerobia

Como ya se dijo anteriormente, el proceso de digestión anaerobia está conformado por una serie de reacciones bioquímicas donde participan una gran variedad de microorganismos. Estos microorganismos cumplen la función de oxidar a una parte del carbono formando anhídrido carbónico mientras la otra parte la reducen para formar metano [12]. El método básico de la digestión anaerobia en un biodigestor consiste en alimentar al digestor con materiales orgánicos con un alto contenido de humedad, y dejarlo reaccionar durante un periodo de tiempo, a lo largo del cual, en condiciones herméticas y químicamente favorables, el proceso bioquímico se lleva a cabo. A través de la acción bacteriana se descompone la materia orgánica hasta producir grandes burbujas que fuerzan su salida a la superficie donde se acumula el gas [14].

En la digestión anaeróbica no todas las bacterias que intervienen en el proceso son bacterias que producen metano. En la parte inicial del proceso participan bacterias que tienen la función de degradar los compuestos orgánicos y convertirlos de esta manera en compuestos más sencillos que puedan ser asimilados por las bacterias productoras de metano. Por tanto, el exceso o la falta de cualquier grupo de bacterias así como su desempeño dentro del proceso pueden destruir el equilibrio y llevar al colapso el proceso de digestión. Citado por Taylhardat [15] y Guevara [16] las bacterias que intervienen en el proceso de digestión anaeróbica desde el inicio de la degradación hasta la producción de biogás son las siguientes:

- Bacterias hidrolíticas: se encargan de transformar a moléculas más sencillas sacáridos, proteínas, lípidos y demás componentes menores de la biomasa [16].

- Bacterias Acetogénicas: productoras de hidrógeno, convierten a compuestos más simples ciertos ácidos grasos y productos finales neutros [16].
- Bacterias Homoacetogénicas: este grupo de bacterias son las responsables del catabolismo de compuestos monocarbonados e hidrolizan también compuestos multicarbonados hacia la producción de ácido acético [16].
- Bacterias Metanogénicas: son el último grupo de bacterias que intervienen en el proceso de la digestión anaerobia, estas desempeñan la función de transformar el acetato para producir metano. Estas bacterias son sumamente sensibles al oxígeno y solo pueden trabajar con compuestos sencillos. De igual forma el crecimiento y la reproducción de estas bacterias es muy lento. Estas bacterias son sensibles a los cambios de temperatura y al cambio del pH, por lo que se debe tener mucho cuidado en mantener constantes estos parámetros [16].

El proceso de digestión anaerobia en el cual intervienen las bacterias mencionadas, se desarrolla en tres etapas durante las cuales la biomasa se logra descomponer en compuestos más sencillos hasta llegar a los productos finales que son el biogás y el bioabono. Las tres etapas son hidrólisis y fermentación; acetogénesis y deshidrogenación; y metanogénesis. Estas etapas se detallarán brevemente en las siguientes líneas.

- *Hidrólisis y fermentación:*

El grupo de bacterias fermentativas de esta primera etapa, como levaduras, protozoos y mohos, toman la materia orgánica que inicialmente esta constituida por largas cadenas de estructuras carbonadas y se encargan de ir rompiendo los enlaces para transformarlas en

cadenas más cortas y simples, es decir, en ácidos orgánicos liberando hidrógeno y dióxido de carbono [17].

- *Acetogénesis y deshidrogenación:*

En esta etapa se produce la degradación de los ácidos orgánicos llevándolos a acetato, proceso en el que se libera hidrógeno y dióxido de carbono. Durante esta etapa el pH puede descender a valores menores a 6. Esta acción es llevada a cabo simultáneamente por bacterias anaerobias conocidas como acetogénicas y homoacetogénicas, estas últimas son un caso especial de bacterias acetogénicas que a diferencia de las anteriores en lugar de liberar hidrógeno lo consumen como sustrato, produciendo acetato como único producto [18 ,19].

- *Metanogénesis:*

Esta última etapa es llevada a cabo por las bacterias metanogénicas que son estrictamente anaeróbicas, y son muy sensibles a los cambios de temperatura, por lo que en esta etapa se debe tener especial cuidado en mantener constante la temperatura. Durante esta etapa el pH se estabiliza en un rango de 6,5 a 7,5. Utilizando los compuestos formados en las etapas anteriores estas bacterias logran producir metano. En esta fase final se utiliza como sustrato acetato, hidrógeno y dióxido de carbono para producir metano [20].

A continuación en la figura 2.1 se muestra las tres etapas de la digestión anaerobia.

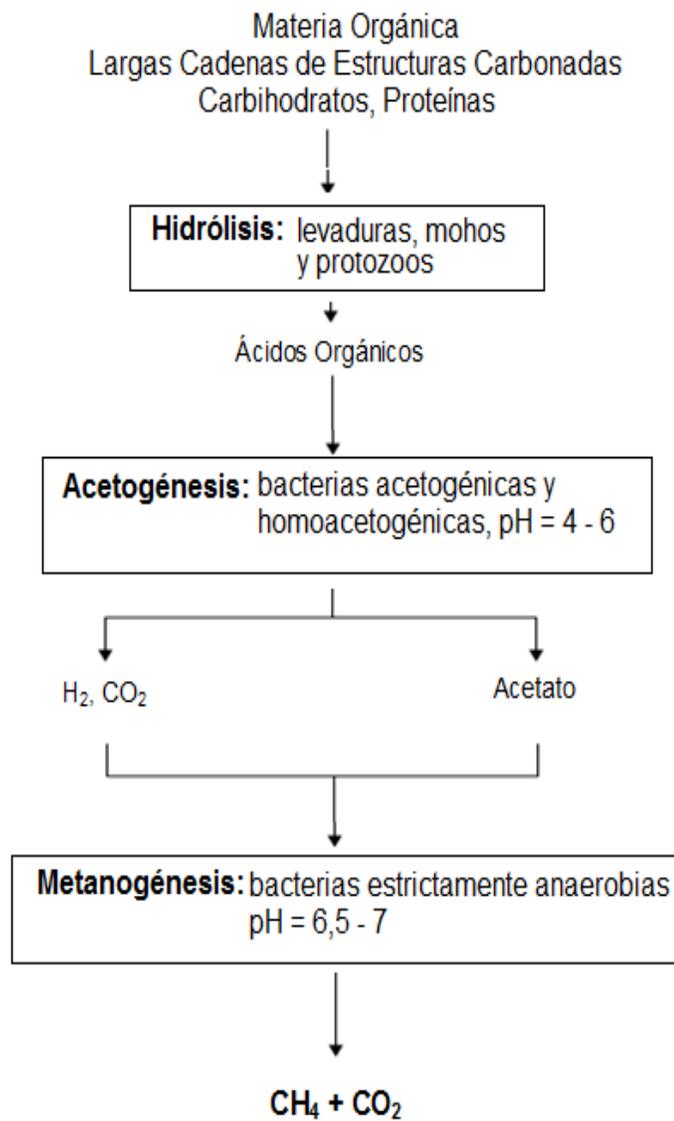


Figura 2.1: Etapas de la Digestión Anaerobia

### 2.3 Digestor Anaerobio

Un digestor es un recipiente herméticamente cerrado, en el que se deposita la materia orgánica para ser degradada bajo las condiciones adecuadas. El uso de biodigestores como medio para tratar los desechos orgánicos es una muy buena alternativa para evitar la contaminación ambiental, y aprovechar los residuos agroindustriales, agropecuarios, entre

otros como materia prima secundaria. Un biodigestor suministra energía y abono, por lo que se le considera como el medio a través del cual se genera una fuente de energía renovable [21].

Los materiales de construcción para biodigestores pueden ser acero, fibra de vidrio reforzado con plástico para superar el problema de corrosión, ruralmente también se construyen biodigestores de ladrillo, piedra u hormigón, y como una alternativa para reducir costos se puede construir biodigestores tubulares flexibles de polietileno muy usado actualmente en América Latina, Asia y África. El diseño de un biodigestor depende directamente de varios parámetros tales como la temperatura que marca la actividad de las bacterias, el tiempo de retención de la materia orgánica y la carga orgánica diaria que determina la producción diaria de biogás [22].

La tecnología en torno al diseño y la operación de biodigestores ha ido desarrollando y mejorando con el paso del tiempo y las necesidades. Algunas de las mejoras son la adición de una agitación mecánica, el uso de sistemas de bombeo, el uso de filtros de desulfurización del biogas para evitar malos olores y problemas en la utilización energética del biogás, entre otros. La tendencia mundial en el desarrollo de los biodigestores es lograr aumentar la vida útil de estas instalaciones, con el objetivo de expandir el uso de esta tecnología [23].

## **2.4 Biogás**

El biogás, considerado una fuente de energía renovable, se define como la mezcla de gases resultante de la descomposición de la materia orgánica llevada a cabo por la acción bacteriana en condiciones anaeróbicas. Este gas se produce en un biodigestor el cual debe estar herméticamente cerrado como se explica en el apartado anterior. A continuación se detallará la composición, las características y la utilidad del biogás.

### 2.4.1 Composición y Características del Biogás

La composición del biogás depende básicamente del tipo de biomasa utilizada para la biodigestión, así como de las condiciones en las que se lleva a cabo el proceso. Según estudios realizados en el Forum Nacional de Energía en Cuba [24] y en el Instituto de Investigaciones Eléctricas de México [25] la composición aproximada del biogás se presenta en la siguiente tabla:

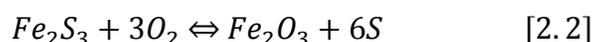
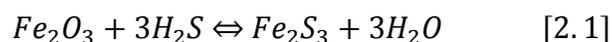
Tabla 2.1: composición del Biogás

Componentes		Porcentajes
Metano	CH <sub>4</sub>	60 - 70
Dióxido de Carbono	CO <sub>2</sub>	30 - 40
Ácido Sulhídrico	H <sub>2</sub> S	0 - 3
Hidrógeno	H <sub>2</sub>	0 - 1
Nitrógeno	N <sub>2</sub>	0,5
Monóxido de Carbono	CO	0,1
Oxígeno	O <sub>2</sub>	0,1
Vapor de Agua	H <sub>2</sub> O	0,1 - 0,2

Como se puede observar en la tabla 2.1 el metano es el principal componente del biogás y es este gas el que constituye la fuente de energía del biogás. Es decir, que el metano es el gas que le confiere las características de combustible. Por lo tanto, el valor calorífico del biogás estará determinado por la concentración de metano, es así que este valor se encuentra entre 5.5 – 6.4 kWh/m<sup>3</sup> [26]. Sin embargo, el metano está mezclado con los demás componentes que se presentan en la tabla 2.1. Por lo que es preciso purificarlo para poder utilizarlo como combustible. Existen algunas formas para purificar el biogás. Una de ellas es mediante la eliminación del gas carbónico lo cual se consigue con un proceso de absorción por burbujeo del dióxido de carbono en una solución de hidróxido de sodio. Industrialmente, los

absorbentes más empleados son soluciones de carbonato de potasio y soluciones de aminas como la monoetanolamina (MEA) y la dietanolamina (DEA).

En este proceso también se puede eliminar otros componentes como el ácido sulfhídrico considerado como un gas altamente corrosivo y tóxico para la salud del ser humano. Existen algunos métodos para eliminar el ácido sulfhídrico como son: por medio del enfriamiento del gas que provoca la eliminación del agua evitando así la formación de ácido sulfhídrico o por burbujeo de aire biológico dentro del biodigestor para capturar el azufre como elemento inerte dentro de la biomasa. Este método ayuda a conservar el biodigestor a la vez que evita que el biogás pierda presión al pasar a los filtros. Uno de los métodos más empleados es el de absorción del ácido sulfhídrico utilizando óxido férrico ( $Fe_2O_3$ ), que captura al ácido sulfhídrico formando sulfuro de hierro ( $Fe_2S_3$ ), compuesto que gracias al oxígeno del ambiente y a que no se disuelve se lo puede convertir nuevamente a óxido de hierro activo como se muestra a continuación [27, 28].



La eliminación de este gas aumenta el valor energético pues de esta forma se obtiene metano al 95%, lo cual mejora sus propiedades combustibles a la vez que produce una combustión limpia y mejora su capacidad de uso con fines energéticos[29].

#### 2.4.2 Utilidad del Biogás

El biogás es producido con el fin de tener una fuente de energía alterna renovable que reemplace a las actuales fuentes de energía. Como combustible se lo emplea a pequeña y mediana escala para la cocción de alimentos por medio de estufas simples. También es utilizado para la iluminación de lámparas que no requieren de gas a presión, para secadores de

grano, calentadores de agua y en quemadores para la calefacción de animales recién nacidos como cerdos, pollos, entre otros [30]. El biogás se puede utilizar de igual forma para la alimentación de motores de combustión interna que accionan máquinas, herramientas, molinos de granos, para la activación de bombas de agua y vehículos agrícolas o de cualquier otro tipo, y para producir energía eléctrica por medio de un generador [31].

## 2.5 Valor del Efluente del Biodigestor como Fertilizante

El efluente resultante del proceso de digestión anaerobia constituye un valioso abono orgánico por su composición rica en nutrientes tales como carbono orgánico, nitrógeno, fósforo y potasio, que son esenciales para el crecimiento de las plantas. Utilizar el efluente de la digestión anaerobia en los suelos ayuda a evitar las pérdidas de nitrógeno, carbono y demás nutrientes ocasionados por el cultivo intensivo. Según estudios realizados la composición media del efluente es la siguiente [32]:

Tabla 2.2: Composición del Efluente

Componentes	Porcentajes
Proteínas	25 - 27%
Nitrógeno	2 - 7%
Fósforo	1.1 - 2.9 %
Potasio	0.8 - 1.8%

Este abono orgánico, conocido también como biol, tiene excelentes propiedades fertilizantes pues esta constituido por el material orgánico que no se degrada durante la digestión anaerobia. Dicha composición y la cantidad de nutrientes varía de acuerdo al tipo de desechos vegetal o animal que se utiliza, así como de la cantidad de carga alimentada y el tiempo de residencia de la materia orgánica dentro del biodigestor [33].

La aplicación del biol en los suelos da como resultado mejores cultivos que son resistentes a las plagas y tienen una elevada productividad. De igual forma este efluente puede ser utilizado en el mejoramiento de los suelos pobres en humus, característico de terrenos arenosos y arcillosos, mejorando de esta manera las propiedades físicas y físico – químicas del suelo, con lo cual el terreno tiene una mejor textura, estructura e incrementa la porosidad del suelo, lo que facilita la aireación y la capacidad de retención e infiltración del agua [34].

Otro uso que se le puede dar al efluente de la digestión según Stout [35] es como alimento para animales, ya que posee una concentración de aminoácidos especiales similar al grano de soya. Pero para que pueda emplearse como alimento de animales sería necesario mezclarlo con granos u otros alimentos. También puede ser utilizado como alimento para peces en lagos o estanques artificiales [31].

La aplicación del biol como fertilizante puede realizarse de algunas formas. La más eficiente es utilizar directamente el efluente líquido que sale del biodigestor pues tiene la ventaja de no perder la composición de los nutrientes y es fácilmente absorbido por las plantas. La dosis que se debe aplicar de dicho efluente depende de la cantidad de nutrientes que se necesite de acuerdo al tipo de suelo y cultivo que se desea fertilizar. No necesariamente se debe aplicar el biol cuando es extraído del biodigestor, este puede ser almacenado en tanques durante un periodo corto. Para evitar la pérdida del nitrógeno; el tiempo de almacenaje recomendado es de un mes aproximadamente [36].

Otra manera de manejar el efluente es por medio del método del compostaje, esto es agregándole material verde como pueden ser los desechos de forraje de establo, o también los restos de desechos agroindustriales y estiércol. Cabe mencionar que este método produce

pérdidas de nitrógeno del 30% al 70%, pero tiene la ventaja de que el producto final es compacto, en forma de tierra negra, lo que facilita su transporte y aplicación [37].

## **2.6. Parámetros de Operación**

En el proceso de biodigestión anaeróbica existen una serie de parámetros que deben ser controlados para tener un proceso eficiente y óptimo en la producción de biogás. Dichos parámetros son la temperatura, el pH, la composición de la alimentación, el tiempo de residencia y la agitación. El efecto que estos parámetros tienen sobre el proceso de digestión anaeróbica se detalla a continuación.

### **2.6.1. Temperatura**

La velocidad de las reacciones químicas se incrementa normalmente al aumentar la temperatura [6]. Pero en el caso de reacciones en las que intervienen microorganismos vivos esto no se aplica, puesto que los microorganismos son muy sensibles a los cambios de temperatura y tienen un crecimiento óptimo dentro de rangos de temperatura específicos en los que se mantienen vivos. A temperaturas extremadamente altas o demasiado bajas estos mueren o detienen su crecimiento. Por esta razón la temperatura es uno de los parámetros más importantes que debe ser controlado dentro del proceso de digestión. Para que las bacterias trabajen en forma óptima, se requiere mantener la temperatura lo más constante posible. Esto es, sin variaciones bruscas. El proceso de biodigestión se puede llevar a cabo en dos rangos de temperatura definidos, entre 20°C hasta 40°C para las bacterias mesofílicas, y desde 45°C hasta 60°C para las termofílicas. Superado este rango de temperatura es difícil mantener viva la población de bacterias dentro del biodigestor. Casi todos los digestores funcionan dentro de los límites de temperaturas mesofílicas y la digestión óptima se obtiene a unos 35°C [38].

Como se dijo anteriormente, a mayor temperatura se va a tener una velocidad de reacción más rápida por lo que una ventaja de la digestión termofílica es que el ritmo de producción de metano es el doble que en una digestión mesofílica. Sin embargo, dentro de este rango de temperatura, las bacterias son sumamente sensibles a los cambios ambientales y el mantenimiento de estas temperaturas elevadas resulta costoso y a veces difícil de controlar [39].

La temperatura influye también en el tiempo de residencia y la degradación de la materia orgánica dentro del reactor. Por tanto, la velocidad de degradación será mayor con un aumento de la temperatura y de este modo la materia orgánica necesita permanecer menos tiempo dentro del biodigestor disminuyendo así el tiempo de residencia y aumentando la producción de biogás [40].

### **2.6.2. pH**

Otro parámetro importante y que debe ser controlado en el proceso de digestión anaerobia es el pH. El rango aceptable para las bacterias metanogénicas se encuentra entre 6,5 y 7,5, es decir un medio prácticamente neutro. Cuando el pH sale de este rango se inhibe el proceso o lo que sería peor se detiene. En el proceso anaeróbico existen dos fases: una acetogénica y otra metanogénica. En la fase acetogénica el pH tiende a bajar debido a la formación de ácidos volátiles, pero la fase metanogénica solo puede funcionar a pH neutro. Por lo que un pH inferior a 6 provocaría una descompensación entre las dos fases, pudiéndose bloquear la fase metanogénica y por ende la producción de biogás fracasaría. Al inicio de la operación la fase acetogénica se presenta más rápido, aquí el pH desciende a valores menores a 6. Esta etapa dura algunos días hasta que se logre estabilizar el proceso. Durante esta fase se

producen ácidos orgánicos principalmente ácido acético y dióxido de carbono. Luego por medio de la digestión de los ácidos volátiles y los compuestos nitrogenados, el pH empieza a subir por si solo y las bacterias metanogénicas producen metano. Así la dinámica del mismo proceso ajusta el pH a valores cercanos a 7.0 [38,41].

Para que el pH este dentro de los rangos óptimos es preciso mantener la temperatura constante evitando cambios bruscos, y de igual forma evitar un aumento repentino en la carga orgánica alimentada.

En caso de que el pH descienda bruscamente existen algunas formas para corregir estas alteraciones. Una de ellas es detener la alimentación, es decir, la carga al biodigestor durante un periodo de tiempo, para que las bacterias metanogénicas reduzcan la concentración ácida y así se estabilice nuevamente el pH, ya que la cantidad de materia orgánica a degradar va a reducirse. Una vez que se logra estabilizar el pH se retoma la alimentación. Otra forma de estabilizar el pH es mediante la adición de sustancias reguladoras de pH como puede ser hidróxido de sodio en el caso de procesos a nivel de laboratorio o a grandes escalas adicionando una cantidad determinada de hidróxido de calcio (cal apagada) [42].

### **2.6.3. Composición de la Alimentación**

La mezcla que se prepara para alimentar al biodigestor consta de estiércol, desechos agroindustriales y una cantidad de agua para una adecuada dilución. La procedencia y el pre-tratamiento de dichos desechos debe ser cuidada y controlada ya que pueden afectar la operación.

Para tener una óptima producción de gas no es conveniente que la carga a degradar este muy concentrada ni muy diluida. Es por ello que dicha mezcla esta constituida por una

importante cantidad de agua y el resto es la fracción orgánica que está caracterizada por la concentración de sólidos totales y la demanda química de oxígeno de los que se hablará más adelante. Por lo general se recomienda que los sólidos totales estén entre un 5 – 10%. De igual forma para evitar obstrucciones en el biodigestor al momento de alimentar es preciso que para preparar la mezcla los desechos vegetales estén previamente triturados [43].

Con el fin de obtener una dilución adecuada es necesario calcular el volumen de agua para diluir los desechos orgánicos, hasta una proporción óptima. Por ejemplo, utilizando estiércol fresco que contiene entre un 17% y 20 % de sólidos totales, se tendría que agregar entre 1 a 1,5 litros de agua por cada kg de estiércol fresco, a fin de obtener una mezcla con 8% de sólidos totales [44].

La cantidad de materia orgánica que se alimenta diariamente al biodigestor es también un punto importante, puesto que se debe tener controlada y establecida la cantidad de carga orgánica diaria que se le debe alimentar al biodigestor. La carga orgánica diaria es la cantidad de DQO alimentada diariamente al digestor con respecto al volumen de la mezcla reactiva, y ésta determina la capacidad de tratamiento de residuos del biodigestor, así como el rendimiento del mismo.

Para que el proceso de digestión se lleve a cabo óptimamente es necesario que la materia orgánica empleada para la digestión contenga tanto carbono como nitrógeno. La relación carbono – nitrógeno (C/N) que permita una velocidad óptima para el proceso se encuentra en el rango entre 15 y 30:1 [16]. Esta relación es necesaria, debido a que las bacterias anaerobias necesitan de estos dos elementos para desarrollar su actividad. Requieren de carbono para utilizarlo como energía y el nitrógeno para construir estructuras celulares.

Dentro del proceso el carbono se consume aproximadamente 30 veces más rápido que el nitrógeno. Es por ello que se debe tener mucho cuidado con la composición de la materia orgánica utilizada para la digestión [40].

#### **2.6.4. Tiempo de Residencia**

El tiempo de residencia, o también conocido como tiempo de retención, se define como el tiempo que debe permanecer la materia orgánica dentro del biodigestor para que se degrade óptimamente [6]. El tiempo de residencia se calcula dividiendo el volumen de reacción para el caudal volumétrico diario de alimentación.

El tiempo de residencia depende básicamente de la temperatura, ya que a mayor temperatura se tiene un proceso más rápido y por consiguiente el tiempo de retención de la materia orgánica sería menor [41].

Otro de los factores que determinan el tiempo de residencia es el tipo de sustrato, ya que los materiales, como la celulosa que tienen una mayor proporción de carbono retenido en las moléculas necesitan de mayores tiempos de residencia que los desechos de fruta para ser degradados totalmente [40].

#### **2.6.5. Agitación**

La agitación es otro aspecto sumamente importante en el proceso de biodigestión, ya que para tener una producción de gas eficiente es necesario que el sustrato que se alimenta diariamente al digestor esté en buen contacto con la población bacteriana. De igual forma se debe evitar la sedimentación del material dentro del reactor. Todos estos problemas que se pueden presentar durante la operación se solucionan con una buena agitación. Existen algunos

mecanismos de agitación uno de ellos es mediante la recirculación y otro es utilizando un elemento mecánico como agitadores de hélice [29].

## **2.7. Caracterización del Proceso**

### **2.7.1. Sólidos Totales**

El sustrato alimentado al biodigestor contiene agua y material sólido, por lo que se determina la concentración de sólidos totales en la alimentación y en la mezcla reactiva. Los sólidos totales (TS) representan el peso del material sobrante de una muestra, después de haber sido sometido a un proceso de secado en una estufa a 105°C. El porcentaje óptimo de sólidos totales en el biodigestor está entre el 5 y 10% [mg/ml] [45].

La movilidad de las bacterias metanogénicas dentro del sustrato se limita con la cantidad de sólidos presentes. Por lo tanto, la eficiencia y la producción de gas pueden verse afectadas por la concentración de sólidos. Por esta razón es importante considerar el porcentaje de sólidos totales para establecer la dilución correcta del sustrato.

### **2.7.2. Sólidos Volátiles**

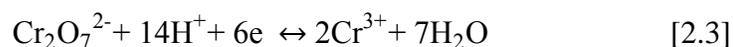
Los sólidos volátiles o sólidos totales orgánicos (oTS) representan el contenido de materia orgánica que tiene la muestra. Por tanto los sólidos volátiles constituyen la parte orgánica de los sólidos totales. El porcentaje de sólidos volátiles se obtiene al someter la muestra seca a 550 °C durante un tiempo aproximado de 12 horas. La magnitud de este parámetro depende básicamente de la naturaleza del material. Por lo general el límite aceptable de sólidos totales orgánicos se encuentra entre 60 y 80% [39, 45].

### 2.7.3. Demanda Química de Oxígeno

La demanda química de oxígeno, DQO, es un método empleado para medir el contenido de materia orgánica en la alimentación y en la mezcla reactiva que se encuentra dentro del biodigestor. La demanda química de oxígeno se define como la cantidad de oxígeno, en mg/l, que se consume en la oxidación de la materia orgánica presente en la alimentación y en la mezcla reactiva [45,46].

El análisis para determinar el valor del DQO se realiza, por medio del método colorimétrico que se encuentra detallado en el manual de HACH [55], se calienta un volumen conocido de muestra con un exceso determinado de dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ) y una cantidad determinada de ácido sulfúrico concentrado al 98.8% durante un periodo de 2 horas.

En este periodo, se consume el dicromato de potasio, de color amarillo, oxidando la materia orgánica presente en la muestra y es reemplazado por el ión crómico que es de color verde. Como catalizador se añade sulfato de plata ( $Ag_2SO_4$ ). La reacción que ocurre es la siguiente [45,55]:



## 2.8. Cinética de las Reacciones

### 2.8.1. Tipos de Reacciones

Existen diversas formas para clasificar las reacciones químicas. Pero por lo general se clasifican de acuerdo al número y al tipo de fases en homogéneas y heterogéneas. Se dice que una reacción es homogénea cuando dicha reacción ocurre dentro de una fase única, en la que

los reactivos, productos y especies intermedias que intervienen en la reacción se encuentran en la misma fase. Al contrario de las reacciones homogéneas, las heterogéneas necesitan por lo menos de dos fases para llevarse a cabo [48]. Cabe también mencionar las reacciones biológicas cuya característica es la intervención de microorganismos vivos que ayudan a llevar a cabo la reacción [47,48]. Estas reacciones por lo general son homogéneas y elementales es así que todas las especies tienen la misma capacidad para reaccionar. Las reacciones biológicas pueden ser aeróbicas o anaeróbicas [48].

Para llevar a cabo estas reacciones es necesario de un sustrato que contenga fuentes nutritivas necesarias como C, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, y P, y una fuente de energía que puede estar contenida en la materia orgánica para el crecimiento de los microorganismos. Dicha energía es utilizada en la biosíntesis de la biomasa [49].

Los microorganismos que forman parte de la reacción producen también productos de desecho que entre los más deseables por su utilidad son los gases tales como CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, y CH<sub>4</sub>, los cuales son fácilmente separados de la fase líquida. Una vez llevada a cabo la reacción los microorganismos son considerados productos indeseables, por lo que un aspecto importante dentro de las reacciones biológicas es que estos microorganismos deben ser separados y destruidos fácilmente [50].

La estequiometría de estas reacciones está influenciada por los microorganismos que actúan en la reacción, así como por los sustratos utilizados y las condiciones impuestas sobre el proceso. Las reacciones globales para condiciones anaeróbicas y aeróbicas se presentan a continuación [48].

