UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingenierías

Estudio de la dependencia de temperatura y carga orgánica en la digestión anaerobia de desechos de fruta para la transición del rango mesofílico a termofílico Artículo académico

Inés Alexandra Cadena Cabezas

Ingeniería Química

Trabajo de titulación presentado como requisito para la obtención del título de Ingeniero Químico

Quito, 27 de julio de 2016

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ COLEGIO DE CIENCIAS E INGENIERÍAS

HOJA DE CALIFICACIÓN DE TRABAJO DE TITULACIÓN

Estudio de la dependencia de temperatura y carga orgánica en la digestión anaerobia de desechos de fruta para la transición del rango mesofílico a termofílico

Inés Alexandra Cadena Cabezas

Calificación:

Nombre del profesor, Título académico Daniela Almeida Streitwieser, Dr.-Ing.,

Firma del profesor

Quito, 27 de julio de 2016

Derechos de Autor

Por medio del presente documento certifico que he leído todas las Políticas y Manuales de la Universidad San Francisco de Quito USFQ, incluyendo la Política de Propiedad Intelectual USFQ, y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo quedan sujetos a lo dispuesto en esas Políticas.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.



Estudio de la dependencia de temperatura y carga orgánica en la digestión anaerobia de desechos de fruta para la transición del rango mesofílico a termofílico

Inés Cadena Cabezasⁱ, Daniela Almeida Streitwieser^{a,*}, Daniel Carrasco Cabrera, Marlon García Fernández

a Laboratory for Development of Alternative Energies, Dep. of Chemical Engineering, Universidad San Francisco de Quito USFQ, Av Diego de Robles y Vía Interoceánica, Quito, Ecuador

Abstract

The effect of organic mass load and temperature was investigated during anaerobic digestion of organic fruit waste. Experiments were developed at mesophilic (35-45 °C) and thermophilic (40-50 °C) range to investigate the behavior of biodigestion process against a continuous increase of organic load and temperature. Main operating parameters were controlled. Biogas production and consumption of buffer pH also were controlled, depending on residence time and daily organic load in food. Maximum production of biogas, $0.35[m_{biogas}^3 / kg_{COD}]$, were observed at 50 °C for an organic load of $3.5 [kg_{COD}/m^3 d^{-1}]$. Activation energies of 293.34[kJ/mol] and 181.17[kJ/mol] were founded at mesophilic and thermophilic range, respectively. By reducing the residence time and simultaneously increasing digester operation temperature unstable transition period was observed between 40-50 °C. Reaction rate was calculated by determining the volume of biogas and chemical oxygen demand (COD) of the effluent, the temperature dependence of anaerobic digestion, activation energy and rate of degradation of organic matter was determined.

Keywords: Anaerobic digetion; kinetic model; temperature; organic load; biogas;

Resumen

Este proyecto estudia la influencia de carga orgánica y temperatura en la digestión anaerobia de desechos orgánicos en los rangos mesofílico (35-45°C) y termofílico (40-50°C). Se desea investigar el comportamiento del proceso de biodigestión frente a un incremento continuo de la carga orgánica alimentada y de la temperatura de operación. En este reactor se controlan los principales parámetros operativos, se monitorea la producción de biogás y el consumo de la solución amortiguadora de pH, en función del tiempo de residencia y de la carga orgánica diaria en la alimentación. Se observó una producción máxima de biogás de 0.35 [m³_{biogas}/kg_{DQO}], a 50°C para una carga orgánica de 3.5 [kg_{DQO}/m³d⁻¹]. Energías de activación de 293.34 [kJ/mol] y 181.17 [kJ/mol] se encontraron para los rangos mesofílico y termofílico, respectivamente. Al reducir el tiempo de residencia y simultáneamente aumentar la temperatura, el biodigestor presentó un comportamiento inestable durante el periodo de transición de 40-45°C. Mediante la determinación del volumen de producción de biogás y la demanda química de oxígeno (DQO) del efluente, se determinó la dependencia de temperatura con la energía de activación y velocidad de degradación de la materia orgánica en la digestión anaerobia de desechos orgánicos.

Palabras Clave. Digestión anaerobia; modelo cinético; temperatura; carga orgánica; biogás

^{*} Daniela Almeida Streitwieser; Tel.: (+593) 2 297-1700 ext. 1420; e-mail: dalmeida@usfq.edu.ec.

1. Introducción

La cantidad de residuos orgánicos producidos a nivel mundial en la industria alimenticia es aproximadamente de 1600 millones de toneladas por año [1]. El uso energético de estos residuos se estima en 1.5×10^5 kcal/año, equivalente a la producción de 1 millón de barriles de diésel. Por esta razón, se buscan alternativas para el aprovechamiento de estos desechos generando energías renovables [2].