Reacciones Biológicas Anaeróbicas:



Reacciones Biológicas Aeróbicas:



### 2.8.2. Velocidad de Reacción

La velocidad de reacción se define como el cambio en la concentración de un reactivo o de un producto con respecto al tiempo en el que se lleva a cabo la reacción [51]. El área de la química que se encarga de esto se la conoce con el nombre de cinética química, puesto que el término de “cinética” hace referencia a movimiento o cambio. En cinética, lo que interesa saber es cuánto ha progresado una reacción química desde su inicio [48].

Algunas reacciones ocurren rápida y otras lentamente. Por ejemplo, en la producción de polietileno o en la refinación de petróleo para producir gasolina, se necesita que las etapas de reacción se lleven a cabo en tiempos muy cortos en el rango de segundos. Mientras que en el tratamiento de aguas el proceso de reacción puede durar varios días. Por esta razón, es muy importante estudiar la velocidad de reacción para poder predecir, diseñar y controlar de una manera óptima el proceso de reacción [47]. Cuando se habla de velocidad de cambio es lógico suponer que en el transcurso de la reacción los reactivos se van consumiendo, mientras que los productos se van formando, como se observa en la figura 2.2 La velocidad de reacción, por otro lado, es siempre positiva.

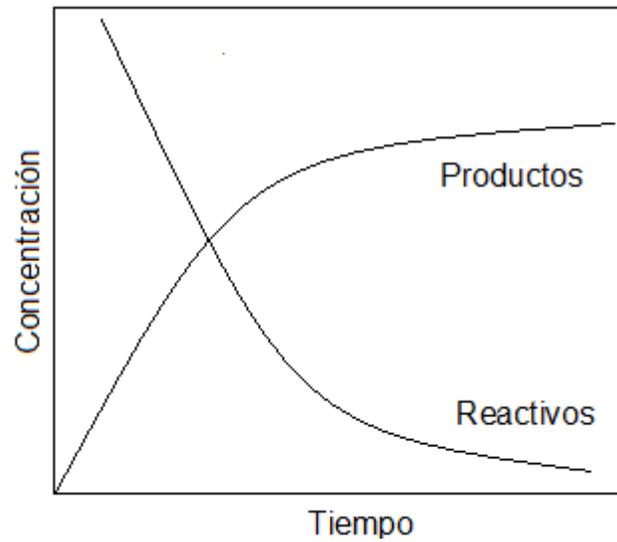


Figura 2.2: Proceso de una Reacción

Por lo que la velocidad de reacción se expresa, por lo general, en términos del cambio de la concentración con respecto al tiempo. Matemáticamente y de una manera simple esto se expresa como:

$$R = \frac{-dC_{\text{reactivo}}}{dt} = \frac{dC_{\text{productos}}}{dt} \quad [2.6]$$

Donde:  $R = \text{velocidad de cambio} \quad \left[ \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{s}} \right]$

$$C_{\text{reactivo}} = \text{concentración de reactivo} \quad \left[ \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]$$

$$C_{\text{producto}} = \text{concentración de producto} \quad \left[ \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]$$

El signo hace referencia al hecho de que la concentración de reactivos disminuye mientras la concentración de productos aumenta [51].

La relación entre la velocidad de cambio y la velocidad de reacción está dada por la ecuación 2.7:

$$R = \sum v_i r_i \quad [2.7]$$

Donde:  $v_i = \text{coeficiente estequiométrico de la especie } i$   $[-]$

$$r_i = \text{velocidad de reacción} \quad \left[ \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right]$$

El coeficiente estequiométrico de la especie *ies* negativo para reactivos y positivo para productos.

La constante de velocidad se define como una constante de proporcionalidad entre la velocidad de reacción y la concentración de los reactivos. Matemáticamente, la expresión de velocidad de reacción según la ley de potencia queda:

$$r_A = kC_A^n \quad [2.8]$$

Donde:  $k = \text{constante de velocidad}$   $\left[ \left( \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right)^{1-n} \frac{1}{\text{s}} \right]$

$n = \text{orden de reacción}$   $[-]$

La constante cinética es característica para cada reacción y depende de la temperatura a la que ocurre la reacción [51]. Esta dependencia esta dada por la ley de Arrhenius como se verá más adelante.

Como se dijo anteriormente, la velocidad de reacción está relacionada con la concentración de los reactivos, por lo que el orden de reacción es el exponente al que están elevadas dichas concentraciones.

$$r_A = kC_A^a C_B^b C_C^c \quad [2.9]$$

Para encontrar el orden de reacción global se suman los exponentes:

$$n = a + b + c \quad [2.10]$$

El orden de reacción es un número determinado experimentalmente por lo que puede ser un número entero o fraccionario. Cabe mencionar que el orden de reacción no tiene ninguna relación con los coeficientes estequiométricos de una reacción y que este orden se define en términos de las concentraciones de los reactivos no de los productos [48].

Por lo general las leyes de velocidad se determinan experimentalmente, partiendo de la concentración de los reactivos. Utilizando mecanismos que se detallarán más adelante es posible encontrar el orden de reacción y el valor de la constante cinética [48].

## 2.9. Tipos de Cinética

### 2.9.1. Cinética de Orden Cero

Se define a una reacción de orden cero cuando la velocidad de reacción es independiente de la concentración de las especies involucradas en la reacción. De este modo para una reacción de orden cero la ley de velocidad se expresa de la siguiente manera:

Para una reacción del tipo:



$$-\frac{dC_A}{dt} = r_A = kC_A^0 = k \quad [2.11]$$

Integrando entre  $C_{A0}$  y  $C_A$ , 0 y  $t$  se tiene:

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} dC_A = \int_0^t k dt \quad [2.12]$$

$$C_A = C_{A0} - kt \quad [2.13]$$

En la que las unidades de  $k$  son  $\text{mol}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$ . Los datos experimentales se deben ajustar a una línea recta cuya pendiente es igual a  $-k$  como se muestra en la figura 2.3.

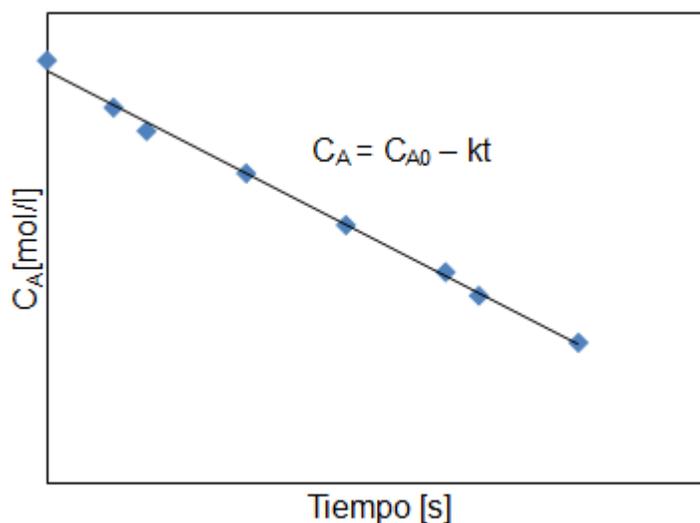


Figura 2.3: Cinética para una Reacción de Orden Cero

Debido a que las reacciones de orden cero no dependen de la concentración, estas están determinadas por otros factores como la superficie disponible en algunas reacciones catalizadas por sólidos [48, 51].

### 2.9.2. Ley de Potencia

A diferencia de las reacciones de orden cero, una reacción que se ajusta a la ley de potencia es aquella cuya velocidad depende de la concentración de los reactivos. En estas

reacciones el orden de reacción o el exponente al que se eleva la concentración de reactivos, es positivo. Para una reacción del tipo:



La ley de velocidad queda:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n \quad [2.14]$$

Para una reacción de primer orden ( $n = 1$ ) e integrando entre  $C_{A0}$  y  $C_A$  para 0 y  $t$  se obtiene:

$$\ln C_A = \ln C_{A0} - kt \quad [2.15]$$

También es posible expresar esta ley de velocidad de la siguiente manera:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = e^{-kt} \quad [2.16]$$

Es posible encontrar el valor de la constante  $k$  graficando la forma linealizada de la dependencia de la concentración con el tiempo. En el caso de una reacción de primer orden,  $n = 1$ , se obtiene la línea presentada en la figura 2.4 (a) cuya pendiente es una constante [48,51].

Al igual que las reacciones de primer orden, las reacciones de segundo orden también dependen de la concentración de los reactivos, pero el orden global de la reacción está elevado a la segunda potencia; ya sea de un solo reactivo o de dos reactivos cada uno elevado a la primera potencia.



o  $2A \rightarrow \text{Productos}$

Para las reacciones de segundo orden la ley de velocidad queda:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B \quad \text{o} \quad -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2 \quad [2.17]$$

Asimismo integrando entre  $C_{A0}$  y  $C_A$  para 0 y  $t$  obtenemos la forma linealizada como sigue:

$$\frac{1}{C_A} = kt + \frac{1}{C_{A0}} \quad [2.18]$$

De igual forma se encuentra la constante cinética graficando la forma linealizada y se ajustan los datos a una línea cuya pendiente es  $k$  como se observa en la figura 2.4 (b) [52].

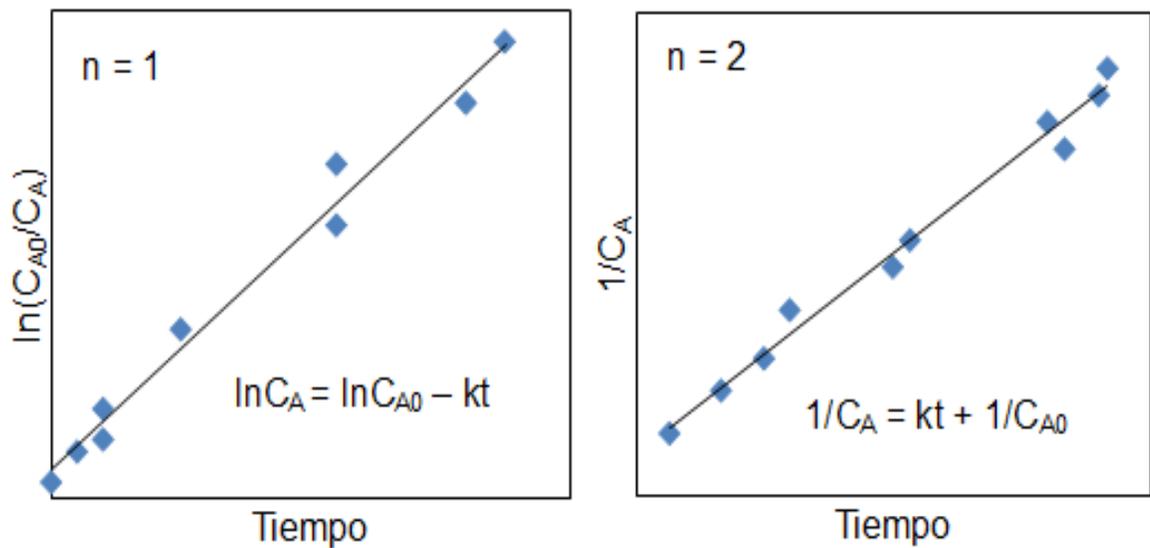
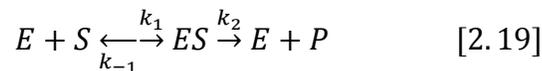


Figura 2.4: Forma linealizada de la cinética para a) reacción de primer orden,  
b) reacción de segundo orden

### 2.9.3. Cinética de Michaelis – Menten

El modelo cinético de Michaelis – Menten explica el comportamiento cinético de las enzimas. Este modelo describe la velocidad de reacción con la concentración de sustrato siempre y cuando la concentración del sustrato sea mayor a la concentración de la enzima, en condiciones de estado estacionario. La velocidad de reacción varía linealmente con la concentración de sustrato a concentraciones bajas, es decir, de primer orden respecto al sustrato, y se hace independiente de la concentración de sustrato, es decir de orden cero, a concentraciones elevadas. Este comportamiento se explica en base al siguiente mecanismo en el que se deriva la ecuación de Michaelis – Menten [48]:



La reacción enzimática es irreversible y el producto no se une a la enzima. Se tiene que la concentración del complejo enzima - sustrato es pequeña y si la velocidad de consumo de sustrato es igual a la velocidad de descomposición del complejo, aplicando la ley de velocidad en base a la ecuación 2.19 se obtiene lo siguiente:

$$R_E = -k_1 C_E C_S \quad [2.20]$$

$$R_{ES} = -k_{-1} C_{ES} - k_2 C_{ES} \quad [2.21]$$

Donde:  $C_E =$  concentración de la enzima  $\left[ \frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$

$C_S =$  concentración del sustrato  $\left[ \frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$

$C_{ES} =$  Concentración del complejo enzima – sustrato  $\left[ \frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$

$C_P =$  concentración de producto  $\left[ \frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$

$R_E =$  velocidad de consumo de sustrato  $\left[ \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}} \right]$

$$R_{ES} = \text{velocidad de descomposición del complejo ES} \quad \left[ \frac{\text{mol}}{\text{l. s}} \right]$$

Si la velocidad de consumo de sustrato es igual a la velocidad de descomposición del complejo enzima - sustrato se tiene las ecuaciones 2.22 y 2.23:

$$R_{ES} = R_E \quad [2.22]$$

$$k_1 C_E C_S = k_{-1} C_{ES} + k_2 C_{ES} \quad [2.23]$$

De la ecuación anterior se deduce la constante de Michaelis – Menten,  $K_m$ , como se muestra a continuación:

$$K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = \frac{C_E C_S}{C_{ES}} \quad [2.24]$$

Sabiendo que la concentración total de la enzima está dada por la ecuación 2.25 y que la velocidad de formación de producto,  $R_p$ , es el paso limitante se obtiene:

$$C_{EO} = C_E + C_{ES} \quad [2.25]$$

$$R_p = k_2 C_{ES} \quad [2.26]$$

La velocidad máxima de reacción está dada para la concentración total de enzima como se presenta en la siguiente ecuación,

$$R_{max} = k_2 C_{EO} \quad [2.27]$$

Reemplazando las tres ecuaciones 2.25, 2.26 y 2.27 en la expresión de  $K_m$ , se logra deducir la ecuación de Michaelis- Menten de la siguiente manera:

$$C_{ES} = \frac{C_{EO} C_S}{K_m + C_S} \quad [2.28]$$

$$R_p = \frac{k_2 C_{EO} C_S}{K_m + C_S} \quad [2.29]$$

$$R_p = R_{max} \frac{C_S}{K_m + C_S} \quad [2.30]$$

La trayectoria de la ecuación de Michaelis – Menten se muestra a continuación en la siguiente figura:

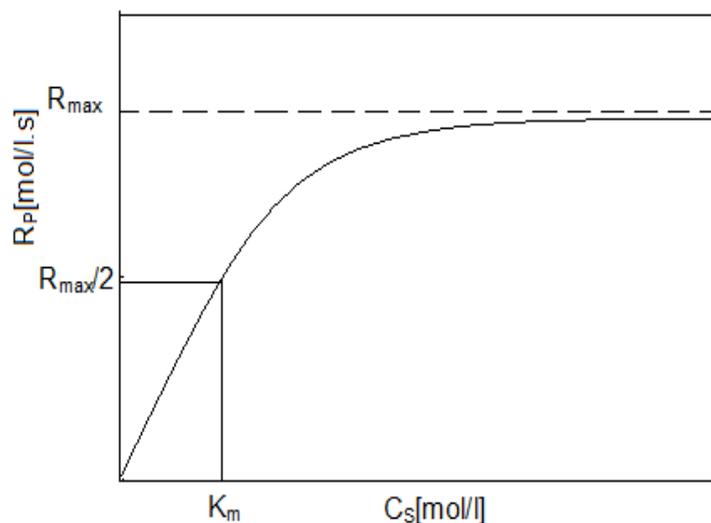


Figura 2.5: Ecuación de Michaelis – Menten

La constante de Michaelis - Menten,  $K_m$ , como se expresa en la figura 2.5 es igual a la concentración de sustrato a la cual la velocidad de reacción es igual a la mitad de la velocidad máxima. De igual forma como se observa en la figura, la velocidad llega a un punto máximo en el que se hace constante y a pesar de que se aumente la cantidad de sustrato la velocidad no aumenta. Esto indica que a concentraciones de sustrato altas, el orden de reacción es cero, mientras que a concentraciones bajas de sustrato la velocidad de formación de producto se asemeja a una reacción de primer orden [50].

Para encontrar los valores de las constantes de Michaelis - Menten es preciso linealizar dicha ecuación. Una forma es la representación de Lineweaver- Burk que se expresa como sigue:

$$\frac{1}{R_p} = \frac{K_m}{R_{max}C_S} + \frac{1}{R_{max}} \quad [2.31]$$

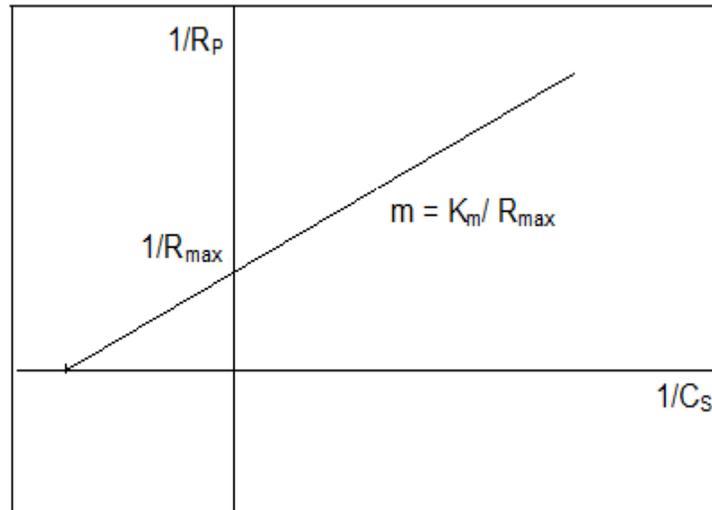


Figura 2.6: Representación de Lineweaver – Burk

Al graficar  $1/R_p$  vs  $1/C_S$  se obtiene el inverso de la velocidad de formación de producto máxima de la intersección en el eje y. De la pendiente se obtiene  $K_m/R_{max}$ .

#### 2.9.4. Cinética de Monod

La cinética de Monod, conocida también como cinética del crecimiento de los cultivos microbianos, relaciona el crecimiento celular contra la concentración de sustrato, es decir, relaciona las células nuevas que se están formando versus el sustrato que se está consumiendo [48].

Es importante conocer la cinética de crecimiento de los cultivos microbianos porque es necesario poder predecir cómo va a evolucionar un cultivo, cómo va a ir consumiéndose el sustrato y cómo se va a ir acumulando el producto de una fermentación [48].

La expresión de Monod se expresa matemáticamente de la siguiente manera:

$$\mu = \frac{\mu_{max} C_s}{K_s + C_s} \quad [2.32]$$

$$\mu_{max} = k_C C_C \quad [2.33]$$

Donde  $\mu$  = tasa de crecimiento  $\left[\frac{1}{h}, \frac{1}{d}\right]$

$\mu_{max}$  = tasa máxima de crecimiento  $\left[\frac{1}{h}, \frac{1}{d}\right]$

$k_C$  = *contante del crecimiento celular*  $\left[\frac{mg}{l}, \frac{kg}{l}\right]$

$C_C$  = *concentración de nuevas bacterias*  $\left[\frac{mg}{l}, \frac{kg}{l}\right]$

$C_S$  = *concentración de sustrato*  $\left[\frac{mg}{l}, \frac{kg}{l}\right]$

$K_S$  = *constante de saturación del sustrato*  $\left[\frac{mg}{l}, \frac{kg}{l}\right]$

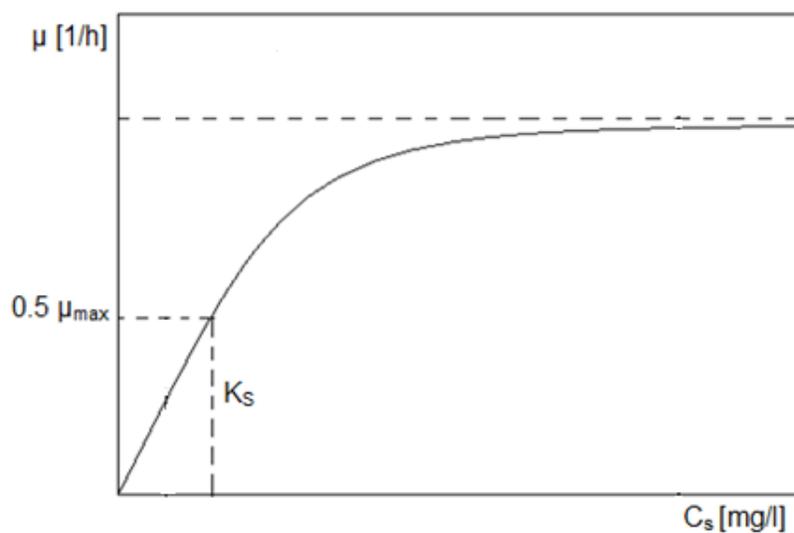


Figura 2.7: Cinética de Monod

$K_s$ , conocida como la constante de Monod, representa la concentración de sustrato a la que se alcanza una tasa de crecimiento igual a la mitad de la tasa máxima como se observa en la figura 2.7.

En condiciones de exceso de sustrato, la concentración de este no afecta al valor de la tasa de crecimiento ( $\mu$ ); pero cuando el sustrato se hace limitante sí existe este efecto. A concentraciones bajas, la tasa de crecimiento se aproxima a una reacción de primer orden [47]:

$$\text{Si } C_s \ll K_s \Rightarrow \mu = KC_s \quad [2.34]$$

Y para concentraciones altas la tasa de crecimiento se aproxima a una reacción de orden cero:

$$\text{Si } C_s \gg K_s \Rightarrow \mu = \mu_{max} \quad [2.35]$$

Para encontrar el valor de las constantes es preciso linealizar dicha expresión. Una forma es mediante la representación de Lineweaver semejante a la de Michaelis - Menten, pero en términos de Monod como se muestra a continuación:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{K_s}{\mu_{max}} \frac{1}{C_s} + \frac{1}{\mu_{max}} \quad [2.36]$$

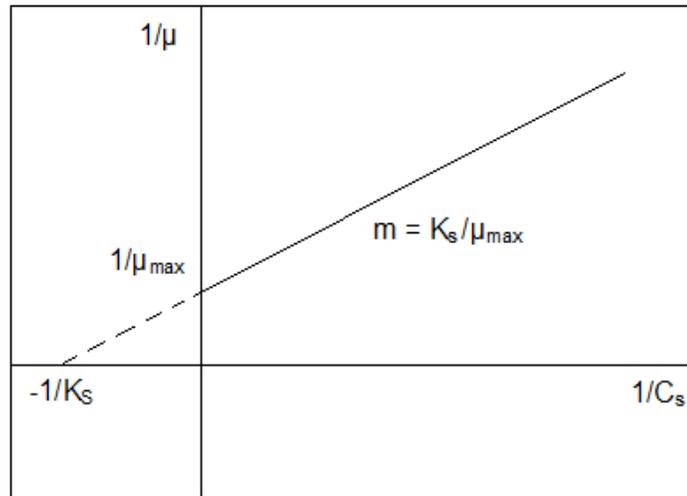


Figura 2.8: Representación de Lineweaver

El crecimiento celular tiene un rendimiento,  $Y$ , el cual mide la cantidad de biomasa que puede producirse por unidad de sustrato consumido:

$$Y = \frac{C_{xf} - C_{x0}}{C_{S0} - C_S} = \frac{g \text{ células nuevas}}{g \text{ sustrato consumido}} \quad [2.37]$$

Donde  $C_{xf} = \text{Concentración de Biomasa final}$   $\left[\frac{mg}{l}\right]$

$C_{x0} = \text{concentración de biomasa inicial}$   $\left[\frac{mg}{l}\right]$

$C_{S0} = \text{concentración de sustrato inicial}$   $\left[\frac{mg}{l}\right]$

$C_S = \text{concentración de sustrato final}$   $\left[\frac{mg}{l}\right]$

Otra forma de linealizar la ecuación de Monod para encontrar el valor de sus constantes es a partir de una serie de experimentos en un reactor de tanque agitado. Se supone que los rendimientos fraccionales son constantes y que en la corriente de entrada no entran células, de esta forma se llega a la ecuación desarrollada por Monod, Novick y Szilard [48]:

$$\frac{1}{C_S} = \frac{k_C}{K_S} \tau_m - \frac{1}{K_S} \quad [2.38]$$

Donde  $\tau_m = \text{tiempo de residencia}$  [días]

En la figura 2.9 se presenta gráficamente la ecuación 2.38, de la cual se obtienen las constantes de Monod:

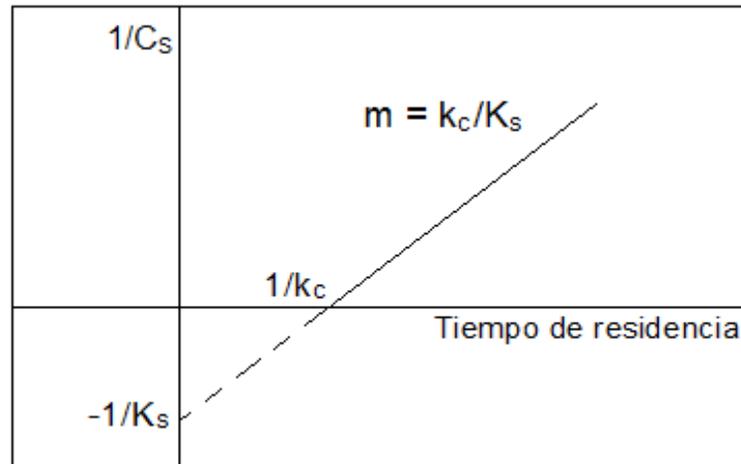


Figura 2.9: Evaluación de las constantes de Monod

Con el objetivo de entender el proceso, una vez obtenido el rendimiento se puede calcular la velocidad de consumo del sustrato, misma que se expresa como sigue [48]:

$$R_S = \left( \frac{-q_{max} C_S}{K_S + C_S} \right) C_x \quad [2.39]$$

$$q_{max} = \frac{\mu_{max}}{Y} \quad [2.40]$$

Donde  $q_{max} = \text{tasa max. de consumo del sustrato}$   $\left[ \frac{\text{mg sustrato}}{\text{mg cels. agotadas d.}} \right]$

$R_S = \text{velocidad de consumo del sustrato}$   $\left[ \frac{\text{mg sustrato}}{\text{h l}} \right]$

$C_x = \text{Concentración de biomasa}$   $\left[ \frac{\text{mg}}{\text{l}} \right]$

## 2.10. Métodos para el Análisis de Datos de Velocidad

Para encontrar la velocidad de reacción y el valor de la constante cinética así como el orden de reacción es necesario realizar una serie de experimentos para obtener datos mediante los cuales sea posible interpretar la velocidad de reacción. Y para ello es necesario de equipos de laboratorio que permitan estudiar y controlar el proceso de reacción. Los equipos más usuales para la obtención de datos cinéticos son el reactor intermitente para sistemas homogéneos y el reactor diferencial para sistemas heterogéneos [50, 52].

El reactor intermitente o por lotes es un recipiente en el que permanecen las sustancias mientras reaccionan dentro del reactor. Por su simplicidad se utiliza por lo general para reacciones homogéneas. Este reactor usualmente se opera isotérmicamente y a volumen constante para poder interpretar mejor los datos obtenidos de una serie de experimentos. Los datos de concentración, temperatura, pH y demás parámetros se miden en diferentes momentos a medida que transcurre la reacción [48,52].

El reactor diferencial, o también conocido como reactor de flujo continuo, es un tubo el cual tiene una cantidad muy pequeña de catalizador, que suele presentarse en forma de un disco delgado. Este reactor se utiliza para reacciones heterogéneas. A diferencia de los reactores intermitentes en los reactores diferenciales los datos se toman en el transcurso de la reacción pero en estado estacionario [48, 52].

Luego de obtener los datos experimentales en los equipos detallados anteriormente es necesario analizar e interpretar estos datos de tal manera que se pueda encontrar el valor de la constante cinética y el orden de reacción. Para de esta forma poder expresar la ley de

velocidad correspondiente a la reacción estudiada. Es así que existen algunos métodos para análisis de datos. Los más importantes se explican a continuación:

### **2.10.1. Método Integral**

El método integral es utilizado para analizar datos de reactores intermitentes. En este método se usa un procedimiento de prueba y error para encontrar el orden de reacción. Por lo que es necesario suponer una forma de ecuación cinética en la que se propone un orden de reacción. Con el objetivo de linealizar dicha ecuación se la integra y luego se procede a graficar la forma linealizada con los datos obtenidos de concentración y tiempo. Si dichos datos se ajustan a una línea recta, se puede decir que la ecuación cinética propuesta es satisfactoria, pues la representación de esta función es una línea recta. En caso de que el ajuste de datos no es satisfactorio, se propone y ensaya otra ecuación cinética hasta encontrar la ecuación cinética correspondiente a la reacción que se analiza. Este método es útil para reacciones simples. Por lo general se ensayan reacciones con expresiones cinéticas sencillas como cinéticas de orden cero, de primer orden o de segundo orden, mismas que fueron abordadas con anterioridad. Pero para cualquier otra forma de la ecuación de velocidad, el método integral no es útil ya que al integrar no se obtienen expresiones manejables [47].

### **2.10.2. Método Diferencial**

El método diferencial se utiliza para cinéticas más complejas y se requiere para su utilización de una mayor cantidad de datos, para que sea posible construir una ecuación cinética que se ajuste a los datos.

A diferencia del anterior método en este caso no es necesario integrar ninguna expresión, puesto que se comprueba directamente el ajuste de la ecuación cinética a los datos

experimentales. Pero antes del ajuste es necesario realizar unos cálculos previos. Dicho procedimiento se explica a continuación.

- Una vez obtenidos los datos de concentración en función del tiempo del reactor se puede calcular las pendientes para la curva aproximada. Estas pendientes son las velocidades de reacción respectivas para cada valor de concentración.

$$-r_A = \frac{dC_A}{dt} = \frac{C_{A2} - C_{A1}}{t_2 - t_1} \quad [2.41]$$

- El siguiente paso es linealizar la ecuación cinética de orden n:

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n \quad [2.42]$$

Tomando el logaritmo a los dos lados de la ecuación:

$$\log\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \log(k) + n \log(C_A) \quad [2.43]$$

- Finalmente, graficando la función linealizada se observa que la pendiente representa el orden de reacción y la ordenada al origen proporciona el valor de la constante cinética  $\log k$  [48].

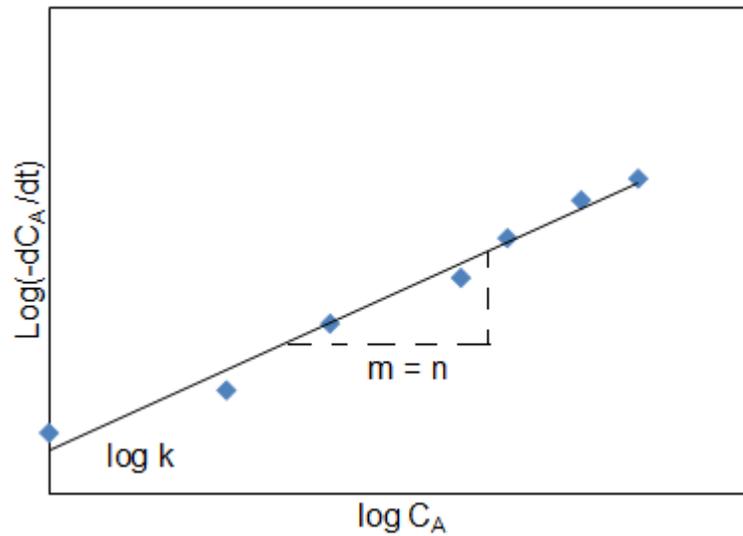


Figura 2.10: Método diferencial para determinar el orden de reacción

### 2.10.3. Método de las Vidas Medias

Otro método importante es el método de las vidas medias que permite también obtener la velocidad de una reacción, específicamente el orden de reacción y la ley de velocidad. Se sabe que conforme avanza una reacción, la concentración de los reactivos disminuye. Por lo que la vida media, representada como  $t_{1/2}$ , es el tiempo requerido para que la concentración de uno de los reactivos disminuya a la mitad de su concentración inicial [48,52]. Trabajando con un reactor intermitente y a volumen constante se tiene la ecuación:

$$-\frac{dC_A}{dt} = -r_A = kC_A^n \quad [2.44]$$

Integrando la ecuación 2.44 entre  $C_A$  y  $C_{A0}$  para 0 y  $t$  se obtiene la ecuación 2.46:

$$-\frac{1}{k} \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{1}{C_A^n} dC_A = \int_0^t dt \quad [2.45]$$

$$t = \frac{1}{k(n-1)} \left( \frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{A0}^{n-1}} \right) \quad [2.46]$$

En base a la definición de tiempo de vida media mencionada en líneas anteriores se tiene que:  $C_A = \frac{C_{A0}}{2}$ , por lo que reemplazando esta definición en la ecuación 2.46 se obtiene la expresión 2.47 para el tiempo de vida media:

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)} \left( \frac{1}{C_{A0}^{n-1}} \right) \quad [2.47]$$

Tomando el logaritmo en ambos lados de la ecuación 2.47 y graficando el  $\log t_{1/2}$  versus el  $\log C_{A0}$  se obtiene una línea recta cuya pendiente es  $1 - n$ , como se muestra en la figura 2.11:

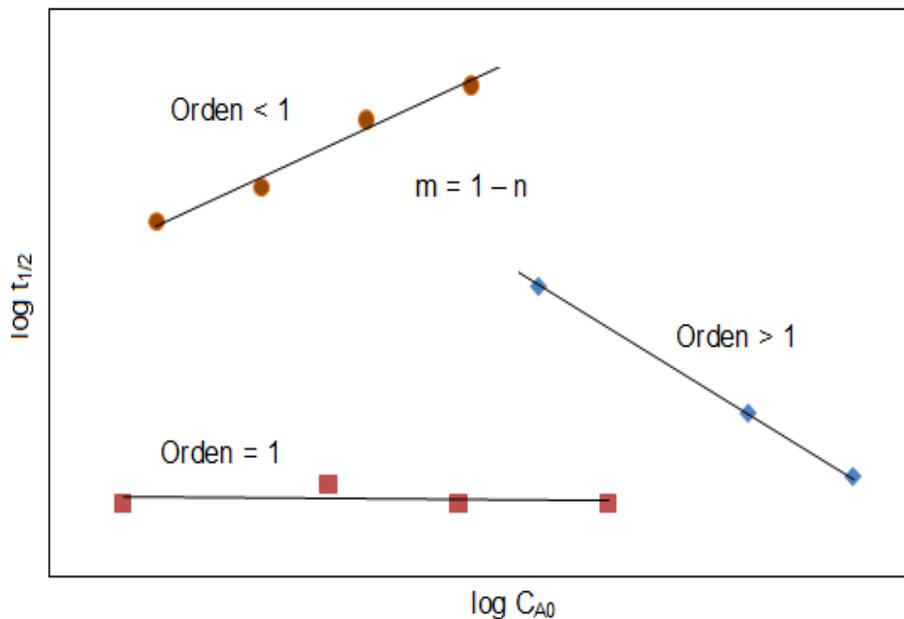


Figura 2.11: Método de las vidas medias

Como se observa en la figura 2.11, para una reacción de primer orden, el tiempo de vida media es independiente de la concentración del reactivo y su expresión para tiempo de vida media se escribe de la siguiente manera:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad [2.48]$$

Para una reacción de segundo orden el tiempo de vida media es inversamente proporcional a la concentración inicial del reactivo como se muestra en la ecuación 2.49:

$$t_{1/2} = \frac{1}{C_{A0}k} \quad [2.49]$$

Este método requiere de una serie de experimentos, probando con diferentes concentraciones iniciales de un determinado reactivo.

#### **2.10.4. Efecto de la Temperatura**

En las secciones anteriores se ha estudiado como varía la velocidad de reacción en función de la concentración tanto de reactivos como de productos. Otro punto importante en el estudio de la cinética de una reacción química, y que no se ha considerado hasta el momento, es el efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción [48].

En la ecuación de velocidad el término que se ve afectado por la temperatura es la constante cinética,  $k$ , ya que esta es independiente de la concentración. La dependencia de la constante cinética con la temperatura se explica por medio de la expresión de Arrhenius como sigue:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad [2.50]$$

Donde  $E_a = \text{energía de activación}$   $\left[\frac{J}{mol}\right]$

$R = \text{constante de los gases ideales}$   $\left[8,314 \frac{J}{K.mol}\right]$

$T = \text{Temperatura absoluta}$   $[K]$

$k_0 = \text{factor de frecuencia}$   $\left[\frac{1}{s} \left(\frac{mol}{m^3}\right)^{1-n}\right]$

Si la energía de activación es grande, se dice que la reacción es muy sensible a la temperatura, y caso contrario si la energía de activación es pequeña la reacción es poco sensible a la temperatura.  $k_0$  representa la frecuencia de las colisiones entre moléculas y se lo conoce como factor de frecuencia o factor pre-exponencial; dicho factor no afecta a la sensibilidad con la temperatura [52]. El signo negativo del exponente indica que la constante de velocidad aumenta con el incremento de la temperatura y disminuye con el aumento de la energía de activación [41].

Para encontrar el valor de la energía de activación y la variación de la constante de velocidad con la temperatura se saca el logaritmo natural a ambos lados de la ecuación 2.49, para de este modo linealizar la ecuación. Así se gráfica el  $\ln k$  versus  $1/T$  y se obtiene una línea recta, cuya pendiente es  $-E_a/R$  y la ordenada en el origen da el valor de  $\ln k_0$ . Todo lo expuesto se indica a continuación:

$$\ln k = \left(-\frac{E}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \ln A \quad [2.51]$$

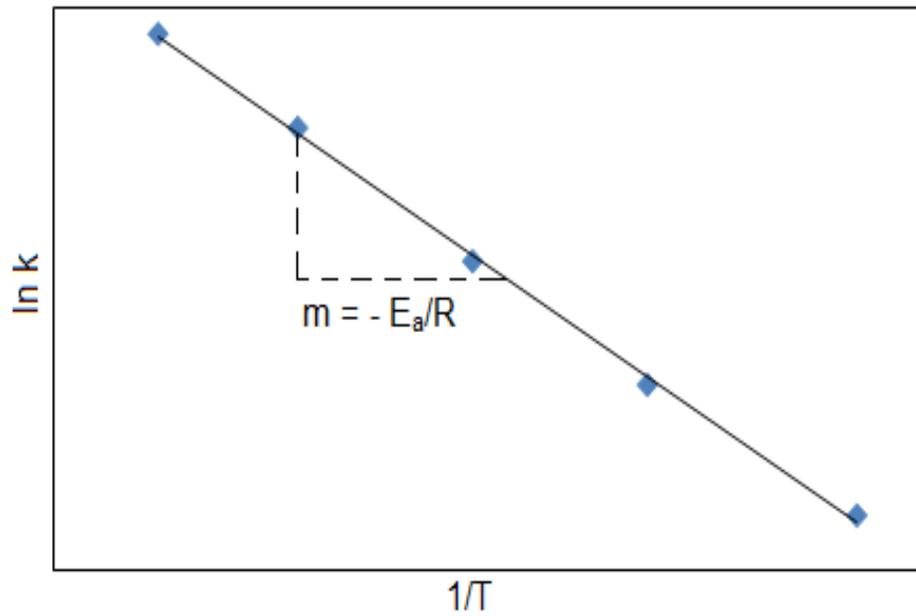


Figura 2.12: Ecuación de Arrhenius para encontrar la energía de activación y el factor pre-exponencial

### **3. Método Experimental**

#### **3.1. Operación del Reactor**

El reactor utilizado en este estudio es un biorreactor de laboratorio que posee un sistema de control automático para los principales parámetros. Para la operación de dicho reactor es necesario realizar los pasos que se detallan a continuación.

##### **3.1.1. Descripción del Biorreactor de Laboratorio**

El biorreactor utilizado para los experimentos es un reactor con control automático Cole Parmer Fermentation Systems KH – 29207 – 00 110VAC, que tiene un volumen de tres litros [53].

En este biorreactor se controlan los parámetros como el pH, la temperatura y la velocidad de agitación con sensores conectados a controladores automáticos. El pH se controla conectando el controlador de pH con su sensor insertado en la mezcla reactiva a una bomba peristáltica que transporta una solución de hidróxido de sodio conocida. Cuando el pH baja del set – point (6,45) establecido se activa automáticamente la bomba para adicionar hidróxido de sodio al sistema, por lo que se debe tener siempre llena la probeta de solución para evitar que entre aire al sistema y colapse la operación. La temperatura se controla mediante un sensor que se encuentra en una vaina dentro del reactor y un controlador automático en el que se fija un set point de 94,7°C, 85,8°F y 103,7 °F dependiendo la temperatura a la que se está operando en ese momento (35, 30 y 40)°C. Cuando la temperatura llega al valor establecido, el controlador de tipo ON/OFF al que está conectada una hornilla eléctrica, se apaga y cuando la temperatura comienza a bajar éste se prende. El reactor es calentado por medio de baño maría. La agitación al sistema se da por medio de un motor de agitación conectado a un regulador de

frecuencia conectado en lazo abierto. El número de RPM que se establece manualmente depende de la cantidad de espuma que se genere en el transcurso de la operación. La producción de gas se mide por medio de un sistema de medición por desplazamiento de agua. Para esto se utilizan dos matraces de un litro cada uno y una probeta de 2 litros. A continuación en la figura 3.1 se muestra el biorreactor con todo lo descrito anteriormente.

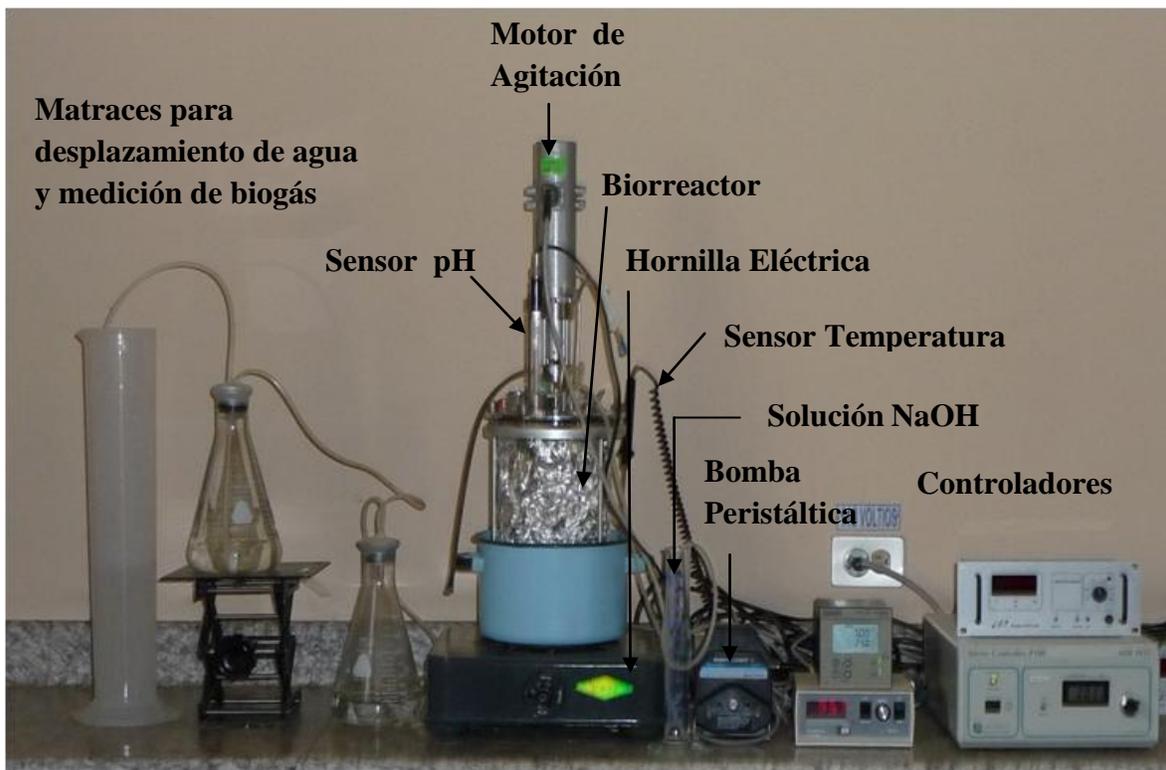


Figura 3.1: Reactor automático (Cole Parmer)

### 3.1.2. Preparación de la Mezcla Inicial

La mezcla con la que se inicia la operación del biorreactor está constituida por estiércol, agua, desechos orgánicos vegetales, que para esta tesis fueron desechos de frutas, e inóculo. El inóculo se lo toma de la planta piloto de digestión anaerobia del LaDEA. La composición de la mezcla se selecciona de tal forma que debe dar como resultado una

cantidad de sólidos totales del 5% - 8%. La preparación consiste en mezclar los desechos de fruta, estiércol y agua, luego de esto se procede a filtrar para reducir la cantidad de sólidos y evitar el taponamiento de la tubería al momento de llenar el reactor. En la mezcla inicial se utiliza más estiércol que desecho de fruta para tener una población bacteriana fuerte que permita el desarrollo del proceso; de este modo la cantidad de fruta que se utiliza equivale a la mitad del estiércol en peso. El último componente de la mezcla es el inóculo, del cual se añade 150 ml cuando la mezcla ya está en el reactor para evitar la muerte de las bacterias que lo constituyen por contacto con oxígeno. En la Tabla 3.1 se presenta la composición con la que se preparó la mezcla antes de ser filtrada, una vez filtrada la mezcla se llena con 1500 ml el biorreactor.

Tabla 3.1: Composición Mezcla Inicial

<b>Componentes</b>	<b>Cantidad [g]</b>
Agua	1500
Estiércol Vacuno	800
Desechos de Fruta	400
Inóculo	150

Cabe mencionar que para facilitar la operación se debe reducir el tamaño de los desechos orgánicos antes de proceder con la mezcla y la filtración; así una vez recibidos los desechos se los tritura con un cutter (marca TEC-MAQ, modelo 84181- 10) (figura 3.2) hasta conseguir una pasta con partículas menores a 0,5 mm. El estiércol debe estar fresco y no necesita ningún tratamiento previo a la mezcla. De esta manera, se pesan las cantidades que se especifican en la tabla 3.1 y se procede a mezclar los desechos de frutas, el estiércol y el agua. Posteriormente, con la ayuda de una malla metálica de 3 mm se filtra la mezcla para reducir la cantidad de sólidos. Una vez filtrada la mezcla, se toman muestras para realizar los análisis

pertinentes y comprobar que la cantidad de sólidos esté dentro del rango establecido.

Finalmente, con la mezcla filtrada se llena el biorreactor hasta el volumen deseado.



Figura 3.2: Cutter para triturar los desechos vegetales

### 3.1.3. Llenado y Puesta en Marcha del Reactor

Antes de llenar el reactor es necesario comprobar su hermeticidad para mantener las condiciones anaerobias durante la operación, pues como se mencionó en el apartado 2.2.2 las bacterias productoras de gas son estrictamente anaerobias. Esto se hace por medio de pruebas hidrostáticas. Una vez que se ha comprobado la hermeticidad se procede a llenar el reactor con la mezcla inicial con la ayuda de una jeringa (Figura) con la que se succiona la mezcla y se trasfiere al reactor a través de la manguera de alimentación.



Figura 3.3: Jeringa sin Catéter

Inmediatamente después de llenar el reactor a la mitad de su capacidad (1.5 l) se cierra la alimentación y se inicia la puesta en marcha. Primero, se envuelve al biorreactor con una capa de papel aluminio, para proteger a la población bacteriana de la luz solar. Luego se conecta el sistema del sensor de pH calibrado, el controlador y una bomba peristáltica que regula el paso de la solución de acuerdo a las variaciones de pH. Se prepara la solución de hidróxido de sodio 1 molar (NaOH). Como se trabaja con un reactor automático es preciso establecer los puntos de operación para poder controlar la reacción y evitar cambios bruscos. El pH se trata de mantener constante durante toda la operación y se fija el nivel mínimo en 6.45. Seguidamente se enciende el motor de agitación haciéndolo girar a la velocidad deseada, específicamente 200 RPM. Pero si en el transcurso del proceso se forman espumas es necesario aumentar la velocidad de agitación para darle más movimiento a la mezcla y evitar la formación excesiva de espuma. La temperatura se mantiene a 35°C para la mayoría de los experimentos y se controla mediante un sensor que se puede encontrar en una vaina dentro del reactor o en contacto con el agua de calentamiento, el controlador automático y una hornilla eléctrica como elemento final de control. El medio se calienta a baño maría (fig 3.1). El set

point para la temperatura está en 93°F (35°C), por tanto cuando la temperatura llega a este valor la hornilla eléctrica, conectada al controlador automático, deja de calentar y viceversa.

El biorreactor se utiliza a la mitad de su capacidad (1.5 l), por tanto se debe mantener la mezcla reactiva durante todo el proceso de digestión en este nivel. Por la adición de hidróxido de sodio y por la alimentación el nivel puede aumentar, por tanto se debe extraer la cantidad que esta en exceso hasta llegar al nivel establecido.

Para medir la generación diaria de biogás se utiliza el método de desplazamiento de agua. Para esto se emplearon dos matraces de un litro cada uno y una probeta de 2 litros. La solución desplazada es una solución de 0,1 N de ácido sulfúrico. El gas producido diariamente desplaza el fluido dentro de los matraces hacia la probeta que facilita la medición de la producción de gas diaria en mililitros. Es preciso cerciorarse que los matraces estén herméticamente cerrados y libres de fugas, para que el sistema de medición funcione correctamente. Diariamente se debe extraer el gas producido para evitar que el fluido contenido dentro de los matraces se agote. En la figura 3.1 se puede observar el sistema de medición por desplazamiento, así como todo lo detallado en estas líneas.

Una vez puesto en marcha el reactor es necesario dejarlo un periodo de tiempo sin alimentar para que se estabilice, se generen las condiciones anaerobias y crezca la población bacteriana deseada. Concluida la estabilización se puede empezar con la alimentación y los experimentos definidos. El periodo de estabilización dura por lo general entre 4 y 8 días hasta que la producción de gas se detenga.

Durante este periodo se consume todo el oxígeno, por tanto las condiciones dentro del reactor al cabo de los días de estabilización son completamente anaerobias. En este periodo

intervienen bacterias aeróbicas y es por la acción de éstas que el pH suele ser más ácido hasta estabilizarse al final del periodo en valores de 6,6 y 7, que indican que ya es posible iniciar con la alimentación [16, 17]. Durante el periodo de estabilización es necesario mantener un control de las condiciones del reactor, especialmente del pH ya que debe mantenerse por encima de 6. Es por esto que se controla el pH adicionando hidróxido de sodio 1M cuando el pH empieza a descender a valores por debajo 6,45.

#### **3.1.4. Preparación y Proceso de Alimentación**

El biodigestor tiene un funcionamiento similar al sistema digestivo de los seres humanos, por tanto es preciso alimentarlo todos los días sin excepción para tener un óptimo funcionamiento. La alimentación se prepara mezclando estiércol y desechos de fruta previamente triturados en una relación de 80:20 y agua. Una vez preparada la mezcla se procede a filtrar con la ayuda de una malla metálica para reducir la cantidad de sólidos y evitar problemas al alimentar al reactor. Obtenida la mezcla, se toma una muestra y se realizan análisis para determinar la concentración de DQO, sólidos totales y sólidos volátiles. Al resto de la mezcla se la congela para conservar sus propiedades y se descongela de acuerdo a las necesidades diarias. El proceso de preparación tanto de la alimentación como de la mezcla inicial detallado en el apartado 3.1.2 es el mismo con la excepción que para la alimentación no se utiliza inóculo y la relación fruta - estiércol es diferente. A continuación en la Tabla 3.2 se presenta la composición propuesta para el concentrado de la alimentación.

Tabla 3.2: Composición Concentrado

<b>Relación Mezcla Fruta: estiércol (80:20)</b>	
<b>Componentes</b>	<b>Cantidad</b>
Desechos de fruta	960 gr
Estiércol vacuno	240 gr
Agua	1200 ml

El proceso de alimentación consiste primero en descongelar una cantidad de mezcla concentrada que equivale a la concentración de DQO que se va a alimentar al reactor y diluirla con una cantidad de agua establecida por el tiempo de residencia hidráulico en el reactor. Antes de alimentar se apaga el sistema de control y se saca del reactor un volumen de biol equivalente al volumen de mezcla que se va a alimentar, y éste se almacena para realizar análisis de DQO, sólidos suspendidos, sólidos totales y sólidos volátiles. De igual forma, se extrae el gas producido por medio de una manguera independiente en la parte superior del reactor y se deja la probeta al mínimo volumen. Una vez hecho todo esto se alimenta con la ayuda de una jeringa de 60 ml (Figura). Los datos de pH, temperatura, volumen de NaOH y el volumen de gas producido se toman antes y después del proceso de alimentación. De esta forma se observa como reacciona el reactor a la alimentación y se lleva un monitoreo continuo del proceso.

### 3.2. Experimentos Realizados

Para lograr el objetivo de esta tesis de encontrar la expresión cinética de la reacción de la digestión anaeróbica de desechos de fruta, se han establecido los experimentos que se presentan a continuación. Principalmente, se varían tres parámetros dentro del proceso, de los cuales depende la velocidad de la reacción. Estos son el tiempo de residencia, la concentración de DQO y la temperatura.

### 3.2.1. Variación del Tiempo de Residencia

Como se explicó anteriormente el tiempo de residencia es el tiempo que una cantidad dada de material orgánico permanece dentro del digestor. El tiempo de residencia determina el grado de conversión o degradación de la materia orgánica. Por lo que se estableció variar el tiempo de residencia empezando con 25 días y cargas bajas de alimentación de 0,5 kg<sub>DQO</sub>/m<sup>3</sup>d. El tiempo de residencia se fue reduciendo sistemáticamente mientras que la carga orgánica diaria se aumentaba hasta alcanzar un tiempo de residencia de 5 días con una carga de 8 kg<sub>DQO</sub>/m<sup>3</sup>d. Cada experimento duró entre 4 – 6 días hasta que se establezca la producción de biogás. El tiempo de residencia se calcula dividiendo el volumen utilizado por la mezcla reactiva (1500 ml) para el caudal volumétrico diario de alimentación.

$$\tau = \frac{V_R}{\dot{V}_{feed}} [d] \quad [3.1]$$

$$V_R = \text{Volumen del reactor} \quad [m^3]$$

$$\dot{V}_{feed} = \text{Caudal volumétrico diario de alimentación} \quad [m^3]$$

### 3.2.2. Variación de la Concentración de la alimentación (DQO)

La variación de la concentración de alimentación consiste en aumentar la carga orgánica diaria paulatinamente empezando con una carga mínima de 0,5 kg<sub>DQO</sub>/m<sup>3</sup>d hasta llegar a una carga de 8 kg<sub>DQO</sub>/m<sup>3</sup>d. Con el aumento sistemático de la carga orgánica se trata de maximizar la producción de biogás así como de maximizar la remoción de DQO y alcanzar la máxima degradación para cumplir con el objetivo de esta tesis. La carga orgánica se define como la masa de DQO (kg<sub>DQO</sub>) que se alimenta diariamente por volumen de reactor.