La digestión anaerobia (D.A.) de residuos orgánicos ha generado gran interés en los últimos años. Esta tecnología muestra potencial en la degradación de materia orgánica con la producción de biogás, mezcla de metano y dióxido de carbono [3]. El valor calorífico del biogás se encuentra entre 21-23.5MJ/m³; donde 1 m³ corresponde a 6 kWh. Así, el biogás puede usarse como combustible en diferentes equipos [4].

1.1.1. Principios de la digestión anaerobia

La producción de biogás involucra microrganismo los cuales subsisten bajo condiciones del proceso de D.A [6,10]. En este proceso a lo largo de las cuatro etapas principales: hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis, Figura 1 [5], se liberan diferentes compuestos: dióxido de carbono (CO2), energía, agua, nutrientes vegetales y compuestos orgánicos de carbono re sintetizados [6].



Figura 1. Etapas de la digestión anaerobia.

La primera etapa es la despolimerización de la materia orgánica [5]. Durante la hidrólisis, los sustratos orgánicos (grasas, proteínas, hidratos de carbono), son hidrolizados por microorganismos

hidrolíticos en sustratos orgánicos solubles (ácidos glucosa, aminoácidos) [8]. Después del grasos proceso de hidrólisis, los sustratos orgánicos se degradan mediante microorganismos fermentativos en ácidos grasos volátiles, AGV, (acetato, propiónico y butírico), junto con la generación de subproductos (NH₃, CO₂ y H₂S) [9]. La Acidogénesis suele ser la reacción más rápida en la conversión anaeróbica de la materia orgánica [10]. La transición de materia orgánica a ácidos orgánicos generan un descenso del pH; esta condición es beneficiosa para las bacterias acidogénicas y acetogénicas que prefieren un pH de 4.5 a 5.5 [5]. La formación de AGV en la etapa acidogénica es importante en el rendimiento global del sistema de D.A., ya que, los ácidos acético y butírico son los precursores preferidos para la formación de metano [7]

En la acetogénesis, las bacterias acetogénicas son estrictamente anaerobias, prefieren un pH de 6 y son sensibles a cambios en la carga orgánica y el medio [11]. Los sustratos orgánicos producidos se digieren adicionalmente en: ácido acético, H_2 , CO_2 utilizados por organismos metanógenos para la producción de metano [10]. El metano puede obtenerse a través de dos grupos de metanógenos: acetato y el H_2 / CO_2 [12]. El grupo H2/CO2 es más resistente a los cambios ambientales presentes en el proceso; sin embargo los metanógenos son muy sensibles a los cambios y prefieren un entorno ligeramente alcalino [13]. Si el pH es menor a 6.0 las bacterias metanogénicas no puede sobrevivir.

El proceso de D.A. puede realizarse en dos rangos de temperatura: mesofílico (20-45°C) y termofílico (45-60°C). Estudios previos indican la producción favorable de metano en el rango mesofílico (20-45°C). No obstante, un estudio piloto de D.A. de aguas residuales [6], vinaza de etanol [7] y desechos orgánicos [10-17], sugieren que el tratamiento anaerobio termofílico (45-60°C) tiene mejores resultados. La D.A. presenta una pobre estabilidad y confiabilidad en este rango de temperatura. Esto se debe principalmente a la diversa comunidad microbiana y acumulación de productos intermedios (ácidos orgánicos, amonio) potencialmente inhibidores del proceso [9-10]. En el rango termofílico se reconocen varias ventajas importantes como tasas más altas de crecimiento microbiano, hidrolíticas de mayores actividades enzimas extracelulares, conversión bioquímica más rápida y, principalmente, se obtiene un producto final libre de patógenos [18].

1.1.2. Biogás y Fertilizante (biol)

En el proceso de D.A. el biogás resultante contiene 50-70% en volumen de metano (CH4), 30-40% de dióxido de carbono (CO2), trazas de sulfuro de hidrógeno (H2S), hidrógeno (H2), mezclas de amonio y siloxanos [19].

Por otra parte, el efluente líquido, producto secundario de la D.A. y conocido como biol, posee un alto contenido de nutrientes y es utilizado como fertilizante natural que mejora el rendimiento del suelo [26].

Investigaciones previas determinaron experimentalmente la cinética de reacción y la influencia de temperatura en el rango mesofílico, para la degradación de materia orgánica [7, 20, 27]. Con esta investigación se analiza los determinantes en la cinética de reacción, que vincule la producción de metano con la variación de carga orgánica y temperatura; para así, describir la evolución de la biomasa, la demanda química de oxígeno (DQO) y la presencia de ácidos grasos volátiles (AGV) en el rango mesofílico, termofílico y su periodo de transición.

2. Materiales y Métodos.

Los experimentos se realizaron en un biodigestor anaerobio con sistema de control automático de pH, temperatura y velocidad de agitación. El sustrato utilizado contiene residuos de fruta (naranjilla y mora), proporcionados por la Planta Latinoamericana de Jugos S.A. "La Jugosa", mezclado con estiércol bovino en una proporción de 80:20, durante el rango mesofílico y termofílico.