Para determinar la cantidad de mezcla que se necesita descongelar diariamente, es preciso conocer la concentración de DQO de la mezcla concentrada para alimentar. A partir del diseño de experimentos se establece el experimento que se va a realizar con un tiempo de residencia y una carga orgánica diaria previamente establecida. Con estos datos se realizan los cálculos necesarios para determinar el volumen diario de alimentación tanto de concentrado como de agua:

$$\dot{m}_{DQO,i} = C.O.*V_R \quad [3.2]$$

Donde:  $\dot{m}_{DQO,i}$  = masa de alimentación de DQO  $\left[\frac{kg_{DQO}}{d}\right]$

$C.O.$  = carga orgánica diaria  $\left[\frac{kg_{DQO}}{m^3 d}\right]$

$V_R$  = volumen del líquido en el reactor  $[m^3]$

Para encontrar el volumen de materia orgánica a descongelar se tiene diariamente:

$$\dot{V}_{M.O.} = \frac{\dot{m}_{DQO,i}}{C_{DQO,M.O.}} \quad [3.3]$$

Donde:  $\dot{V}_{M.O.}$  = caudal de materia orgánica  $\left[\frac{mL}{d}\right]$

$C_{D.Q.O.M.O.}$  = conc. de DQO del concentrado de la materia orgánica  $\left[\frac{kg_{DQO}}{m^3}\right]$

Y finalmente la cantidad de agua que se debe añadir a la alimentación para controlar el tiempo de residencia se obtiene de la ecuación 3.5:

$$\dot{V}_{feed} = \frac{V_R}{\tau} \quad [3.4]$$

Donde:  $\dot{V}_{feed}$  = caudal diario de alimentación  $\left[\frac{m^3}{d}\right]$

$\tau$  = tiempo de residencia  $[d]$

$$\dot{V}_{agua} = \dot{V}_{feed} - \dot{V}_{M.O.} \quad [3.5]$$

Donde:  $\dot{V}_{agua} = \text{caudal diario de agua}$   $\left[\frac{m^3}{d}\right]$

A continuación en la tabla 3.3 se muestra en detalle los experimentos realizados de variación de carga orgánica y tiempo de residencia.

Tabla 3.3: Experimentos de variación de tiempo de residencia y carga orgánica

Experimento	$\tau$ [días]	C.O. [kg <sub>DOO</sub> /m <sup>3</sup> d]	Caudal feed [ml/d]	Temperatura
Experimento 101	25	0,5	60	35
Experimento 102	25	1	60	35
Experimento 103	25	1,5	60	35
Experimento 104	20	2	75	35
Experimento 105	20	2,5	75	35
Experimento 106	20	3	75	35
Experimento 107	15	3,5	100	35
Experimento 108	15	4	100	35
Experimento 109	15	4,5	100	35
Experimento 110	15	5	100	35
Experimento 111	12	5,5	125	35
Experimento 112	10	6	150	35
Experimento 113	10	6,5	150	35
Experimento 114	10	7	150	35
Experimento 115	7	7,5	214	35
Experimento 116	5	8	300	35

### 3.2.3. Variación de la Temperatura

La temperatura es otro parámetro importante del cual depende la velocidad de reacción ya que a mayor temperatura la velocidad de reacción por lo general suele aumentar. Para las variaciones de temperatura se realizaron en total dieciocho experimentos a través de los cuales se pretende encontrar el valor de la constante cinética  $k$  a diferentes temperaturas, para por medio de la ley de Arrhenius obtener la energía de activación para la digestión anaeróbica de desechos de fruta. Los primeros nueve experimentos se realizaron a 30°C y los nueve restantes

a 40°C. Los dieciocho experimentos se realizaron en dos bloques manteniendo la temperatura constante, disminuyendo paulatinamente el tiempo de residencia (20-10 días) y aumentando sistemáticamente la carga orgánica de 1 a 4 kg<sub>DQO</sub>/m<sup>3</sup>d en cada uno. De este modo se estudió la dependencia de la temperatura a 35°C (tabla 3.3) a 30°C y 40°C (tabla 3.4), con la velocidad de reacción expresada como la producción de biogás o la degradación de DQO. Cada experimento duró 3 - 4 días hasta que se establezca la producción de biogás.

Tabla 3.4: Experimentos de variación de temperatura

<b>Experimentos</b>	<b><math>\tau</math> [días]</b>	<b>Carga [kgDQO/m<sup>3</sup>d]</b>	<b>T[°C]</b>	<b>Caudal [ml/d]</b>
Exp 117	20	1	30	75
Exp 118	20	1,5	30	75
Exp 119	20	2	30	75
Exp 120	15	1,5	30	100
Exp 121	15	2	30	100
Exp 122	15	2,5	30	100
Exp 123	10	3	30	150
Exp124	10	3,5	30	150
Exp125	10	4	30	150
Exp 123	20	1	40	75
Exp 124	20	1,5	40	75
Exp 125	20	2	40	75
Exp 126	15	1,5	40	100
Exp 127	15	2	40	100
Exp 128	15	2,5	40	100
Exp 129	10	3	40	150
Exp 130	10	3,5	40	150
Exp 131	10	4	40	150

### 3.3. Métodos de Caracterización

Para poder evaluar los resultados de los experimentos realizados, se debe caracterizar tanto la alimentación como la mezcla reactiva en el reactor. Como los experimentos se realizaron en un tanque agitado de mezcla completa, la composición de la mezcla reactiva en el reactor es la misma que la del caudal de salida. De igual forma se cuantifica y analiza el

biogás producido diariamente para conocer su calidad. A continuación se detallan cada uno de los análisis realizados.

### **3.3.1 Determinación de DQO**

La demanda química de oxígeno, DQO, es la cantidad de oxígeno en mg/l necesaria para oxidar toda la materia orgánica y oxidable presente en la mezcla reactiva extraída del reactor y en la alimentación. El DQO es un parámetro que permite medir la concentración de materia orgánica [54]. Por tanto, este análisis es muy útil para conocer el funcionamiento del proceso de digestión anaeróbica que se lleva a cabo en el interior del biorreactor, ya que los valores de DQO de la mezcla reactiva deben mantenerse constantes en el transcurso del proceso lo que indica que la materia orgánica alimentada se está degradando correctamente, mientras que los valores de DQO de la alimentación deben incrementarse.

La demanda química de oxígeno se determina por medio del método colorimétrico que involucra la utilización de un reactor HACH DRB 200 y un colorímetro HACH DR/890 el cual proporciona la concentración de DQO en mg/l (figura 3.4).



Figura 3.4: Reactor y Colorímetro HACH

El método consiste en preparar una dilución de la muestra con agua destilada en relación de 1:10 para la muestra extraída del reactor y una dilución de 1:20 para la alimentación. Una vez hecha la dilución se toma 0,2 ml de la muestra y se coloca en un vial HR+ (marca HACH). Se agita durante 30 segundos y se coloca el vial en el reactor durante dos horas a 150° C, tiempo en el que se digiere la muestra. Concluido el periodo de digestión, se deja el vial dentro del reactor hasta que la temperatura descienda a 120°C, esto dura aproximadamente 20 minutos más. Cuando se llega a la temperatura deseada, se saca inmediatamente el vial del reactor, se agita durante 15 segundos y se deja enfriar el vial a temperatura ambiente. Al mismo tiempo que se prepara el vial de la muestra se prepara también un “Blanco”, poniendo 0,2 ml de agua destilada en un vial y siguiendo el mismo procedimiento se deja digerir durante dos horas y enfriar a temperatura ambiente. Es posible congelar el blanco y usarlo en varias mediciones. Al enfriarse los viales, se coloca primero el

blanco en el colorímetro para calibrarlo y luego el vial de la muestra. Finalmente, el colorímetro proporciona el dato de la demanda química de oxígeno en  $\text{mg}_{\text{DQO}}/\text{l}$ . Este valor se multiplica por el factor de dilución y por el factor de multiplicación que según el método de Hach es de 10 y así se obtiene la demanda química de oxígeno en  $\text{mg}_{\text{DQO}}/\text{litro}$  de la muestra [55,56].

En caso de no contar con los viales HR+ (marca HACH), es posible preparar los viales para lo cual se sigue el siguiente procedimiento: primero es necesario cerciorarse que el tubo a utilizar este completamente limpio por lo que luego de lavarlo se coloca en la estufa a  $105^{\circ}\text{C}$  por cuatro horas. Una vez esterilizado el tubo de ensayo se coloca 3.5 ml de ácido sulfúrico concentrado (98.08%), 1,5 ml de solución digestión de dicromato de potasio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) y finalmente 2.5 ml de la muestra diluida. Tanto a la muestra extraída del reactor como a la alimentación es necesario centrifugar, pues para las diluciones se utiliza el líquido producto del proceso de centrifugado. En este caso, la dilución para la mezcla reactiva es de 1:50 y para la alimentación es de 1:100. Finalmente el dato obtenido del colorímetro se multiplica únicamente por el factor de dilución y se obtiene la demanda química de oxígeno en  $\text{mg}_{\text{DQO}}/\text{litro}$ . [57]

El análisis de DQO para la mezcla reactiva se realiza al inicio y final de cada experimento para conocer si hubo degradación de la materia orgánica. De igual forma, cada vez que se prepara una nueva alimentación es necesario realizar el análisis para conocer la concentración de DQO.

### 3.3.2 Determinación de Nitrógeno Total

Para la determinación de nitrógeno total se utilizan el reactor y colorímetro empleados para la determinación del DQO (Figura).

El método consiste en preparar una dilución de 1:200 para la mezcla extraída del reactor con agua destilada. Posteriormente se coloca en un vial High Range Total N (10-150mg/l) un sobre de NT reactivo de persulfato y se adiciona 0,5 ml de la muestra diluida, se agita durante 15 segundos y se coloca el vial en el reactor durante 30 minutos exactamente a una temperatura de 105°C. Transcurrido el tiempo, se retira de inmediato el vial del reactor y se deja enfriar a temperatura ambiente. Una vez fría la muestra, se coloca un sobre de reactivo NT-A, se agita 15 segundos y se espera 2 minutos para que suceda la reacción. Seguidamente, se coloca un sobre de reactivo NT – B, se agita otros 15 segundos y se espera 3 minutos, tiempo en el que ocurre la reacción. Luego se toma 2 ml de este vial para colocarlos en un vial NT Acid Solution (10 – 150mg/l (HR)), se agita lentamente 10 veces con mucho cuidado pues se da una reacción exotérmica y el tubo se calienta. Se espera un lapso de 5 minutos y finalmente se coloca el vial en el colorímetro para medir la cantidad de nitrógeno en la muestra. Este valor se multiplica por el factor de dilución y se encuentra la concentración de nitrógeno total en mg/litro [53].



Figura 3.5: Viales y sobres para determinación de nitrógeno total

### 3.3.3 Análisis del Gas Producido

Diariamente se extrae del reactor el gas producido a través de una manguera independiente ubicada en la parte superior del reactor. La extracción se hace con la ayuda de una jeringa de 60 ml (figura 3.6). Las jeringas son necesarias dentro del proceso pues aplican succión al sistema y al mismo tiempo sirven como medio contenedor de gas para los análisis que se realizan.



Figura 3.6: Jeringa de gas

Uno de los análisis más simples, que se le da al biogás producido es el análisis de combustión, en el cual se extrae gas en la jeringa y se lo quema con la ayuda de una llama piloto. Este análisis sirve para ver si el gas obtenido contiene una buena cantidad de metano que le permita quemarse por si solo o si la composición tiene más dióxido de carbono que metano lo cual impide que este se combustione.

Otro análisis al que se le somete al gas producido, es el análisis que determina su composición. Este consiste en preparar dos litros de solución de hidróxido de sodio NaOH al 4%. Una vez preparada la solución, se llena una probeta de 250 ml y de igual forma el resto de solución se coloca en un recipiente bajo de fondo ancho, así se sumerge la probeta boca abajo en el recipiente evitando la formación de burbujas, pues estas pueden alterar los resultados. Seguidamente se succionan 120 ml de gas del reactor y con la ayuda de una manguera fina se hace burbujear el gas lentamente dentro de la probeta. El dióxido de carbono se absorbe en la solución de hidróxido de sodio NaOH y solo el metano desplaza la solución de la probeta. Es

necesario medir el pH antes y después de la expulsión del gas. Finalmente, se toma el dato del volumen de gas dentro de la probeta el cual representa el volumen de metano. El volumen desplazado se divide para el volumen total burbujeadado obteniendo así el porcentaje de metano, CH<sub>4</sub>, que forma parte del gas producido por el biodigestor.

### 3.3.4 Sólidos Totales

El material orgánico está formado por una parte de humedad y otra de sustancia sólida suspendida o disuelta. Por tanto, los sólidos totales representan el peso del material seco sobrante [38]. Aunque la concentración de sólidos totales no representa un parámetro determinante para conocer el funcionamiento del biodigestor, es importante considerar el porcentaje de sólidos totales para establecer la dilución correcta del sustrato. Para obtener la cantidad de sólidos totales se somete a las muestras a un proceso de secado a 105°C en una estufa durante un periodo de 24 horas y se pesan las muestras antes y después del proceso.

La concentración de sólidos totales expresado en mg/ml se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$TS = \frac{m_2 - m_0}{V} \quad [3.6]$$

Donde  $TS = \text{concentración de sólidos totales}$   $\left[\frac{mg}{ml}\right]$

$m_0 = \text{masa del crisol}$   $[mg]$

$m_1 = \text{masa de la muestra} + \text{masa del crisol}$   $[mg]$

$m_2 = \text{masa muestra seca} + \text{masa del crisol}$   $[mg]$

$V_0 = \text{volumen original de la muestra}$   $[ml]$

### 3.3.5 Sólidos totales volátiles

Los sólidos totales volátiles como ya se definió en el apartado 2.7.2 son la parte orgánica de los sólidos totales. Por tanto, la obtención del porcentaje de sólidos volátiles consiste en someter la muestra seca a una temperatura de 550°C durante un periodo de mínimo 6 horas en una mufla. Es necesario pesar estas muestras antes y después de meterlas a la mufla. A continuación se presenta la ecuación para calcular el porcentaje de sólidos volátiles

$$oTS = \frac{(m_2 - m_0) - (m_3 - m_0)}{V_0} \quad [3.7]$$

Donde  $oTS$  = concentración de sólidos totales volátiles [mg/ml]

$m_3$  = masa muestra calcinada + masa del crisol [mg]

### 3.3.6 Sólidos Suspendidos y Disueltos

El análisis de sólidos suspendidos y disueltos se realizó a las mezclas que se extraían diariamente del reactor y a la alimentación. El proceso para realizar este análisis consiste en tomar una muestra de 10 ml directamente de la mezcla extraída del reactor y repartirla equivalentemente en dos tubos de ensayo y centrifugar las muestras durante 20 minutos en una centrifuga (Fisher Scientific modelo 228). Al cabo de este periodo de tiempo se separa la muestra en una parte sólida (suspendidos) y otra parte líquida (disueltos). Se coloca en los respectivos crisoles al líquido y al sólido y se realiza el procedimiento ya explicado para obtener sólidos totales y sólidos volátiles.

Los análisis de sólidos se realizan tres veces por semana para conocer la composición dentro del reactor y analizar como varia ésta a medida que avanzan los experimentos.

## 4. Resultados y Discusión

### 4.1. Diseño de Experimentos

Se realizaron un total de 40 experimentos para determinar la cinética de la reacción como se observa en la tabla 4.1. En el transcurso de los experimentos se fue incrementando paulatinamente la carga orgánica diaria y disminuyendo el tiempo de residencia hasta llegar en el experimento 22 a un tiempo de residencia de 5 días y una carga orgánica de  $8 \text{ kg}_{\text{DQO}}/\text{m}^3\text{d}$  como se observa en la figura 4.1 y 4.2. El total de experimentos se completó en un periodo de tiempo de 9 meses en el que se mantuvo funcionando al reactor bajo condiciones y parámetros que se presentan más adelante. Durante este tiempo se presentaron algunos problemas, entre estos la necesidad de desarmar el reactor y volverlo a poner en marcha, debido a que la producción de gas bajo drásticamente. Este problema se presentó en el tercer mes de operación a causa de un descenso en la temperatura a  $26^\circ\text{C}$  por problemas con el controlador. Asimismo en el sexto mes se volvió a detener la producción de gas. Esto ocurrió debido a un cambio brusco de temperatura de  $35^\circ\text{C}$  a  $48^\circ\text{C}$ , debido a un mal funcionamiento del controlador de temperatura ocasionado por un corte de luz. La segunda causa fue por el cambio de alimentación, pues los desechos de fruta que se habían utilizado hasta entonces y con los que el reactor funcionaba bien eran de mora y guanábana, pero la mezcla que se preparó aquella vez era una mezcla de mora, guanaba y naranjilla, por lo que el pH de la alimentación bajo abruptamente por el exceso de ácidos. Sin embargo, esta vez no fue necesario volver a poner en marcha al reactor, ya que revivió al adicionar 100 ml de inóculo. Después de esto, se preparó una nueva alimentación a base de mora y guanábana, y se tuvo que dejar al reactor en un proceso de estabilización en el que se bajo la carga orgánica diaria a  $4 \text{ kg}_{\text{DQO}}/\text{m}^3\text{d}$  para que

el reactor asimile lentamente la alimentación y regrese a la normalidad. Este proceso de estabilización duró un mes, por lo que se retrasó el avance de esta tesis. Una vez estabilizado el reactor se pudo continuar con los experimentos hasta cumplir el objetivo de llegar a una carga orgánica de  $8\text{kg}_{\text{DQO}}/\text{m}^3\text{d}$  con un tiempo de residencia de 5 días. Los dieciocho experimentos restantes se realizaron con el objetivo de variar la temperatura a  $30^\circ\text{C}$  y  $40^\circ\text{C}$  para encontrar el valor de la constante cinética,  $k$ , a diferentes temperaturas y de este modo encontrar la energía de activación para el proceso de digestión anaeróbica de desechos de fruta por medio de la ecuación de Arrhenius. En estos experimentos se manejaron tres tiempos de residencia como se muestra en la tabla 4.1 y la carga orgánica se varió de 1 a  $4,5\text{ kg}_{\text{DQO}}/\text{m}^3\text{d}$ .

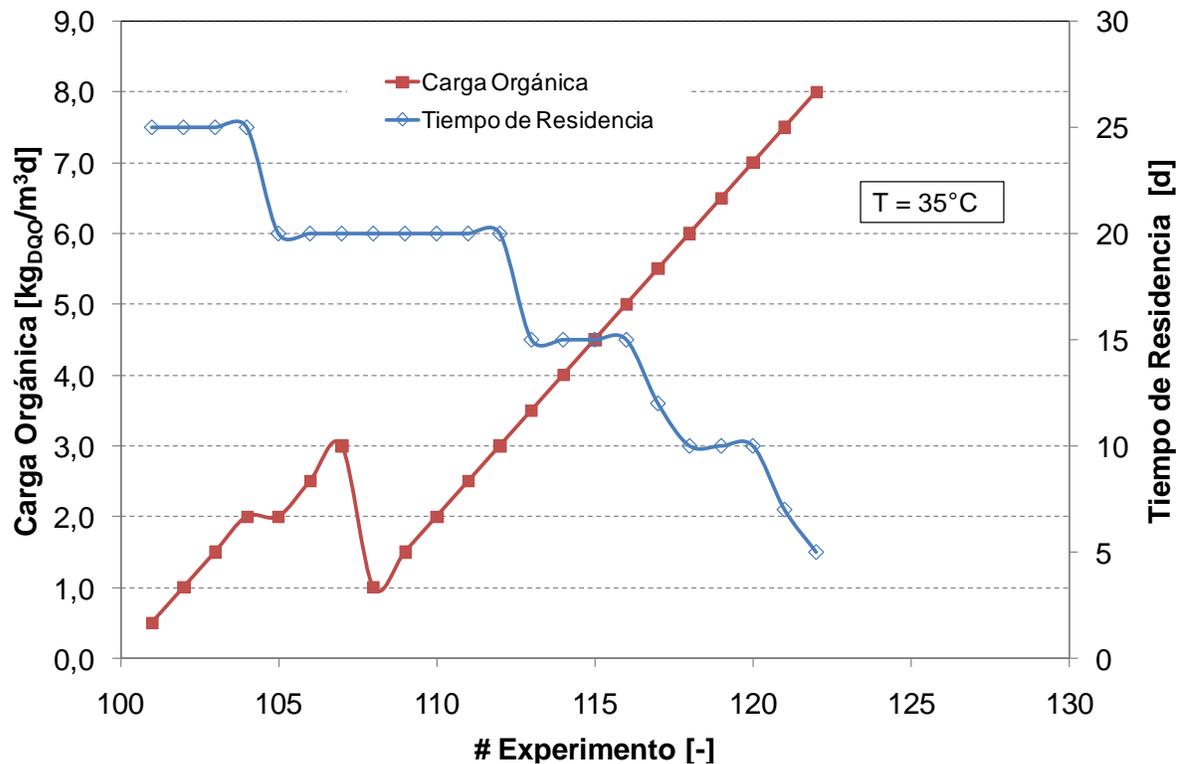


Figura 4.1: Aumento de la Carga Orgánica y Disminución Tiempo de residencia

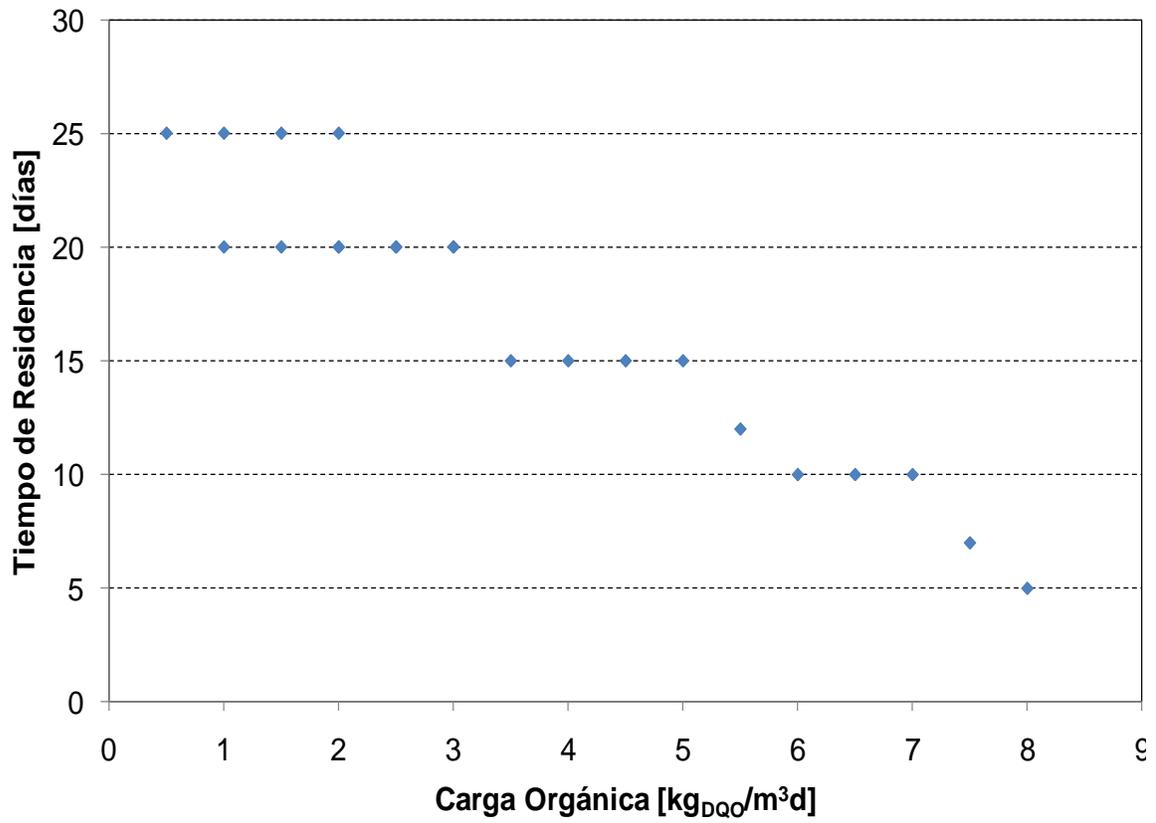


Figura 4.2: Tiempo de residencia - Carga Orgánica Diaria

Tabla 4.1: Experimentos realizados

# Exp	Tiempo residencia [días]	Carga orgánica diaria [kg DQO/m <sup>3</sup> d]	Temperatura [°C]	Relación mezcla fruta: estiércol	Flujo feed diario [ml/d]	Duración [días]
101	25	0,5	35	80:20	60	9
102	25	1	35	80:20	60	6
103	25	1,5	35	80:20	60	3
104	25	2	35	80:20	60	5
105	20	2	35	80:20	75	13
106	20	2,5	35	80:20	75	6
107	20	3	35	80:20	75	7
108	20	1	35	80:20	75	15
109	20	1,5	35	80:20	75	5
110	20	2	35	80:20	75	5
111	20	2,5	35	80:20	75	7
112	20	3	35	80:20	75	10
113	15	3,5	35	80:20	100	7
114	15	4	35	80:20	100	7
115	15	4,5	35	80:20	100	7
116	15	5	35	80:20	100	4
117	12	5,5	35	80:20	125	5
118	10	6	35	80:20	150	7
119	10	6,5	35	80:20	150	6
120	10	7	35	80:20	150	7
121	7	7,5	35	80:20	214	5
122	5	8	35	80:20	300	5
123	20	1	30	80:20	75	4
124	20	1,5	30	80:20	75	4
125	20	2	30	80:20	75	4
126	15	1,5	30	80:20	100	4
127	15	2	30	80:20	100	4
128	15	2,5	30	80:20	100	4
129	10	3	30	80:20	150	3
130	10	3,5	30	80:20	150	3
131	10	4	30	80:20	150	3
132	20	1	40	80:20	75	3
133	20	1,5	40	80:20	75	3
134	20	2	40	80:20	75	3
135	15	2	40	80:20	100	3
136	15	2,5	40	80:20	100	3
137	15	3	40	80:20	100	3
138	10	3,5	40	80:20	150	3
139	10	4	40	80:20	150	3
140	10	4,5	40	80:20	150	3

## 4.2. Operación del Reactor

Durante la operación del reactor se controlaron los parámetros operacionales de tal forma que se obtengan resultados valiosos para el estudio de la cinética de la digestión anaerobia. Algunos de estos parámetros debían mantenerse constantes durante la operación, como son el pH, la agitación y la temperatura, con excepción de los experimentos de variación de temperatura. El pH se desea mantener en un rango entre 6,4 y 7,0 para lo cual se fija un valor mínimo en 6,45 y máximo en 7,0. La temperatura se desea mantener constante en 35°C, 30°C y 40°C para cada grupo de experimentos. La agitación está generada por medio de un motor de agitación, este parámetro se mantiene constante en 200 RPM. Sin embargo, el número de RPM depende de la formación de espumas durante la operación.

La operación arranca con la fase de inicialización para obtener las condiciones anaeróbicas, seguido por la estabilización del proceso. Este proceso tarda de 8 a 15 días. Se mide la respuesta del sistema en términos de producción de biogás y consumo de hidróxido de sodio. Los parámetros manipulables se varían mediante los sistemas de control presentados en el apartado 3.1.1 (Figura. 3.1).

Una vez finalizado el tiempo de estabilización, durante los primeros cuatro experimentos el pH se mantuvo en valores cercanos a 7.0 lo que se encuentra dentro del rango de pH óptimo y el consumo de NaOH fue nulo. Pero en los experimentos posteriores cuando se aumentó la carga orgánica a 2 kg<sub>DQO</sub>/m<sup>3</sup>d con un tiempo de residencia de 20 días el pH bajo y se mantuvo durante el resto de la operación entre 6,46 a 6,55 con adición de NaOH. Durante los experimentos de variación de temperatura realizados a 30 y 40°C el pH se mantuvo en un rango de 6,51 a 6,54 con adición de hidróxido de sodio cada vez que el pH descendía a 6,45.

En todos los experimentos con excepción de los cuatro primeros, fue necesaria la adición de NaOH 1M para ajustar el pH dentro de los rangos óptimos ya que este tendía a bajar. A partir del quinto experimento el consumo de NaOH se mantuvo entre 10 y 36 ml/d para los 42 experimentos realizados como se observa en la figura 4.3.

El consumo de hidróxido de sodio depende básicamente de la variación del pH, por lo que la cantidad consumida diariamente varía de acuerdo a la acidez de la mezcla reactiva [39].

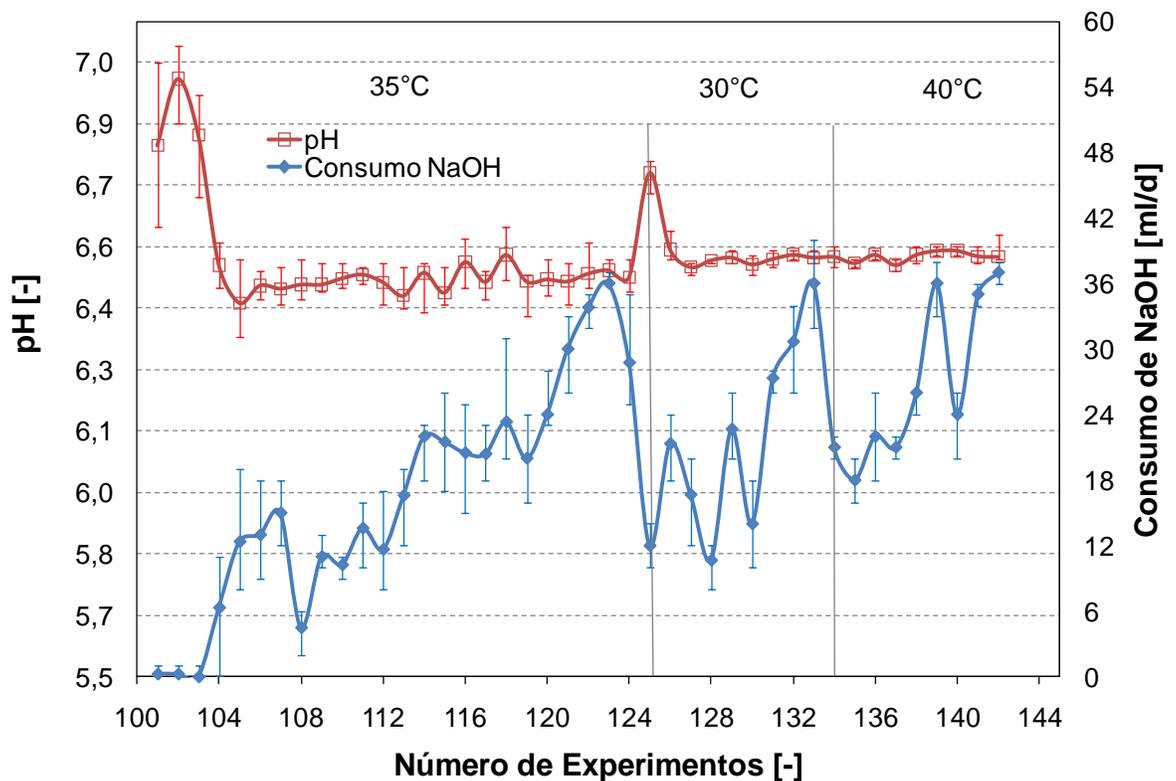


Figura 4.3: Variación del pH y Consumo de NaOH

La variación de pH y por ende la variación en el consumo de NaOH en los diferentes experimentos, se debe al cambio de alimentación, ya que hasta el experimento trece se trabajó

con una mezcla de desechos de fruta que incluía coco, mora y guanábana, mientras que para los experimentos posteriores se preparó la alimentación solo con mora y guanábana.

La temperatura es otro de los parámetros que se controló rigurosamente durante la operación del reactor. Para realizar los 40 experimentos se trabajó en tres bloques manteniendo la temperatura constante a 35°C, 30°C y 40°C en cada uno de los bloques. En los primeros veinte y dos experimentos se trabajó con una temperatura constante de 35°C con pequeñas variaciones que oscilaban entre 33°C y 36°C (Figura). Las pequeñas variaciones de temperatura de  $\pm 2^\circ\text{C}$  se deben al sistema de control detallado en el apartado 3.1.1. En los dieciocho experimentos restantes se mantuvo la temperatura constante a 30°C y 40°C con mínimas variaciones de  $\pm 1^\circ\text{C}$  como se observa en la figura 4.4.

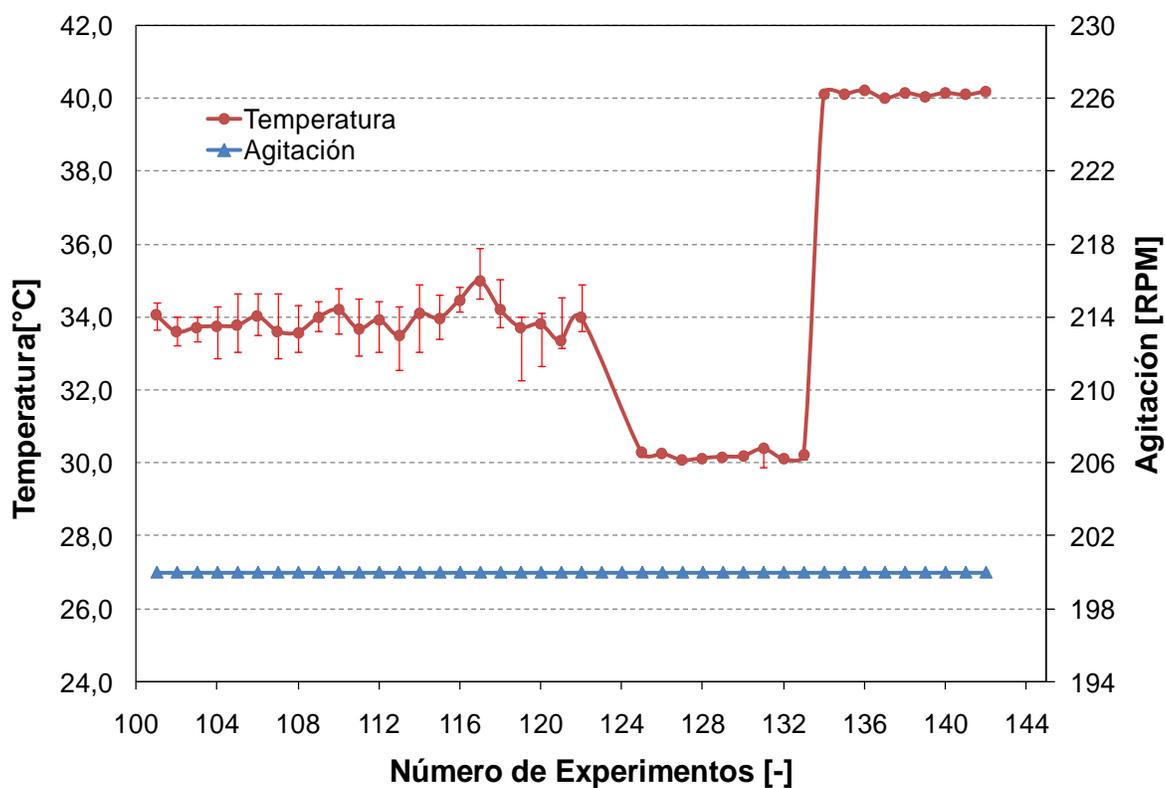


Figura 4.4: Variación de la temperatura y la velocidad de agitación

En los experimentos 123 – 131 se bajó la temperatura a 30°C y en los nueve experimentos restantes se subió la temperatura a 40°C, para estudiar la relación de la temperatura con la velocidad de reacción.

Al poner en marcha el reactor, se arrancó el motor de agitación haciéndolo girar a una velocidad de 200 RPM. A medida que avanza la reacción y se llevan a cabo los cuarenta experimentos planeados se observa la formación de espumas. Sin embargo, durante toda la experimentación, no se produjo una cantidad significativa de espuma que amerite un aumento en la velocidad de agitación. Es por ello que la agitación se mantuvo constante durante todo el tiempo de vida del reactor como se observa en la figura 4.4.

Por otra parte, la producción de biogás durante los 40 experimentos realizados es creciente conforme aumenta la carga orgánica y disminuye el tiempo de residencia, como se observa en la figura 4.5. Sin embargo, en los experimentos realizados a 35°C se presentaron algunas variaciones debido a los problemas operacionales que se tuvieron como: el ascenso y descenso brusco de la temperatura por problemas en el controlador automático y por el cambio en la alimentación ocasionando mayor acidez en la mezcla reactiva. Esto produjo que la operación se paralice durante un mes hasta estabilizar nuevamente al reactor y continuar con los experimentos restantes en los que la producción de gas volvió a la normalidad. En los experimentos de variación de temperatura no se presentaron problemas por lo que a 30°C y 40° la producción de gas fue aumentando a medida que avanzaban los experimentos.

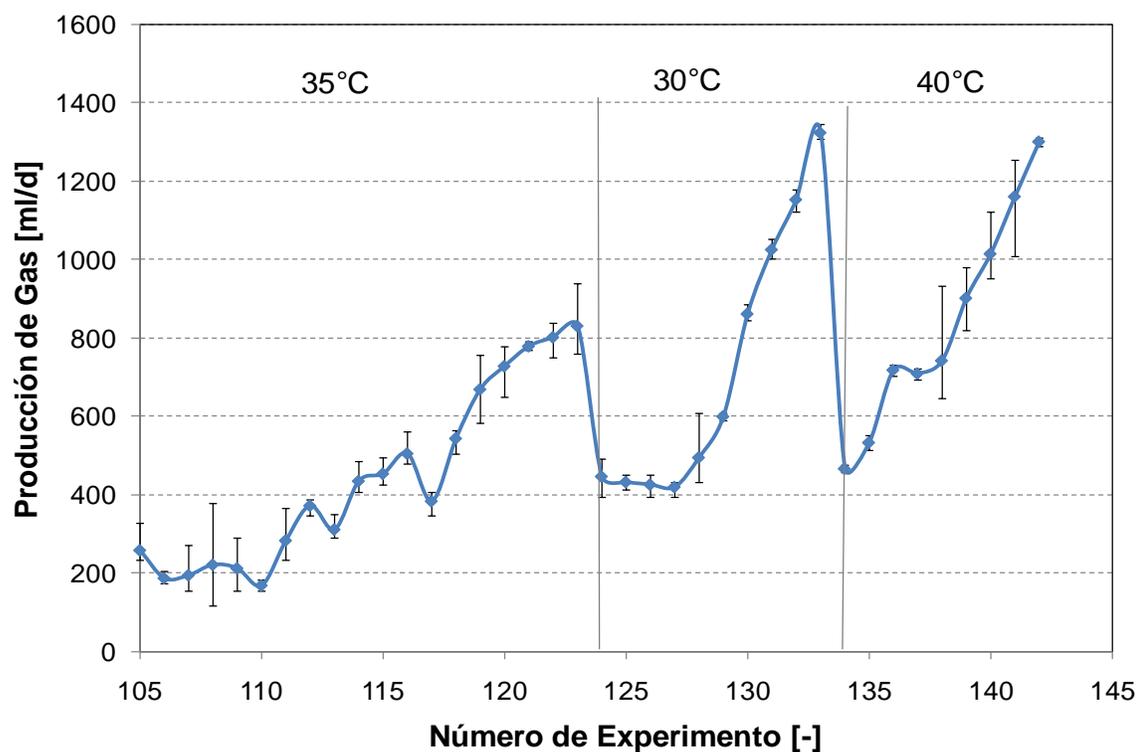


Figura 4.5: Producción de Biogás

### 4.3. Resultados de la Caracterización del Proceso de Digestión Anaerobia

Los resultados que se obtuvieron de la caracterización tanto de la materia prima como de la mezcla reactiva se presentan a continuación.

#### 4.3.1. Caracterización de la Materia Prima

La materia prima que se utilizó para la realización de este proyecto fue estiércol vacuno y desechos de fruta de mora y guanábana. El estiércol para preparar la alimentación debe ser fresco para que no varíe su composición original. De igual forma los desechos de fruta una vez recibidos se los tritura para reducir su tamaño y formar una pasta homogénea la cual se mezcla con estiércol y agua para preparar la mezcla de alimentación. Los desechos de fruta deben ser bien triturados para evitar la obstrucción de la manguera de alimentación y de

igual forma no es recomendable un alto contenido de sólidos en la mezcla reactiva. El pH de los desechos frescos muestra que la mora presenta mayor acidez que la guanábana debido a su composición natural. Los sólidos totales y totales orgánicos presentes en las muestras corresponden a los residuos de las semillas, cascaras y pulpa que se encuentran en los desechos de mora y guanábana. En cuanto a los valores de concentración de materia orgánica de la mezcla de alimentación, DQO, varía de acuerdo a la proporción de mora y guanábana empleada y a las condiciones de los desechos y estiércol que se utilizó para preparar cada mezcla.

Tabla 4.2: Caracterización de la materia Prima

<b>Desechos</b>	<b>DQO [kg<sub>DQO</sub>/m<sup>3</sup>]</b>	<b>Sólidos Totales [g<sub>TS</sub>/g]</b>	<b>Sólidos Totales Orgánicos [g<sub>OTS</sub>/g]</b>	<b>pH</b>
Mora	52,13	0,129	0,018	5,07
Guanábana	47,34	0,131	0,022	5,19
Estiércol vacuno	49,67	0,146	0,034	5,58
<b>Mezclas</b>		<b>[mg/ml]</b>	<b>[mg/ml]</b>	<b>pH</b>
Mezcla 1	57,20	3,084	0,022	5,89
Mezcla 2	43,60	9,060	0,280	6,04
Mezcla 3	60,40	5,539	0,047	6,03
Mezcla 4	58,80	3,432	0,030	5,67
Mezcla 5	79,60	4,387	0,038	6,34
Mezcla 6	92,80	13,738	0,139	5,78
Mezcla 7	66,20	3,068	0,026	5,92
Mezcla 8	78,20	1,370	0,007	6,01
Mezcla 9	81,00	8,560	0,197	5,95
Mezcla 10	67,60	13,414	0,163	5,89
Mezcla 11	79,00	6,072	0,063	5,96
Mezcla 12	94,00	12,390	0,160	6,03
Mezcla 13	42,00	6,203	0,079	6,05
Mezcla 14	51,30	6,129	0,059	5,64

### 4.3.2. Caracterización de la Mezcla Reactiva

La concentración de DQO dentro del reactor tiende a disminuir a medida que avanza la reacción. Los análisis de DQO se realizan al iniciar y al finalizar cada experimento, para tener conocimiento de las condiciones en las que se encuentra la reacción y saber si la materia orgánica que se está alimentando se degrada al final del periodo de tiempo de cada experimento. Por los problemas ya mencionados, no en todos los experimentos se logró degradar la materia orgánica, pues en dos ocasiones el reactor salió de la fase metanogénica y paso por un proceso de estabilización en el que no se consiguió degradar la materia orgánica. A continuación en la figura 4.6 se puede observar las concentraciones de DQO al inicio y final de cada uno de los 40 experimentos realizados.

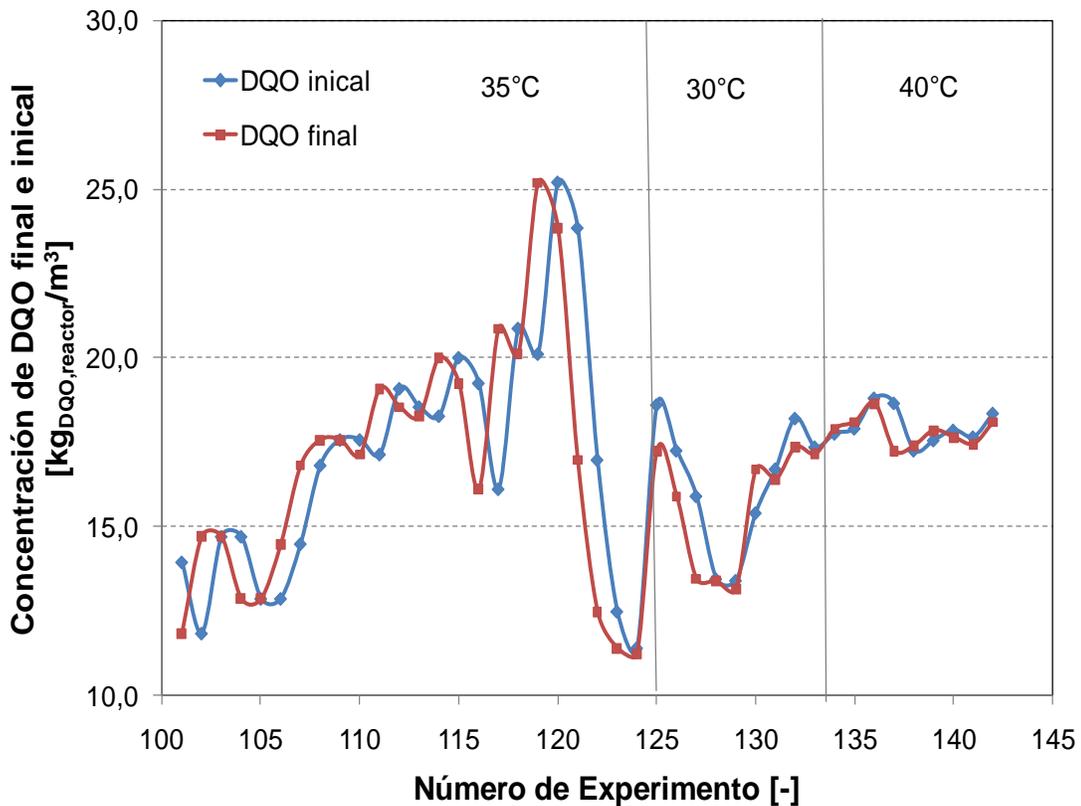


Figura 4.6: Concentración de DQO al inicio y final de cada experimento

La concentración de las mezclas de alimentación preparadas a base de mora y guanábana se encuentran por encima de la concentración de DQO dentro del reactor durante todo el proceso de experimentación como se esperaba (figura 4.7).

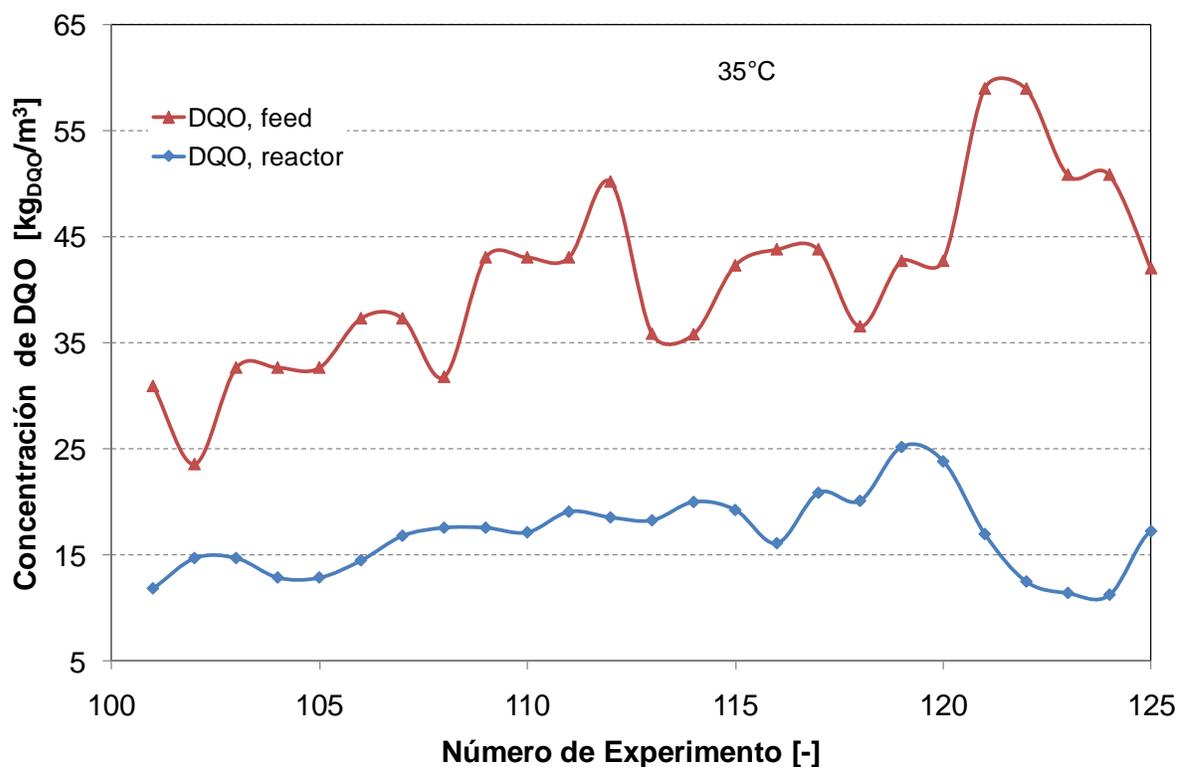


Figura 4.7: Concentración de DQO del concentrado de la alimentación y Concentración de DQO de la mezcla reactiva

La cantidad de DQO que se alimenta diariamente al reactor se fue aumentando conforme avanzan los experimentos como se observa en la figura 4.8, mientras la concentración de DQO dentro del reactor permanece dentro de un rango inferior lo que indica una buena degradación de la materia orgánica. Sin embargo, se presentan variación en la concentración de DQO de la mezcla reactiva debido al cambio de alimentación, a los procesos de estabilización en los que se disminuye la carga orgánica y al hecho de volver a poner en marcha al reactor y reiniciar el proceso de digestión anaerobia.

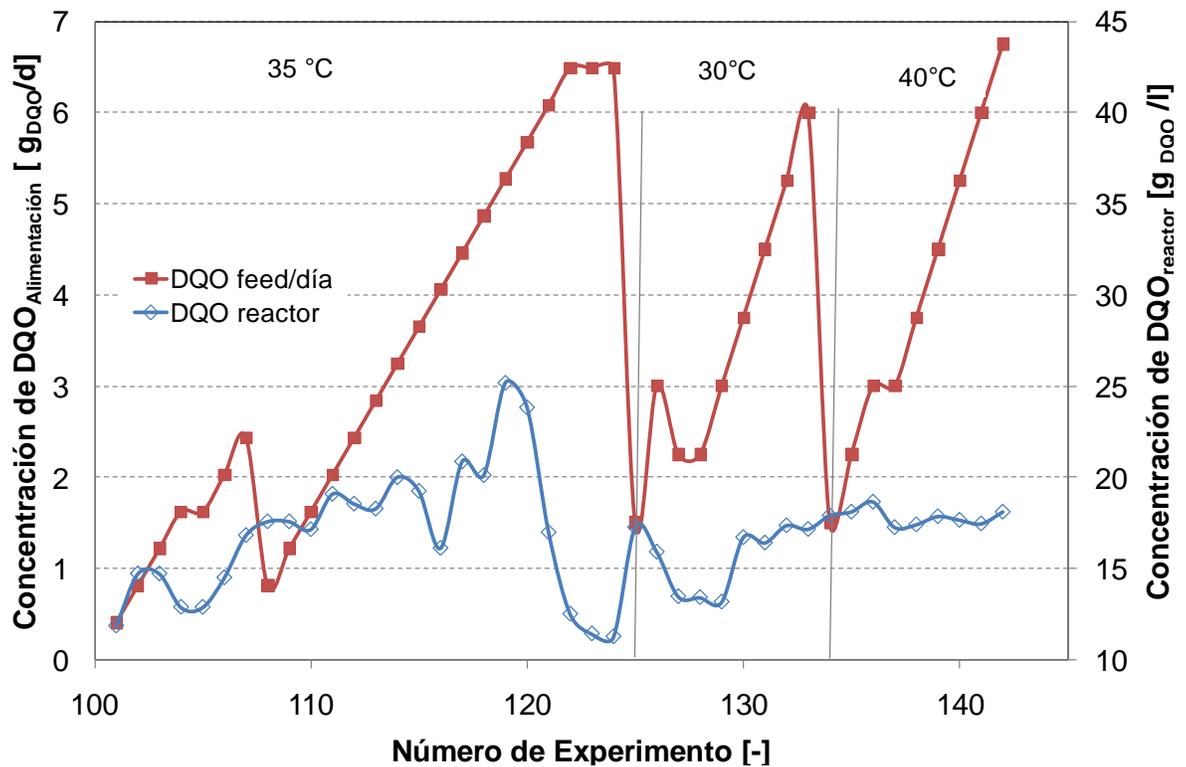


Figura 4.8: Concentración de DQO alimentado diariamente

### 4.3.3. Caracterización del Fertilizante Orgánico (Biol)

#### 4.3.3.1. Concentración de Nitrógeno Total en el Reactor

Se realizaron en total dos análisis para determinar la concentración de nitrógeno total en el reactor, el primero se realizó en el segundo mes de operación y el otro al final de todo el proceso. Se encontró que la concentración de nitrógeno total se encuentra entre 4600 y 5400 [mg/l].

#### 4.3.3.2. Sólidos Totales y Sólidos Totales Orgánicos

Los análisis realizados con una frecuencia de tres veces por semana, para determinar la concentración de sólidos totales y sólidos totales orgánicos (oTS) dentro del reactor arrojaron

resultados favorables como se observa en la figura 4.9 y 4.10, en donde la composición tanto de los sólidos totales como volátiles se encuentra dentro de los límites óptimos. Los sólidos totales para procesos eficientes de digestión anaerobia en fase líquida se deben encontrar en valores inferiores al 5% o 5mg/ml TS y para los sólidos totales orgánicos los rangos aceptables están entre el 60 y 80% de los sólidos totales (sección 2.7.1 y 2.7.2).

Los sólidos totales presentan una gráfica ascendente debido al aumento de la carga orgánica que se alimenta al reactor a medida que avanzan los experimentos, sin embargo no superan el límite permitido (5%) ya que a medida que se lleva a cabo el proceso de digestión anaerobia los sólidos totales se estabilizan. Los sólidos totales orgánicos tienden generalmente a aumentar.

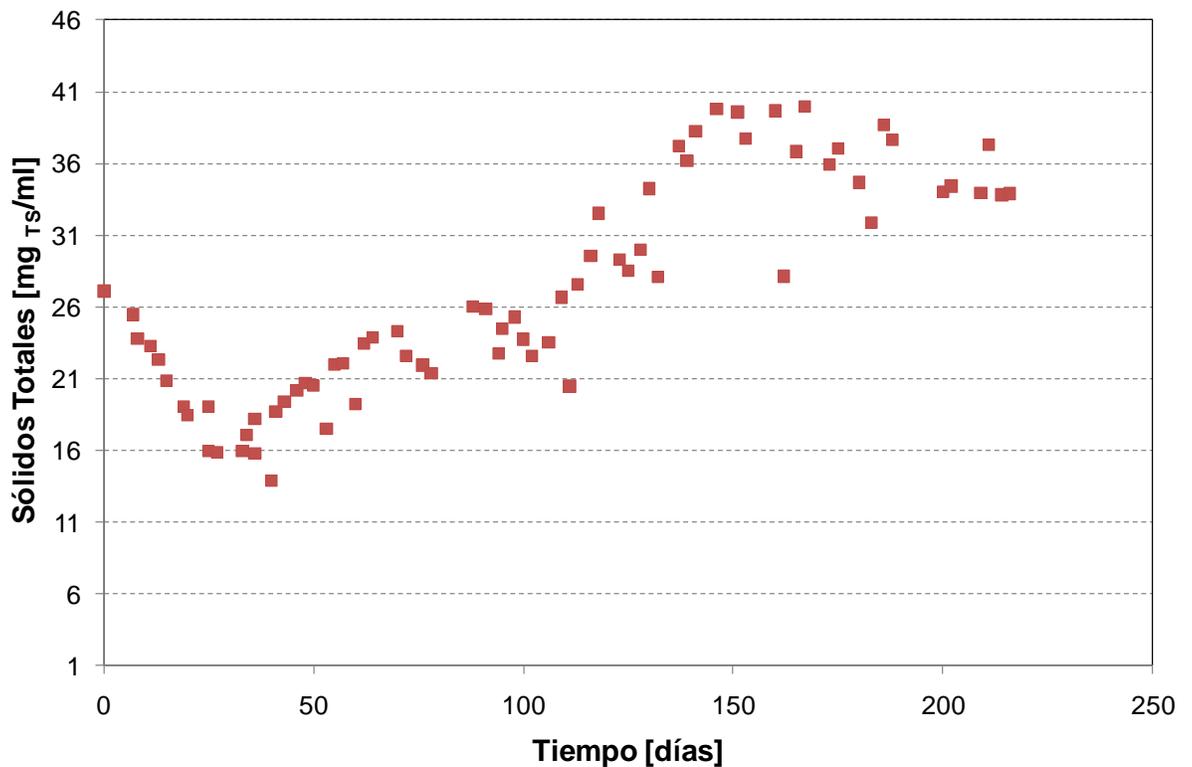


Figura 4.9: Sólidos Totales del Fertilizante Orgánico

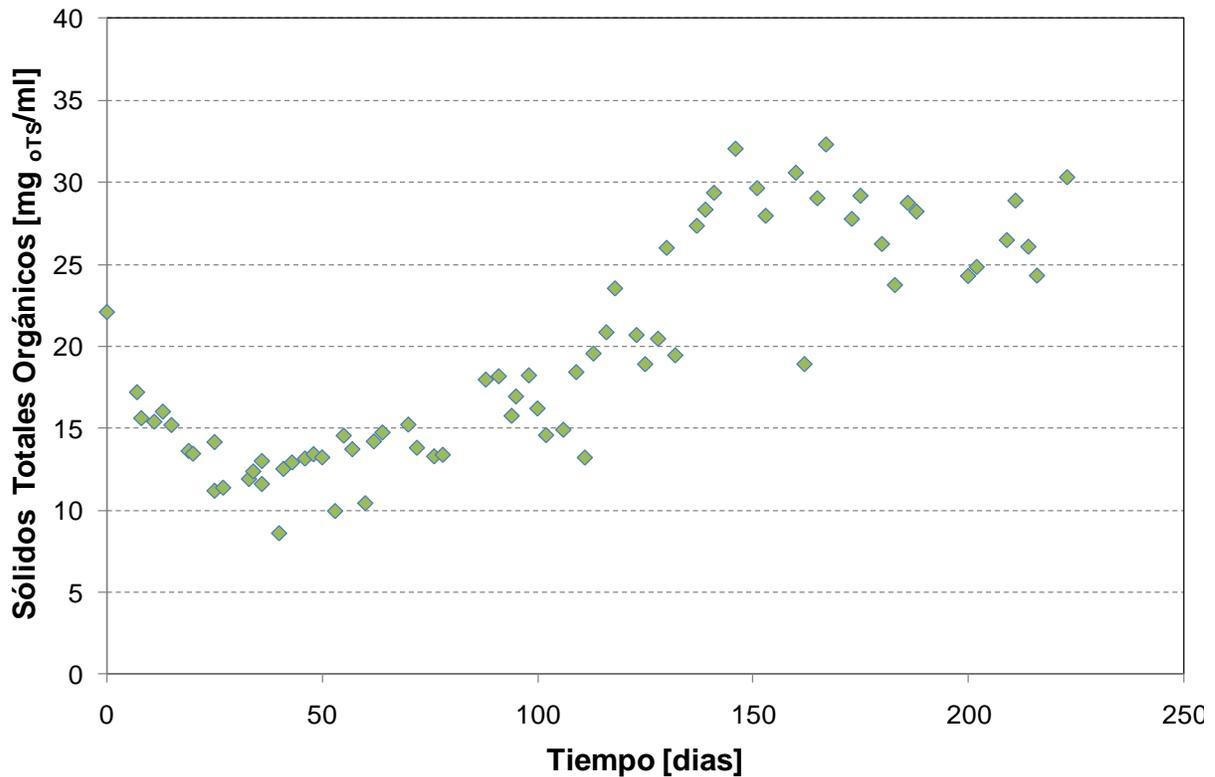


Figura 4.10: Sólidos Totales Orgánicos del Fertilizante Orgánico

#### 4.3.3.3. Sólidos Suspendidos y Disueltos

De igual forma los análisis de sólidos suspendidos y disueltos, muestran resultados similares a los obtenidos con las mezclas sin centrifugar. La tendencia de la gráfica de los sólidos totales disueltos asciende hasta estabilizarse y se encuentra en valores inferiores al 2% o 2mg/ml de sólidos suspendidos mientras que los sólidos suspendidos se encuentran entre el 6 y 12%. Esto se debe a que la cantidad de biomasa es alta. Por otro lado, la gráfica de los sólidos volátiles (figura 4.12) se mantiene dentro de un rango conforme se degrada la materia orgánica mientras se lleva a cabo el proceso de digestión anaerobia, encontrándose en valores inferiores al 80% para los sólidos disueltos volátiles y entre el 80 y 100% para los sólidos suspendidos volátiles.

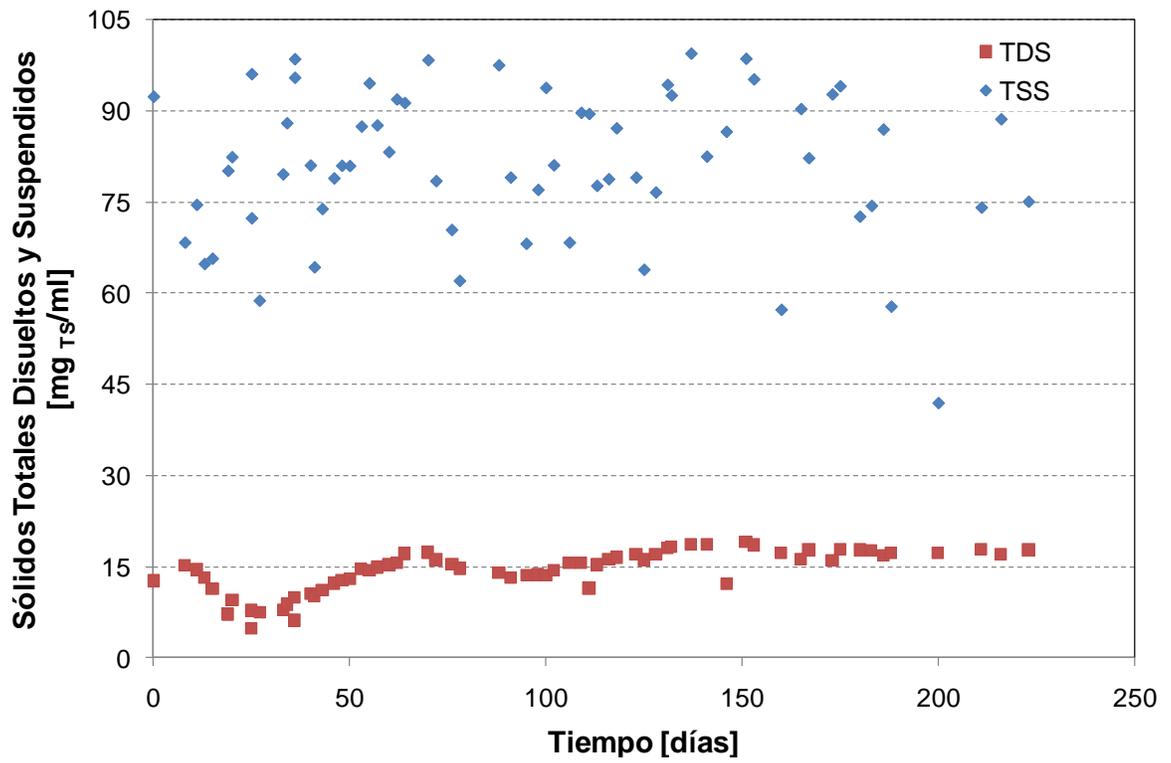


Figura 4.11: Sólidos totales disueltos y suspendidos del fertilizante orgánico

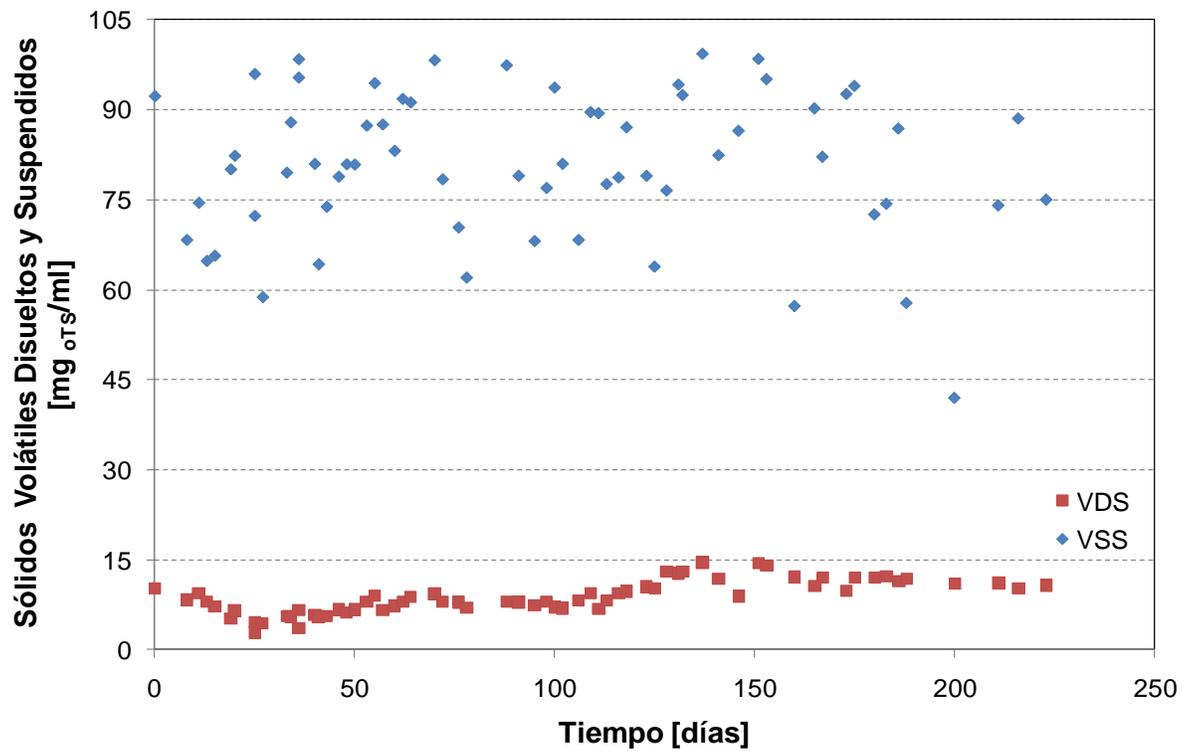


Figura 4.12: Sólidos totales orgánicos disueltos y suspendidos

#### 4.3.4. Caracterización del Biogás

Se realizaron dos pruebas diferentes para determinar la calidad del gas producido, como ya se explicó en el apartado 3.3.3. La primera prueba es el análisis cualitativo de quemado, realizado cada vez que se extrae gas del sistema. Con esta prueba se logró quemar el gas por sí solo, generando una llama de color azul característica del metano como se observa en la figura 4.13.

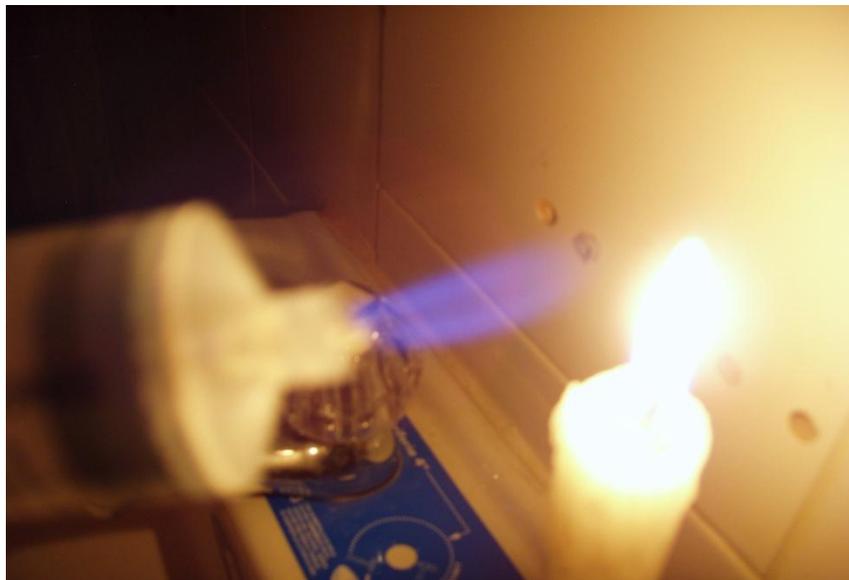


Figura 4.13: Análisis de quemado

El segundo análisis que se realiza es determinar cuantitativamente la composición del biogás por absorción del  $\text{CO}_2$ . Los resultados que se obtienen muestran que el biogás generado por el biodigestor se encuentra dentro de los rangos óptimos para la composición de biogás entre 57% y 71% (sección 2.4.1). A continuación se presenta la tabla con los resultados obtenidos de los experimentos que se realizaron para determinar la composición del biogás.

Tabla 4.3: Composición del biogás producido en el biorreactor de laboratorio

#Exp	T[°C]	Tiempo [días]	Carga Orgánica [Kg DQO/m <sup>3</sup> .d]	Porcentaje de Metano % (CH <sub>4</sub> )	Porcentaje de Dióxido de Carbono % (CO <sub>2</sub> )
Exp 118	35	15	6	71	29
Exp 119	35	10	6,5	69	31
Exp 122	35	5	8	68	32
Exp 125	30	20	2	64	36
Exp 128	30	15	2,5	58	42
Exp 137	40	15	3	58	43
Exp 139	40	10	4	57	43

#### 4.4. Evaluación de Resultados

Se realizaron un total de cuarenta experimentos en tres bloques a 35°C, 30°C y 40°C para determinar la dependencia de la temperatura con la velocidad de producción de biogás. A la vez que se aumentó conforme avanzaban los experimentos la carga orgánica diaria y se disminuía sistemáticamente el tiempo de residencia con el fin de encontrar la relación de estos parámetros con la velocidad de producción de biogás. Relaciones que se presentan a continuación.

La producción de gas resultado del proceso de la digestión anaerobia fue aumentando a medida que se disminuía el tiempo de residencia y aumentaba la carga orgánica. De igual forma la producción de gas aumenta al aumentar la temperatura como se observa más adelante.

En la figura 4.14 se puede observar como la producción de biogás aumenta linealmente con la carga orgánica. Se puede observar que la producción de gas es además inversamente proporcional al tiempo de residencia de la materia orgánica dentro del reactor, ya que la producción de gas se incrementa a medida que el tiempo de residencia disminuye. De igual

forma, se observa que la temperatura es directamente proporcional a la velocidad de producción de biogás, ya que a 40°C se presenta la mayor producción de biogás. Como se ve en la figura 4.14 a 35°C no se tuvo una buena producción debido a los problemas operacionales que se presentaron durante los 7 meses que se trabajó a 35°C pues los cambios bruscos de temperatura ocurridos por los cortes de luz así como la adición de naranjilla a la mezcla de alimentación interrumpió la fase metanogénica bajando la eficiencia de la población bacteriana. A 30 y 40°C se trabajó con cargas de 1 hasta 4  $\text{kg}_{\text{DQO}}/\text{m}^3\text{d}$ , pues estos experimentos adicionales se realizaron con el fin de encontrar la variación de la constante cinética  $k$  a diferentes temperaturas para encontrar la energía de activación para el proceso como se verá más adelante.

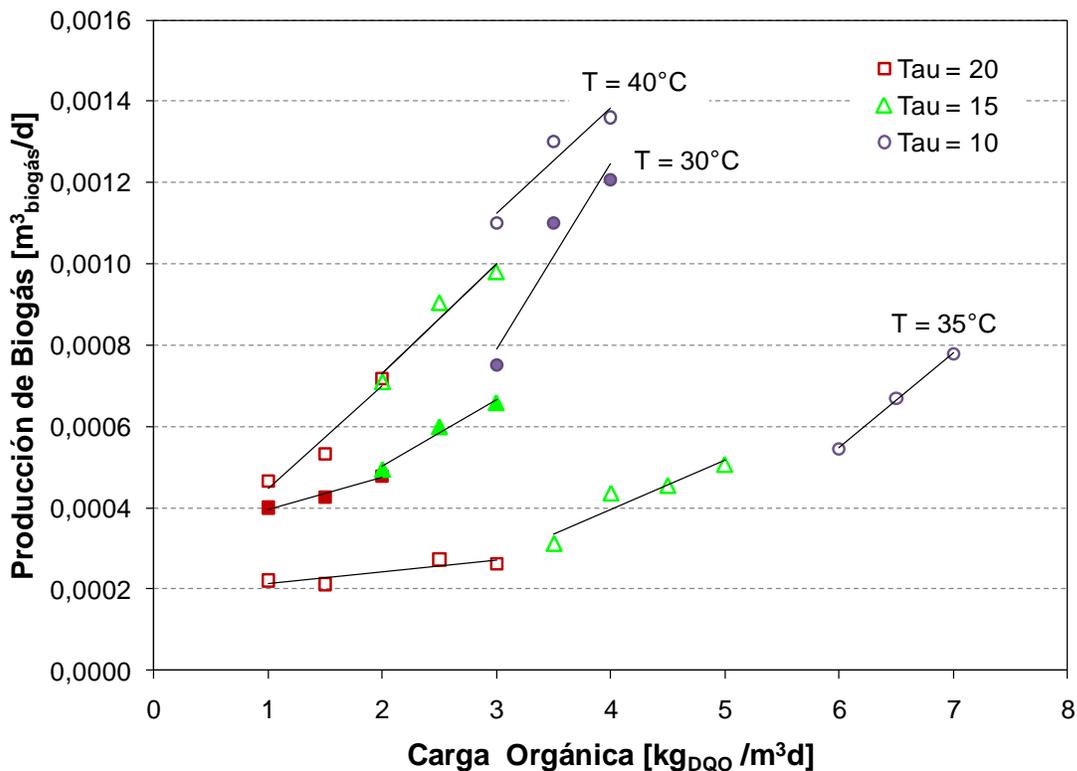


Figura 4.14: Producción de gas en función de la carga orgánica a diferentes temperaturas

La cantidad de concentrado o materia orgánica que se alimenta al reactor diariamente aumenta a medida que avanzan los experimentos y se reduce el tiempo de residencia de la materia orgánica dentro del biodigestor. En la figura 4.15 se observa que la producción de gas es directamente proporcional al aumento de la cantidad de la materia orgánica que se alimenta diariamente al reactor, lo que indica que el proceso de digestión anaerobia se está llevando a cabo correctamente ya que la materia orgánica que se alimenta se degrada óptimamente dando como resultado una producción de gas creciente. A continuación se muestra gráficamente el incremento lineal de la producción de biogás a medida que aumenta la concentración de la mezcla de alimentación.

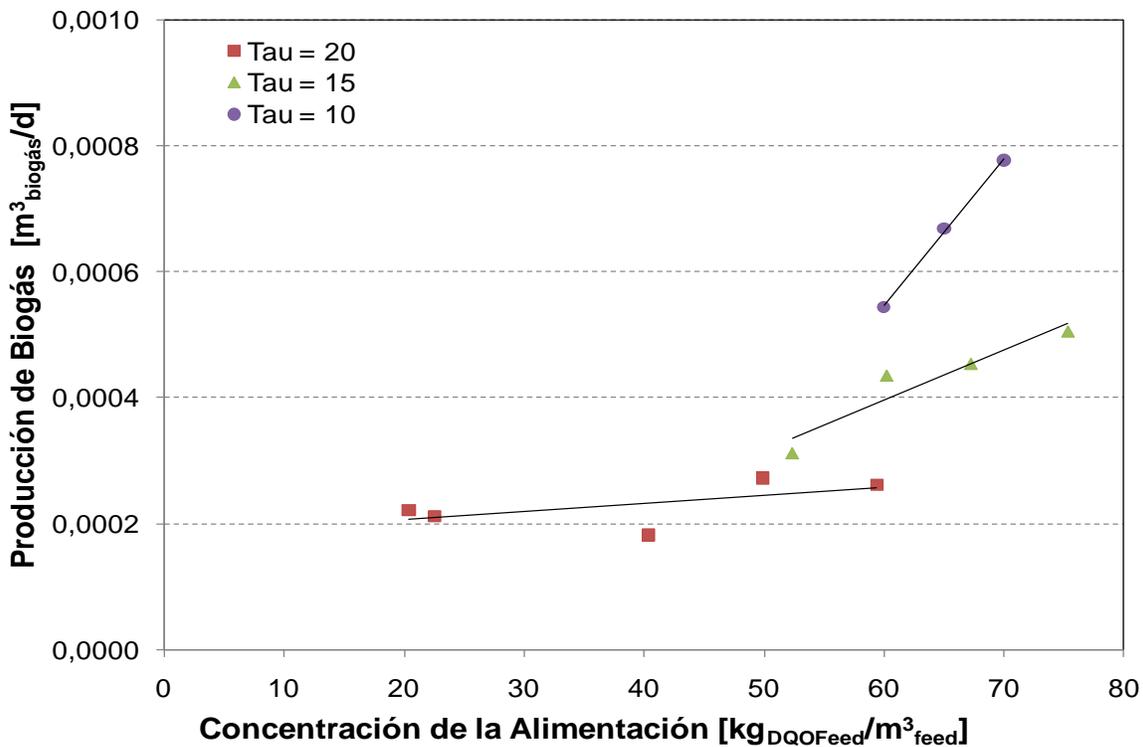


Figura 4.15: Producción de biogás en función de la concentración de la alimentación

En la figura 4.16 se observa la producción de biogás relacionada con la variación de DQO de la mezcla reactiva. A 35 °C como en las figuras anteriores se observa la más baja producción de biogás debido a los problemas operacionales descritos anteriormente.

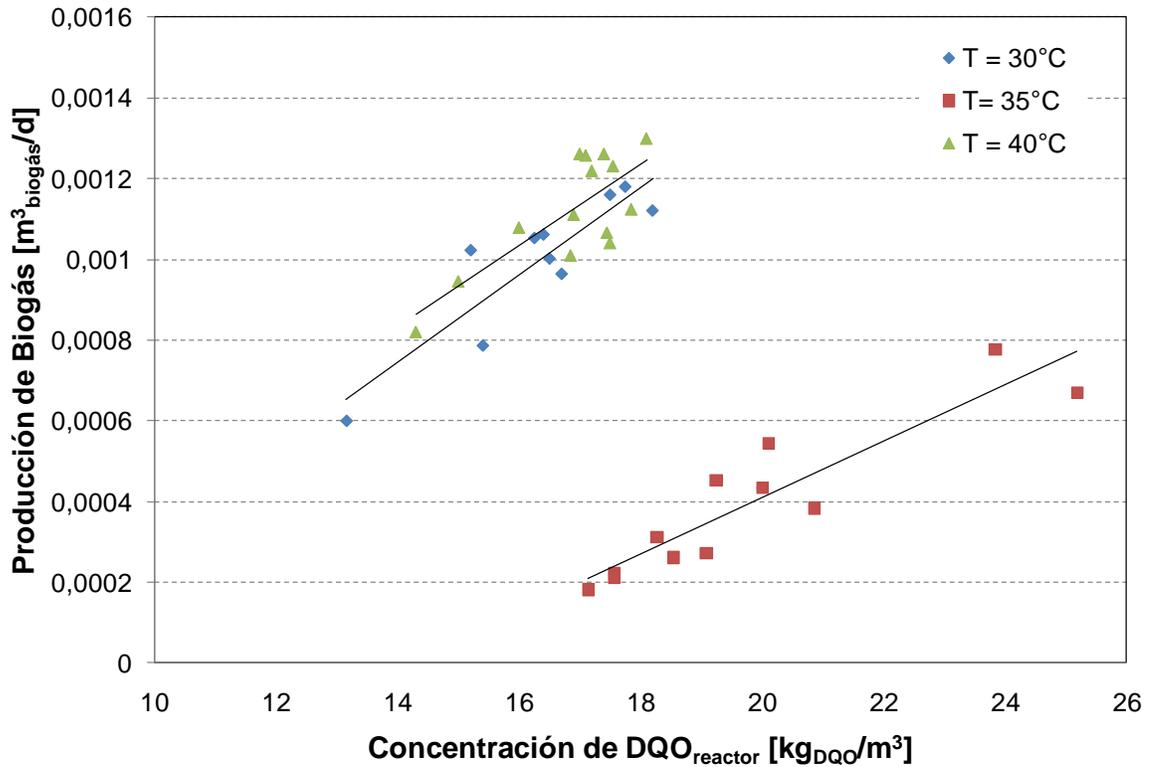


Figura 4.16: Producción de biogás – Concentración DQO en el Reactor

La concentración de la materia orgánica dentro del reactor fue aumentando conforme se avanzaba con los experimentos y se disminuía el tiempo de residencia. La degradación de esta materia orgánica tuvo algunas variaciones por los problemas de cambios bruscos de temperatura que se presentaron en el transcurso de la operación a 35°C. Durante los cuales las bacterias bajaron su actividad degradadora y en un momento colapsaron, por lo que fue necesario añadir una cantidad de inóculo para reactivar el proceso de digestión anaerobia. Durante estos experimentos la materia orgánica se acumuló, por lo que la concentración de

DQO medida al finalizar el experimento fue mayor a la concentración medida al iniciar el experimento. Una vez solucionados estos problemas, la materia orgánica que se alimentaba diariamente al reactor se degradó como se esperaba en el resto de experimentos a 35°C y en los realizados a 30°C y 40°C.

En la tabla 4.4 se presenta la concentración de DQO de la mezcla reactiva al inicio y final de cada experimento.

Tabla 4.4: Concentración de DQO al inicio de y final de cada carga orgánica alimentada

<b>Carga Orgánica</b> [kgDQO/m <sup>3</sup> .d]	<b>Concentración inicial mezcla reactiva</b> [kgDQO/m <sup>3</sup> ]	<b>Concentración final mezcla reactiva</b> [kgDQO/m <sup>3</sup> ]
0,5	25,8	21,9
1	31,1	32,5
1,5	32,5	32,4
2	32,5	31,7
2,5	31,7	35,3
3	35,3	34,3
3,5	34,3	33,8
4	33,8	37
4,5	37	35,6
5	35,6	29,8
5,5	29,8	38,6
6	38,6	37,2
6,5	37,2	46,6
7	46,6	44,1
7,5	44,1	31,4
8	31,4	23,1

En la figura 4.17 se presenta la producción específica de biogás de acuerdo a la carga orgánica diaria alimentada al reactor, así como la producción específica en base al DQO removido en el proceso y en la figura 4.18 se muestra la remoción de DQO a distintas cargas orgánicas alimentadas.

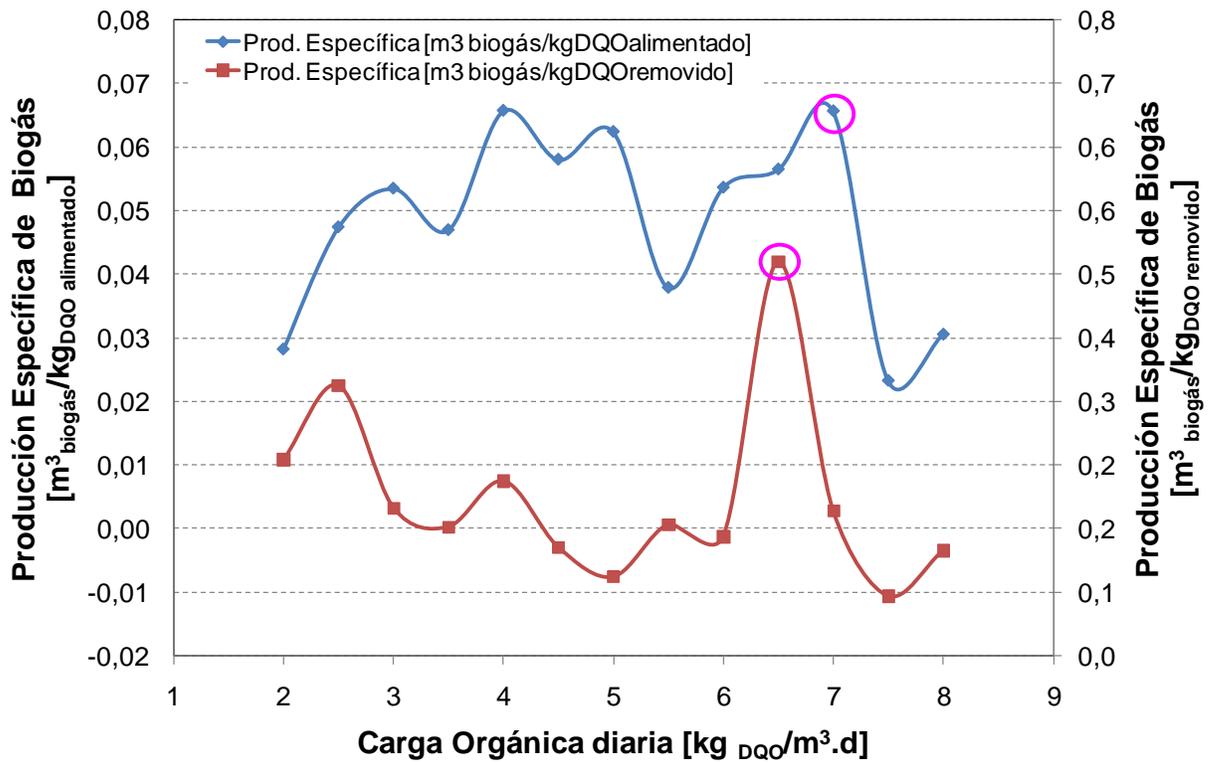


Figura 4.17: Producción específica de biogás a distintas cargas de alimentación.

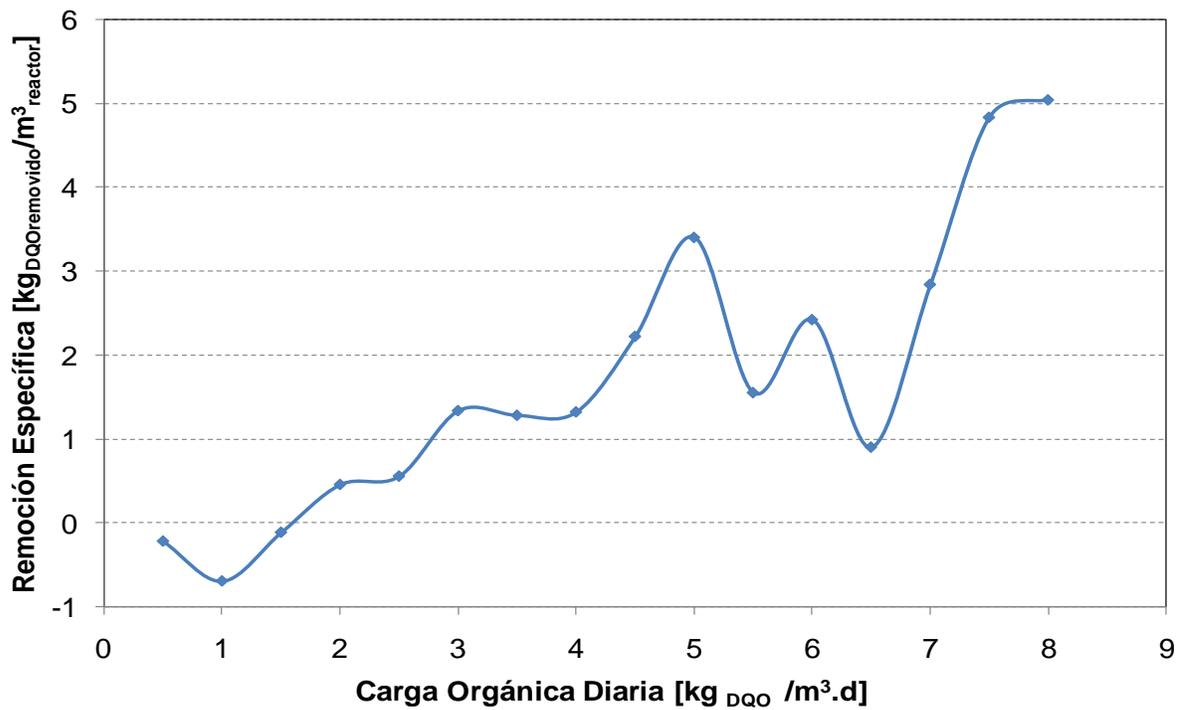


Figura 4.18: Remoción específica de DQO a distintas cargas de alimentación.

Como se observa en la figura 4.18 la remoción específica máxima de DQO es de  $5,040 \frac{kg_{DQOremovido}}{m^3_{reactor}}$  cuando la carga orgánica es de  $8 \frac{kg_{DQO}}{m^3d}$  con un tiempo de residencia de 5 días y a una temperatura constante de 35°C. La figura 4.18 muestra una tendencia lineal conforme se incrementa la carga orgánica diaria alimentada al reactor. Se observan pequeñas variaciones en la remoción específica de DQO a causa de los problemas operacionales que se presentaron. La producción específica de biogás muestra un máximo de producción de  $0,0656 \frac{m^3_{biogás}}{kg_{DQOalimentado}}$  cuando se trabaja con una carga orgánica diaria de  $7 \frac{kg_{DQO}}{m^3d}$ . La máxima producción específica de biogás por kilogramo de DQO removido es de  $0,49 \frac{m^3_{biogás}}{kg_{DQOremovido}}$  cuando la carga orgánica es de  $6,5 \frac{kg_{DQO}}{m^3d}$ . Por lo que la carga orgánica óptima para trabajar se encuentra en el rango de  $6,5 \frac{kg_{DQO}}{m^3d}$  a  $8 \frac{kg_{DQO}}{m^3d}$ .

#### 4.5. Cinética Obtenida

Con los datos obtenidos de cada uno de los experimentos realizados durante los nueve meses que se mantuvo operando al biorreactor, y mediante el método diferencial detallado en el apartado 2.10 se ajustan dichos datos para encontrar la velocidad de reacción para la digestión anaerobia.

Para encontrar la cinética de la digestión anaerobia se ha decidido emplear el método diferencial, ya que es un método muy útil para cinéticas complejas y por la cantidad de datos que se ha recogido en los nueve meses de operación es factible construir una ecuación cinética que se ajuste a los datos, realizando los cálculos previos necesarios para utilizar el método diferencial. A continuación se detalla cada uno de los ajustes.

#### 4.5.1. Ajuste a la Ley de Potencia

Se procedió directamente a ajustar los datos experimentales a la ecuación 4.1. Para linealizar dicha ecuación se sacó el logaritmo a ambos lados de la ecuación 4.1. Debido a que la velocidad de reacción está medida en base a la producción de gas se utilizó el valor teórico de degradación específica de 1 kg<sub>DQO</sub> degradado para producir 350 litros de metano para obtener la velocidad de reacción en kg<sub>DQO</sub> degradado. Las variables utilizadas para esto son la concentración de DQO de la mezcla reactiva y la producción de gas. Matemática y gráficamente se presenta esto a continuación.

$$-R_A = k_A C_A^n \quad [4.1]$$

Donde

$$R_A = \text{Vel. de Prod. de biogás expresada como la Vel. de degradación} \quad \left[ \frac{\text{kg}_{\text{DQO,degradado}}}{\text{m}^3_{\text{reactor}} \cdot \text{d}} \right]$$

$$C_A = \text{Concentración de DQO en el reactor} \quad \left[ \frac{\text{kg}_{\text{DQO}}}{\text{m}^3} \right]$$

$$k_A = \text{Constante cinética} \quad [\text{d}^{-1}]$$

$$n = \text{Orden de reacción} \quad [-]$$

La ecuación linealizada se expresa de la siguiente manera:

$$\log(-R_A) = n \log C_A + \log k_A \quad [4.2]$$

Continuando con el procedimiento del método diferencial se gráfica el log  $R_A$  versus el log  $C_A$  (figura 4.19- 4.20- 4.21) para de este modo obtener la expresión cinética y encontrar el orden de reacción y el valor de la constante cinética para la digestión anaeróbica de desechos de fruta a 30°C, 35°C y 40°C.

El ajuste de los datos experimentales para 30 y 35°C es muy bueno ya que se ajustan perfectamente a una recta por lo que se obtiene un  $R^2$  cercano a uno para las dos gráficas. Mientras el ajuste a la curva de los experimentos a 40°C tiene muchas variaciones y no se ajusta a la recta de manera satisfactoria. La razón para esto es que probablemente no se dejó estabilizar el proceso durante los experimentos a esta temperatura.

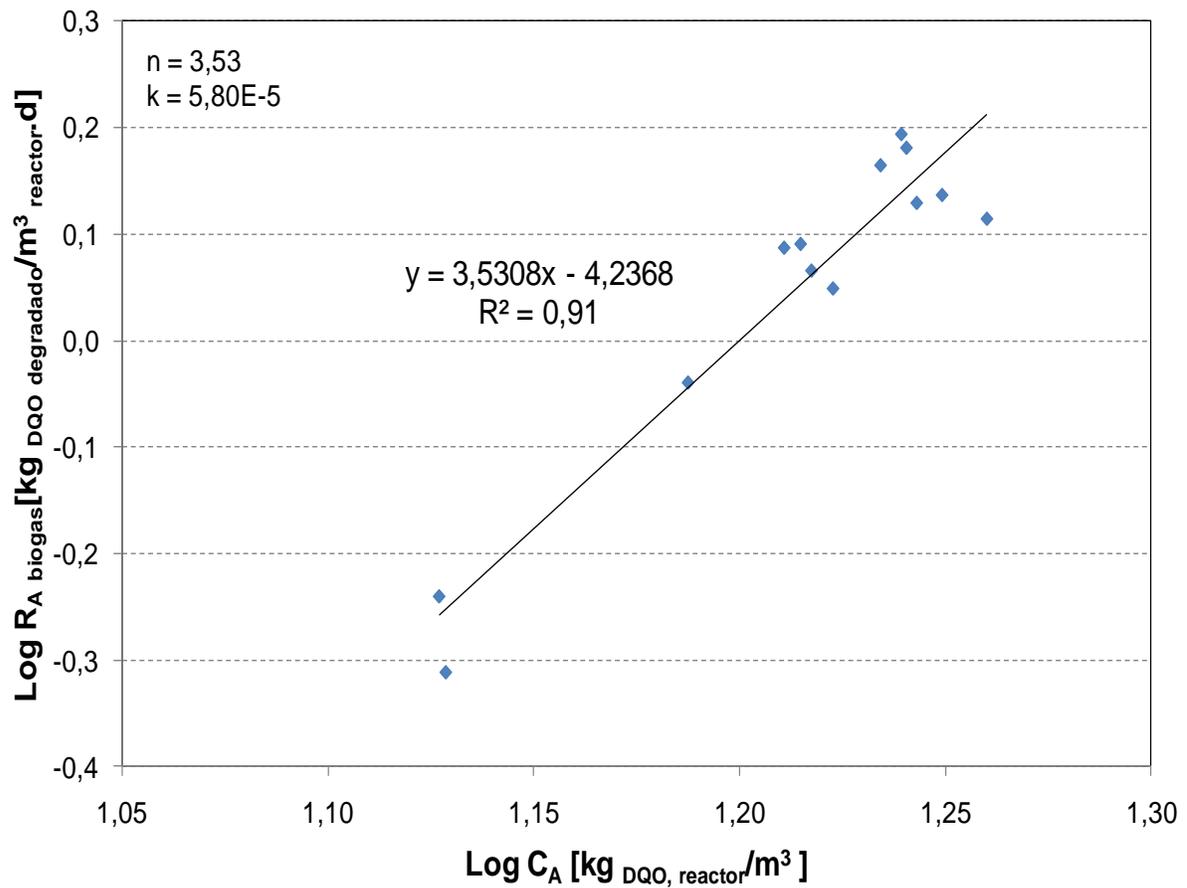


Figura 4.19: Ajuste a la ley de potencia a 30°C

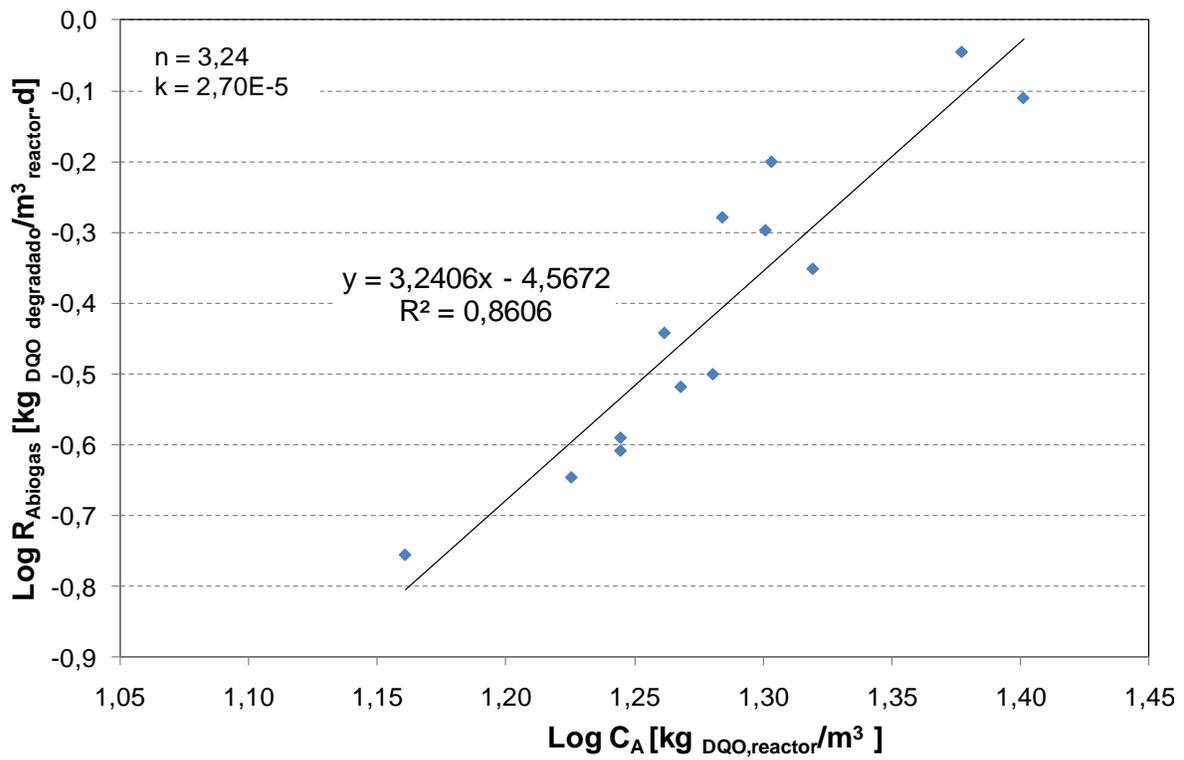


Figura 4.20: Ajuste a la ley de potencia a 35°C

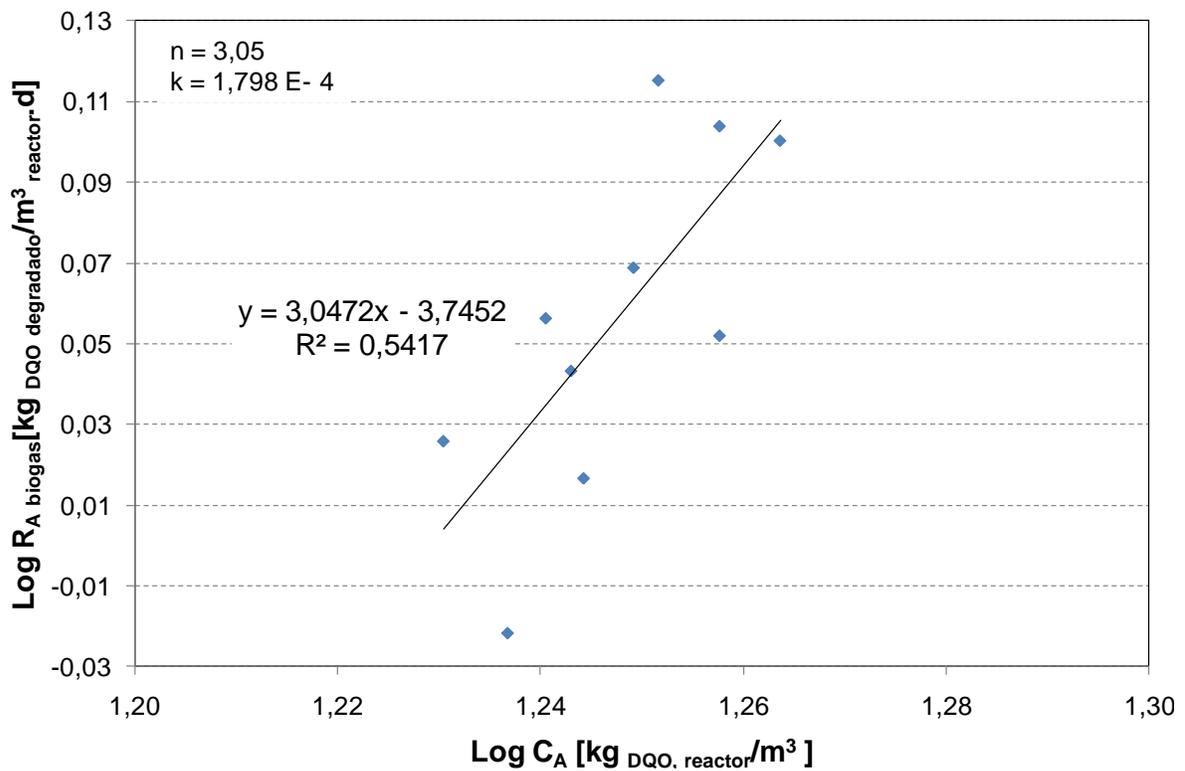


Figura 4.21: Ajuste a la ley de potencia a 40°C

Como se observa en las figuras 4.19 – 4.21 la pendiente para cada una de las gráficas a 30°C, 35°C y 40°C está en el mismo rango por lo que el orden de reacción para la digestión anaerobia de desechos de fruta esta en  $n = 3,3$  y los valores de la constante cinética para las diferentes temperaturas se presenta en la siguiente tabla:

Tabla 4.5: Constante Cinética a diferentes temperaturas

Temperatura [°C]	Constante cinética [ $(\frac{kg_{DQO,degradado}}{m^3_{reactor}})^{1-n} \frac{1}{d}$ ]
30	5,80 E-5
35	2,70 E-5
40	1,80 E-4

#### 4.5.2. Ajuste a una cinética hiperbólica

La cinética de forma hiperbólica se expresa como una forma linealizada de la ecuación de Michaelis – Menten de la siguiente manera:

$$R_A = \frac{kC_{ko} C_A}{K+C_A} \quad [4.3]$$

$$k' = kC_{ko} \quad [4.4]$$

La velocidad de producción de biogás está expresada como la velocidad de degradación del DQO.

Donde

$$R_A = \text{Vel. de producción de biogás expresada como DQO degradado} \left[ \frac{kg_{DQO,degradado}}{m^3_{reactor.d}} \right]$$

$$C_A = \text{Concentración de DQO}_{reactor} \left[ \frac{kg_{DQO}}{m^3} \right]$$

$$k = \text{constante cinética} \quad [d^{-1}]$$

De este modo, al linealizar la ecuación 4.3 y graficando  $C_A/R_A$  versus  $C_A$  se encuentra la ecuación cinética de la cual se obtiene el valor de las constantes.

$$\frac{C_A}{R_A} = \frac{K}{k'} + \frac{1}{k} C_A \quad [4.5]$$

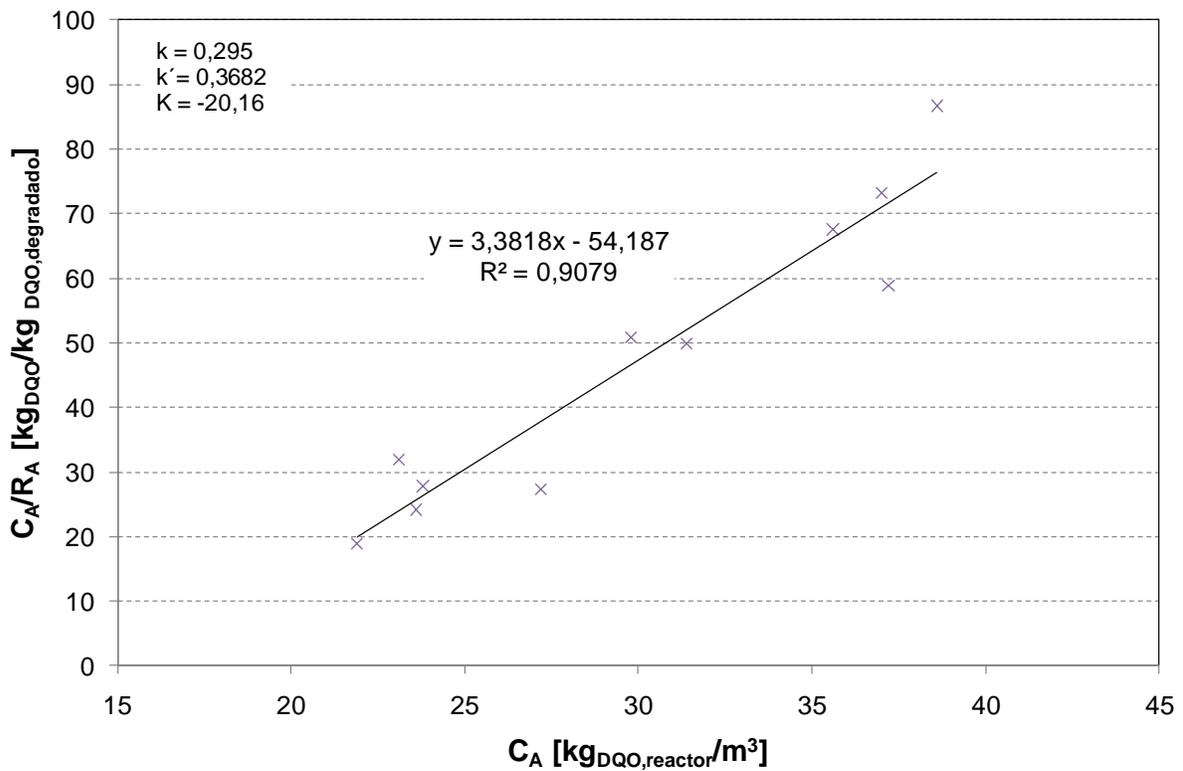


Figura 4.22: Ajuste a una cinética hiperbólica a 35°C

El valor de  $R^2$  de la figura 4.22 indica que los datos experimentales se ajustan muy bien a una cinética hiperbólica de este ajuste se obtiene el valor de las constantes que se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 4.6: Valor de las constantes cinéticas

Constantes	Valor
$Ck_0$	0,801
$K$	-20,16
$k$	0,295
$k'$	0,3682

### 4.5.3. Ajuste a la Cinética de Monod

Ajustando los datos obtenidos durante los experimentos en un biorreactor de tanque agitado y en base a lo detallado sobre la cinética de Monod en el apartado 2.9.4 se llega a la ecuación de Monod linealizada (ecuación 4.7). Graficando dicha ecuación y ajustando los datos experimentales se encuentran las constantes cinéticas.

$$k_c \tau = \frac{K_S + C_A}{C_A} \quad [4.6]$$

$$\frac{1}{C_A} = \frac{k_c}{K_S} \tau - \frac{1}{K_S} \quad [4.7]$$

Donde  $K_S = \text{constante de Monod}$   $\left[ \frac{\text{kg DQO}}{\text{m}^3} \right]$

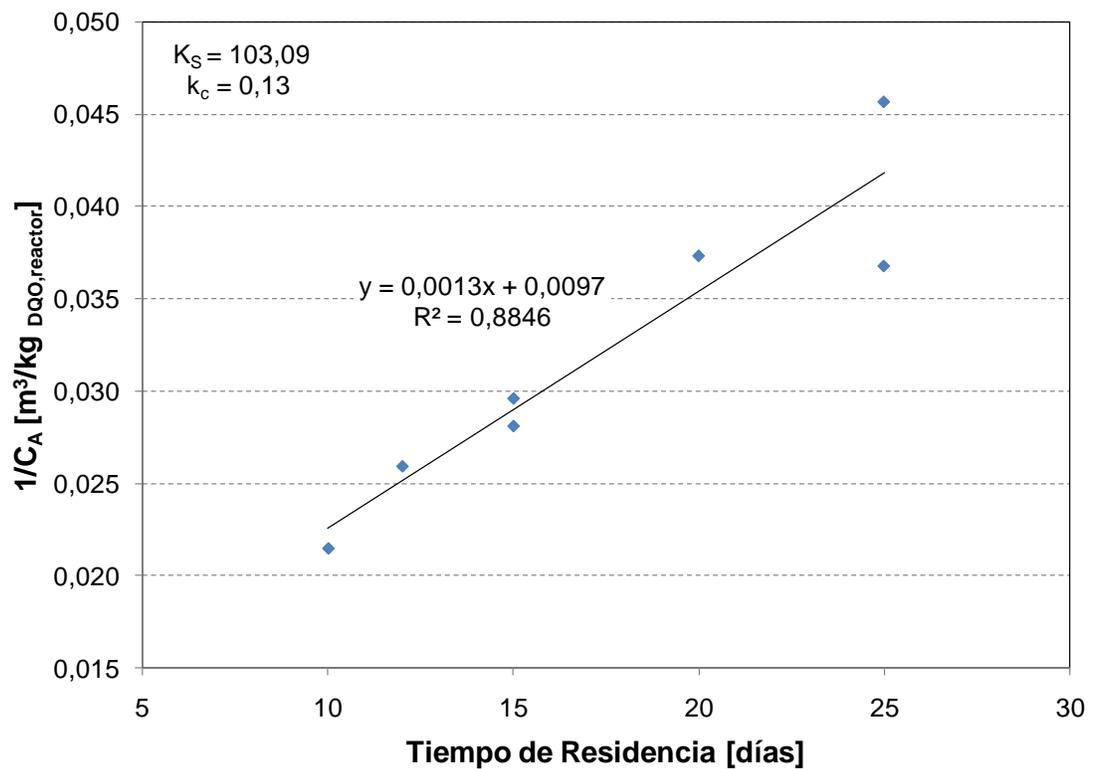


Figura 4.23: Ajuste a la cinética de Monod

El  $R^2$  que se obtiene ajustando los datos a una cinética de Monod indica que los datos sí se ajustan a la ecuación de la recta de la cual se obtiene el valor de la constante de saturación del sustrato o constante de Monod  $K_S$  y la constante de crecimiento celular  $k_c$  descritas dentro de la figura 4.23.

El ajuste de los datos experimentales tanto a la cinética hiperbólica como a la de Monod y la ley de potencia se ajustan muy bien a la ecuación de una recta de la que se despeja el valor de las constantes. Sin embargo, por simplicidad en el manejo y en el futuro diseño, y además porque se tiene un mayor número de datos ajustados a la recta se va a continuar con la ley de potencia. Ya que para encontrar la energía de activación a través de la ecuación de Arrhenius se obtiene la variación de la constante cinética a diferentes temperaturas por medio de la ley de potencia.

#### **4.5.4. Dependencia con la Temperatura**

Otro punto importante en el estudio de la cinética de una reacción es el efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción. En la ecuación de velocidad el término que se ve afectado por la temperatura es la constante cinética,  $k$ , ya que esta es independiente de la concentración, pero depende de la temperatura en forma exponencial según la ecuación de Arrhenius. Por lo que se realizaron experimentos a 30°C, 35°C y 40°C para determinar la variación de la constante cinética a diferentes temperaturas y de este modo, por medio de la ecuación de Arrhenius, determinar la energía de activación y el factor pre-exponencial para la digestión anaeróbica de desechos de fruta.

Con los datos obtenidos en cada uno de los experimentos a diferentes temperaturas y ajustando dichos datos a la ecuación de la ley de potencia se obtiene el valor de la constante

cinética a 30°C, 35°C y 40°C como se observa en las figuras 4.19 – 4.21, respectivamente. De este modo graficando la expresión de Arrhenius se obtiene:

$$\ln k = \left(-\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \ln k_0 \quad [4.8]$$

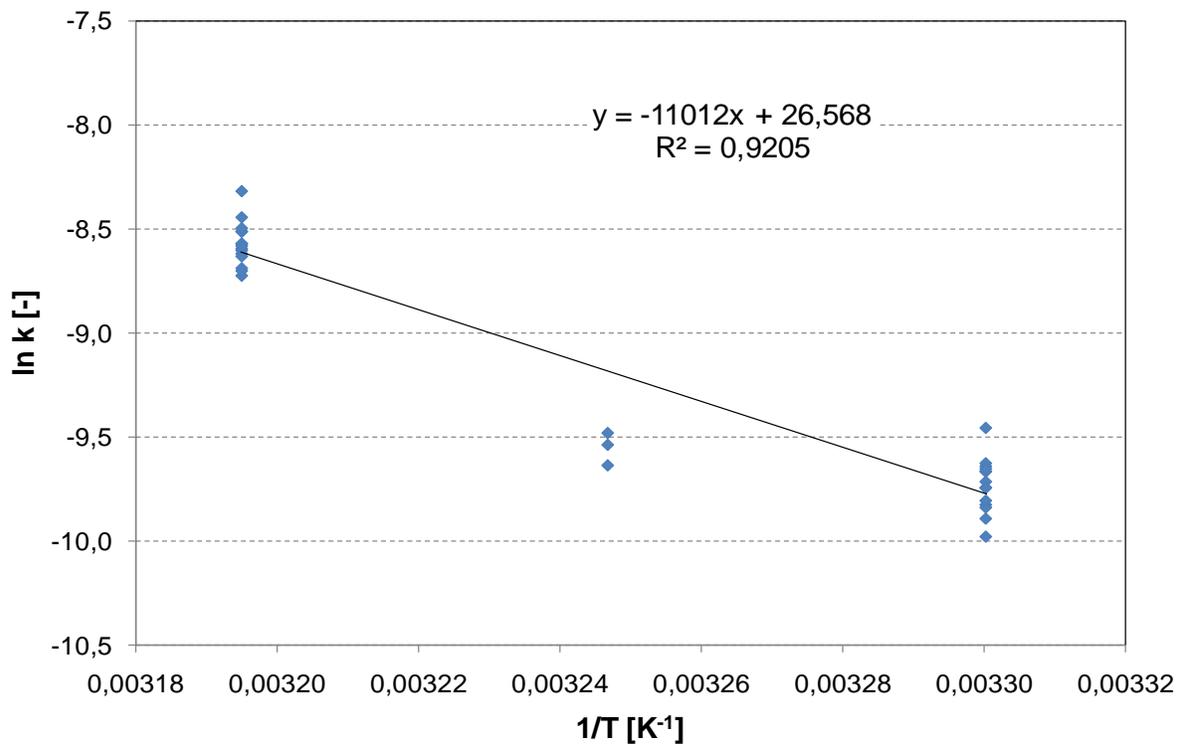


Figura 4.24: Ecuación de Arrhenius para encontrar la Energía de Activación

En base a la ecuación presentada en la figura 4.24 se encuentra que la energía de activación para la digestión de desechos de fruta es de 91,55 kJ/mol con un factor de frecuencia  $k_0$  de 3,45 E+11.

Tabla 4.7: Constantes de la ecuación de Arrhenius

Constantes	Valor	Unidades
Factor Pre- exponencial, $k_0$	3,45E+11	$\left[\left(\frac{Kg_{DQO,degradado}}{m_{reactor}^3}\right)^{1-n} \frac{1}{d}\right]$
Energía de Activación, $E_a$	91,55	kJ/mol

#### 4.5.5 Comparación y Definición de la Ley de Velocidad

Por medio de la ley de potencia y la ecuación de Arrhenius fue posible definir los valores de las constantes así como la energía de activación, para calcular una velocidad de degradación de DQO esperada o teórica  $R_{A,teórico}$  por medio de la ecuación 4.9 como sigue:

$$R_{A,teórico} = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} C_A^n \quad [4.9]$$

Donde

Constantes	Valor	Unidades
Factor Pre- exponencial, $k_0$	3,45E+11	$\left[ \left( \frac{kg_{DQO,degradado}}{m^3_{reactor}} \right)^{1-n} \frac{1}{d} \right]$
Energía de Activación, $E_a$	91550	J/mol
Orden de Reacción, $n$	3	[-]

Una vez calculado el  $R_{A, teórico}$  para todos los datos obtenidos en los nueve meses que se operó el biorreactor se compara gráficamente el  $R_{A, experimental}$  con el  $R_{A, teórico}$  como se muestra en la figura 4.25 para los experimentos a 30 y 40°C.

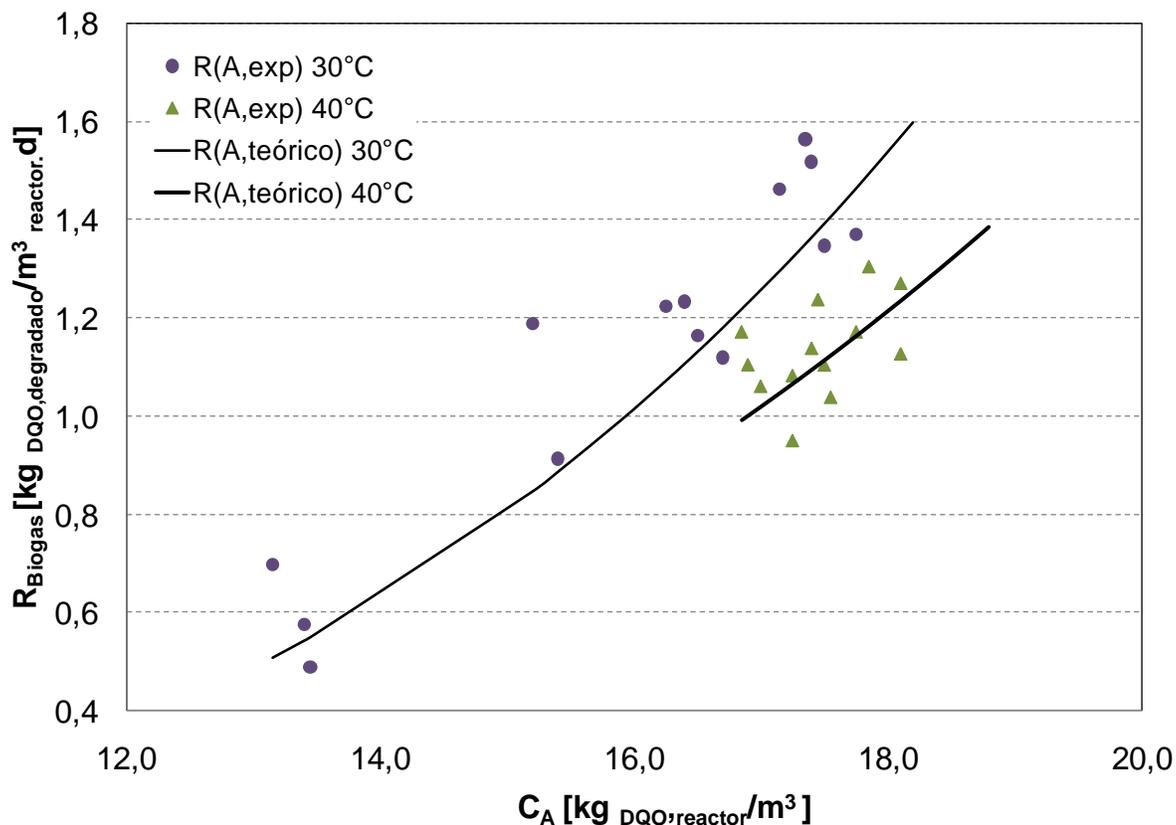


Figura 4.25: Comparación  $R_A$  teórico con el  $R_A$  experimental

Como se observa los datos de  $R_{A, experimental}$  se ajustan sin problema a los datos de  $R_{A,teórico}$  obtenidos a partir de la ecuación 4.9. Para realizar la gráfica no se tomó en cuenta a los datos obtenidos a 35°C debido a los problemas experimentales mencionados anteriormente y a que la demanda química de oxígeno se calculó con otro método (sección 3.3.1), por lo que los datos no se ajustaron correctamente.

En la figura 4.26 se comparan los datos de  $R_{A,teórico}$  con los datos de  $R_{A, experimental}$  con una tolerancia de  $\pm 30\%$ , como se observa en la figura los datos se ajustan favorablemente dentro del rango de tolerancia establecido. Al igual que en la figura 4.25 fue necesario eliminar los datos a 35°C debido a los problemas experimentales presentados.

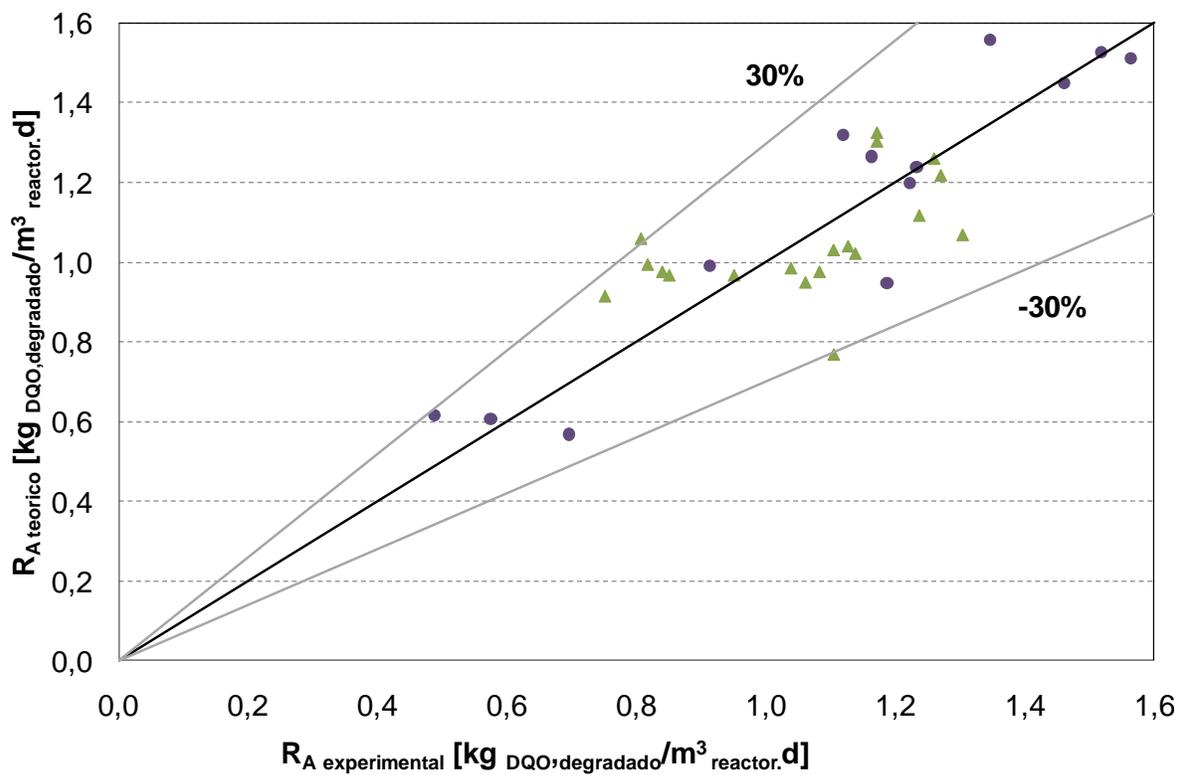


Figura 4.26: Producción de biogas experimental y teorica tolerancia de  $\pm 30\%$

## 5. Conclusión

Para determinar la cinética de la digestión anaerobia de desechos de fruta se puso en marcha y se operó durante nueve meses un biorreactor automático. Se planeó un total de cuarenta experimentos, dividido en tres bloques variando en cada uno de ellos la temperatura a 35°C, 30°C y 40°C, en los que se aumentó sistemáticamente la carga orgánica de 0,5 a 8 kg<sub>DQO</sub>/m<sup>3</sup>d y se disminuyó el tiempo de residencia de 25 a 5 días; con el fin de determinar la velocidad de reacción expresada como la producción de biogás y su dependencia con la concentración y la temperatura. El biorreactor se alimentó con una mezcla triturada de desechos de fruta (mora y guanábana), estiércol vacuno y una cantidad determinada de agua.

Durante la operación del biorreactor y para cumplir con el objetivo fue necesario controlar y medir varios parámetros como: el pH, la temperatura, consumo diario de hidróxido de sodio, el DQO de la alimentación, el DQO de la mezcla reactiva al inicio y final de cada experimento, sólidos totales, sólidos totales orgánicos y el biogás producido. Todos estos parámetros se analizaron diariamente para conocer como se esta llevando a cabo el proceso de digestión anaeróbica, así como la eficiencia del mismo y determinar la relación de cada parámetro con la producción de biogás.

En los 40 experimentos realizados se trató de mantener constante el pH, la agitación y la temperatura que son parámetros fundamentales para tener un desarrollo óptimo del proceso de digestión anaerobia. El pH se mantuvo en 6,52 por lo que se fijó el mínimo en 6,45 y se adicionó una solución 1M de hidróxido de sodio para evitar que el pH descienda. La agitación se mantuvo constante durante los nueve meses en 200 RPM, ya que por los desechos de fruta con lo que se trabajó no se presentó gran cantidad de espumas. La temperatura es uno de los

parámetros más importantes dentro del proceso de digestión anaerobia debido a la sensibilidad de las bacterias metanogénicas frente a este parámetro, por lo que se trato de mantener constante en 35°C, 30°C y 40°C, fijando un set – point para cada temperatura evitando cambios bruscos.

Los controladores automáticos del biorreactor presentan una gran ventaja, pues se tiene un control continuo de los parámetros durante todo el proceso, por lo que se puede conseguir las condiciones óptimas para que la digestión anaerobia se lleve a cabo eficientemente y bajo los parámetros establecidos.

El avance de los experimentos dependía básicamente del comportamiento del reactor, pues para disminuir el tiempo de residencia y aumentar la carga orgánica es necesario que la producción de gas y el DQO de la mezcla reactiva se estabilicen en cada experimento. La concentración de la materia orgánica que se alimenta al reactor se fue aumentando lentamente para evitar la acumulación y por ende el colapso del sistema. Es por ello que cada experimento duró entre 3-5 días. A medida que se disminuía el tiempo de residencia la degradabilidad de la materia orgánica aumentaba lo que indica que el estado del biorreactor es bueno.

El porcentaje de sólidos totales durante todo el proceso se mantuvo en valores inferiores al 5% lo que indica que la dilución de la mezcla reactiva era la adecuada para el proceso que se llevó a cabo. De igual forma los sólidos totales volátiles se encuentran entre 80 – 60 % de los TS.

Conforme se avanzaba con los experimentos se preparó varias mezclas de alimentación y se probó con frutas como naranjilla, coco, mora y guanábana, por lo que se puede decir que las

frutas cítricas como la naranjilla frenan el proceso de digestión anaerobia, pues producen mayor acidificación en el proceso.

El biogás producido a base de desechos de mora y guanábana tiene muy buenas propiedades, pues su composición promedio es de 64% de metano, valor que se encuentra dentro de los rangos óptimos para el biogás. Por lo que la utilización de estos desechos como medio para producir una fuente de energía alterna y disminuir la contaminación es aceptable.

Se obtuvo que la máxima producción específica de biogás es de  $0,0656 \frac{m^3_{biogás}}{kg_{DQO_{feed}}}$  cuando se trabaja con una carga orgánica diaria de  $7 \frac{kg_{DQO}}{m^3d}$ . La carga orgánica óptima está en un rango de 6,5-8  $kg_{DQO}/m^3d$ . De igual forma se determinó que la máxima producción específica de biogás por kilogramo de DQO removido es de  $0,49 \frac{m^3_{biogás}}{kg_{DQO_{removido}}}$  cuando la carga orgánica es de  $6,5 \frac{kg_{DQO}}{m^3d}$ . De los resultados obtenidos se puede decir que el proceso de digestión anaerobia de mezclas de desechos de fruta presenta una eficiencia del 90%.

Comparando los ajustes a la cinética de Monod, Michaelis - Menten y ley de potencia se puede decir que los datos obtenidos experimentalmente se ajustan mejor a la ley de potencia obteniendo de esta que el orden de reacción para la digestión anaerobia de desechos de fruta es

de  $n = 3$ , y la constante cinética es de  $k = 8,83E - 5 \left[ \left( \frac{kg_{DQO,degradado}}{m^3_{reactor}} \right)^{1-n} \frac{1}{d} \right]$ . Por otro lado,

la producción de biogás aumenta con la temperatura ya que se pudo observar una mayor producción de biogás a 40°C. La energía de activación para la digestión anaeróbica de desechos de fruta calculada a partir de la ecuación de Arrhenius se encuentra en 91,55kJ/mol lo que indica que la reacción es sensible a la temperatura.

## 6. Recomendación

A un biorreactor que opera continuamente se lo debe cargar y descargar diariamente de forma continua. Si esto no es posible se debe procurar que el horario de alimentación al que se lo acostumbre sea el mismo para todos los días, con el fin de que funcione correctamente y evitar acumulación de la materia orgánica. Ya que si se suspende la alimentación o se la hace desordenadamente se puede colapsar al sistema.

Debido a los microorganismos con los que se trabaja se debe tener un estricto control de la temperatura evitando cambios bruscos en este parámetro, ya que las bacterias trabajan dentro de rangos estrechos de temperatura.

Los análisis de DQO tanto para la mezcla reactiva como para la alimentación se deben realizar con mucha prolijidad y el mismo día que se extrae la muestra para evitar cambios en la concentración que luego afecten en la interpretación de resultados.

Los desechos de fruta que se utilicen deben ser bien triturados hasta convertirlos en una pasta homogénea, para evitar el aumento de sólidos en la mezcla reactiva así como el taponamiento de la tubería el momento de alimentar. De igual forma no se recomienda trabajar con desechos de frutas cítricas, por su alto contenido de ácidos ya que pueden frenar la producción de biogás al impedir el paso a la fase metanogénica y por ende provocar el decaimiento de la población bacteriana.

## 7. Bibliografía

- 1 Acevedo, Paola.; Biodigestores de Doble Propósito- Producción e Investigación- Para de Granja Porcícola Residuos. Universidad Industrial de Santander, Revista ION; Octubre, 2006 Pp. 45-56.
- 2 Duque, Carlos.; Bravo, Juan y Geoffra, Hubert.; Manual Técnico para la construcción y manejo de biodigestores; PROCANOR; Ibarra, 2007. Pp. 34-47
- 3 Del Val, Alfonso.; Ciudades para un Futuro más Sostenible, Tratamiento de los Desechos Sólidos Urbanos. Universidad Politécnica de Madrid; Madrid, 1997.
- 4 Moncayo Romero Gabriel. Dimensionamiento, Diseño y Construcción de Biodigestores y Plantas de Biogas.; Aqualimpia Beratende Ingenieure; Austria, 2008. Pp 10-27
- 5 Romero, Ramón y Simanca.; Diseño de un Biodigestor de Canecas en Serie para Obtener Gas Metano y Fertilizante a partir de la Fermentación de Excretas de Cerdo; Grupo de Investigaciones Ambientales Agua, Aire y Suelo (GIAAS) Programa de Ingeniería Ambiental, Facultad de Ingenierías y Arquitectura, Universidad de Pamplona, 2002. Pp. 23-28
- 6 Comisión Nacional del Medio Ambiente – Región Metropolitana.; Guía para el control y prevención de la contaminación industrial.; Industria Procesadora de Frutas y Hortalizas. Santiago, Marzo, 1998.
- 7 Ortega , Nuria.; Phosphorus Precipitation in Anaerobic Digestion Process; Dissertation.com. Florida, 2006. Pp. 3- 6
- 8 Salazar, G.; Los digestores: Una alternativa energética en la porcicultura y un medio para evitar la contaminación.; SARH-INIFAP-CIPAC. Campo Experimental Centro de Jalisco. Guadalajara; México, 1993.Pp. 15-25
- 9 Arturo, J.; Biodigestores: aportes a las condiciones ambientales y calidad de vida de la población campesina (Maestría en Trabajo Social, U.C.R.), para el Programa de Pequeñas Donaciones del PNUD/FMAM. 2002. Pp. 6-12
- 10 Hilbert, Jorge A.; Manual Para la Producción de Biogás. Instituto de Ingeniería Rural I.N.T.A- Castelar 2002.Pp. 5- 25

- 11** Van Handel y Lettinga, G.; Anaerobic sewage treatment. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, 1994. P 24.
- 12** Noyola, A.; Tratamiento anaerobio de aguas residuales; Foro Internacional. Comparación de dos tecnologías en Aguas residuales domésticas para municipalidades. Universidad Nacional de Medellín, Colombia, 1997: P 40.
- 13** Fragela, Hernández; Hernández Prieto; Jardines González y Venancio Sanchez. Los Biodigestores como Aportadores de Energía y Mejoradores del Suelo. Universidad de Matanzas Camilo Cienfuegos. Cuba, 2008. Pp. 4-17
- 14** Verastegui L., J.; El Biogás como Alternativa Energética para Zonas Rurales; OLADE (Organización Latinoamericana de Alternativas de Energía). Boletín Energético del Ecuador 14: Ecuador, 1980. Pp. 57-94
- 15** Taylhardat, L.; El Biogás. Fundamentos e Infraestructura Rural. Instituto de Ingeniería Agrícola. Facultad de Agronomía. U.C.V.. Maracay, 1986. Pp. 68 - 69
- 16** Guevara, Antonio.; Fundamentos Básicos para el Diseño de Biodigestores; Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente, Lima – Perú. 1996. Pp. 12-16
- 17** Arturo, J.M. Microbiología de la Digestión Anaerobia. Conferencia Especializada. Villa Clara, 2007.
- 18** Dominguez, Pedro.; Biodigestores como Componentes de Sistemas Agropecuarios Integrados. Instituto de Investigaciones Porcinas. Punta Brava. La Habana 2000.Pp 5-8
- 19** Ortega, Nuria. ,Phosphorus Precipitation in Anaerobic Digestion Process, Dissertation.com.Florida, 2006. Pp. 14-18
- 20** Theresa, E.; Kearney, M. Larkin, J. y Levatit, P.; Metabolic Activity of Pathogenic Bacteria during Semicontinuous Anaerobic Digestion. Applied and Environmental Microbiology, Vol 60, No. 10.1994. P.12.
- 21** Gunnerson, C.G. y Stuckey, D.C. Anaerobic digestion. Principles and practices for biogas systems. The World Bank Technical Paper No. 49. Washington D.C,1986.

- 22** Fundación Hábitat. Biodigestores una Alternativa a la Autosuficiencia Energética y de Biofertilizantes. Colombia. Abril, 2005.Pp. 5
- 23** Herrero, Jaime.; Biodigestores Familiares; Guía de Diseño y Manual de Instalación. Cooperación técnica Alemana. Programa de Desarrollo Agropecuario. Bolivia, 2008. Pp. 24-26
- 24** Comisión Nacional de Energía. Biomasa. Energía. Forum Nacional de Energía. La Habana, Cuba, 1992. P.45 .
- 25** Instituto de Investigaciones Eléctricas. Digestores de desechos orgánicos. Boletín energético N° 14. Organización Latinoamericana de Energía. Cuernavaca, México. 1980.
- 26** SOUBES, M. Biotecnología de la digestión anaerobia. III Taller y Seminario Latinoamericano” Tratamiento de Aguas Residuales”. Montevideo, Uruguay, 1994.
- 27** Gunnerson, C.G. y Stuckey, D.C. Anaerobic digestion. Principles and practices for biogas systems. The World Bank Technical Paper No. 49. Washington D.C,1986.
- 28** Díaz, Manuel.; Eliminación del Sulfuro de Hidrógeno en el biogás. Miembro del Grupo Provincial de Biogás de Las Tunas. Obtenido en línea el 4 de noviembre. Disponible en: <http://www.cubasolar.cu/biblioteca/energia/Energia41/HTML/Articulo05.htm>
- 29** Fernández, Santana y Montalvo, Martínez. Métodos Económicos y Ecológicamente Viables para Purificar Gases Contaminantes. Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría y Centro de Estudio de Tecnología Energéticas Renovables. La Habana; Cuba,2000. Pp. 4 -19
- 30** INIA.; Instituto Nacional de Investigación Agrarias. Tecnologías Innovativas Apropriadas a la conservación in-situ de la Agrobiodiversidad. Editado por Agripina Roldán Chávez en la Biblioteca Nacional del Perú. Lima, 2008. Pp. 7-10
- 31** Hernández, C. Segundo FORUM Nacional de Energía: Biogás. La Habana. Cuba, 2005.
- 32** Instituto de Investigaciones Eléctricas. Digestores de desechos orgánicos. Boletín energético N° 14. Organización Latinoamericana de Energía. Cuernavaca, México. 1980.

- 33** Comisión Nacional de Energía. Biomasa. Energía. Forum Nacional de Energía. La Habana, Cuba; 1992. P. 45.
- 34** Botero, Raúl; Preston Thomas R.; Biodigestores de bajo costo para la para la producción de combustible y fertilizante a partir de excretas. Editado en México. 1987. Pp 4-8
- 35** Stout, B.A. Can Agriculture Provide enough biomass for fuels. Agricultural Engineers Yearbook, ASAE, St. Joseph, Missouri (USA), 1983.
- 36** Griffis, C.L, C.R. Mote y Kienholz. Methane Production from agricultural waste. Agricultural Experiment Station. University of Arkansas, Fayetteville, Arkansas (USA, 1980)
- 37** Schmid,L.A. y Lipper, R.Z. Swine wastes, characterization and anaerobic digestion. Proceeding of the Conference on Agricultural Wastes\_Management. Cornell. 1969.
- 38** Botero Raúl, Preston Thomas R. Biodigestores de bajo costo para la para la producción de combustible y fertilizante a partir de excretas. Editado en México. 1987
- 39** Decara, Lorena; Sandoval, Gabriela; Funes Claudio.; El uso de Biodigestores en Sistemas Caprinos de la Provincia de Córdoba. Universidad Nacional de Río Cuarto. (Córdoba), Agosto 2004 .Pp. 4-20
- 40** R.O.C.A.P, Primer Seminario Nacional Biogas, Publicación de ICAITI. San Salvador Octubre 4 – 7 – 1983. Pp. 5-15
- 41** Carballo, J. C.; Álvarez, J.; Robledo, A.; Aguilar, G.; Daniela P. y Ramírez J. Alfonso. Acercamiento a criterios arquitectónicos ambientales para comunidades aisladas en áreas naturales protegidas de Chiapas, 2004. Pp. 2-4.
- 42** Hiler, Edward y Bill, Sotout.; Ed. Biomass Energy: a monograph. Texas A& M University Press, 1985. Pp. 23- 44
- 43** Stout, B.A. Can Agriculture Provide enough biomass for fuels. Agricultural Engineers Yearbook, ASAE, St. Joseph, Missouri (USA), 1983. P 12

- 44** Gropelli E y Grampaolli, O.; El camino de la biodigestión. Centro de Publicaciones. Secretaría de Extensión. UNL. Santa Fe, 2001. Pp. 5-9
- 45** Eaton, A.; Clesceri, L.; Greenberg, A. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA, AWWA, WEF, 19th edition. Estados Unidos 1995.
- 46** Carreño Menéndez José, Reducción de DQO, Hidritec: Tecnología y gestión de recursos hídricos. España, Oviedo
- 47** M. Reich. Cinética de Reacciones Homogéneas. GL42A. Primavera 2007.
- 48** Levenspiel, O.; Ingeniería de las reacciones Químicas, Tercera Edición. New York: Wiley, 1998
- 49** Canale, Raymond; John Wiley y Sons.; Biotechnology and Bioengineering Symposium N° 2. Biological Waste Treatment (1971).
- 50** M. Neijssel, R. van der Meer y K. Luyben Elsevier.; Pceedings 4th European Congress on Biotechnology. Vol. 4. Ed. 0., 1987.
- 51** Chang Raymond. Química de Chang. Séptima Edición Mc Graw Hill, México, 2000.
- 52** Fogler. H. Scott.; Elementos de Ingeniería de las reacciones químicas, Tercera Edición. Pearson Education, México 2001. Pp. 253-291
- 53** COLE PARMER INSTRUMENT COMPANY. Cole – Parmer Delivering Solutions You Trust. Hong Kong: Cole Parmer Instrument Company, 2006.
- 54** Colin Baird. Química ambiental. Segunda Edición. University of Western Ontario, Editorial Reverté, S.A. España 2004. Pp. 435-439
- 55** HACH COMPPANY, Portable Datalogging Instrument Manual. Loveland: HACH Company, 1999.

**56** American Public Health: Chemical Oxygen Demand- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater Washington D.C: American Public Health Association, 1998.

**57** Eaton, A.; Clesceri, L.; Greenberg, A. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA, AWWA, WEF, 19th edition. Estados Unidos 1995.