2.1. Parámetros de Operación

El control de temperatura, acidez, concentración de carga orgánica, tiempo de residencia (TR) son importantes para la eficiente producción de biogás y mantener la estabilidad del sistema de D.A.

2.1.1. Temperatura

En la D.A. la velocidad de degradación de materia orgánica, aumenta con la temperatura en una relación no lineal [26]. El incremento de temperatura acelera la evaporación de agua y reduce considerablemente la humedad para la actividad microbiana. El periodo de transición, mesofílico a termofílico (40 a 50 °C), muestra un tiempo de adaptación mayor y una disminución considerable en la actividad microbiana. [18], demostrando la importancia del control estricto de temperatura durante el proceso.

Las etapas de hidrólisis y acidogénesis se pueden mejorar mediante el incremento de temperatura sin embargo; la acetogénesis se ve afectada negativamente por el incremento de temperatura. Si el sistema se calienta para reducir el periodo de adaptación de la hidrólisis y la acidogénesis, la producción de AGV puede sobrepasar la capacidad de las bacterias acetogénicas y metanogénicas, resultando un aumento del pH y la inhibición de la acetogénesis y metanogénesis [28]. La inhibición se puede evitar mediante un incremento paulatino de temperatura sin generar un cambio brusco en el sistema.

2.1.2. Acidez (pH)

El pH influye directamente con la digestión y el producto final debido a la relación directa que mantiene con la funcionalidad de los microorganismos responsables de la producción de metano [8]. En la D.A., las etapas de acidificación y metanogénesis necesitan diferentes niveles de pH. La etapa metanogénica prefiere, un pH entre 7.8 y 8.2 [26]. El reactor utilizado en los experimentos muestra un intervalo de pH óptimo entre 6.8-7.4.

En la fase acidogénica indican que la presencia de ácidos orgánicos reduce el pH [6], si el pH es demasiado bajo, las bacterias metanogénicas no pueden convertir los ácidos en metano (posible falla del sistema). Los ácidos orgánicos producidos por tanto, también se consideran como sustancias inhibidoras. La mejor manera de regular esto es mediante el control de la carga de alimentación y mantener el sistema en un pH mayor a 6.5 para favorecer la metanogénesis al máximo [29].

2.1.3. Velocidad de Carga y Tiempo de Residencia.

La estabilidad de la D.A. y la producción de biogás dependen de la variación de carga orgánica proporcionada al digestor. Es necesario ajustar la cantidad de materia orgánica de acuerdo al tiempo de residencia para optimizar la producción de biogás [12]. Se debe tener cuidado con la cantidad que se trabaje; ya que el proceso puede presentar inestabilidad por producción excesiva de ácidos volátiles [2]. Por otra parte, si la carga es muy baja las bacterias carecen del sustrato necesario para realizar la digestión anaerobia y el volumen de biogás disminuye [8].

El tiempo de residencia, TR, corresponde a la medida de la duración media del tiempo que un compuesto soluble permanece en el bioreactor [30]. Este parámetro se define como el volumen del biodigestor dividido por el caudal de entrada, Ecuación 1.

$$\tau = \frac{V_R}{V}$$
 Ecuación 1

Donde τ corresponde al tiempo de residencia generalmente expresado en horas o días, V_R es el volumen del bioreactor [L], y V es el caudal afluente [mL/día] [31]. Con el aumento de temperatura este valor se reduce y la velocidad de degradación de la materia orgánica es más rápida. El TR en un digestor varía con la cantidad, el tipo de material de alimentación, y con la configuración del sistema. En una digestión mesofílica varía entre 15 y 40 días. Mientras que para el rango termofílico es de 14 días aproximadamente; donde la fase de adaptación de los microorganismos se reduce [32].

2.2. Operación del reactor y reactivos

En la Figura 2 se muestra el diagrama del reactor donde se realizaron los experimentos. Posee un sistema semi continuo completamente hermético, con capacidad total de 3 L. El biodigestor modelo Cole Parmer Fermentation Systems KH-29207-00 110VAC, donde el volumen de trabajo se mantuvo en 1500 mL para la mezcla. El sistema automático tiene control de temperatura, pH y exceso de espuma mediante la velocidad de agitación.



Figura 2. Diagrama del equipo de digestión anaerobia.

La medición de pH se efectúa con un potenciómetro autoclave de Cole Parmer y un controlador DIN pH/ORP de Oakton Series 800. El control de acidez se realiza mediante una solución de hidróxido de sodio (NaOH), alimentada con una bomba peristáltica Masterflex modelo 77200-50M. La temperatura se controla mediante un sensor en una vaina dentro del biodigestor, el cual se conecta a un controlador automático y se fija el set point con el que se espera mantener la temperatura. Para la D.A. se mantiene una agitación constante de 200 rpm, mediante un agitador de paleta con motor conectado a un regulador de frecuencia. La medición del volumen de biogás, se sumerge una manguera dentro de una solución de ácido sulfúrico (H₂SO₄) en una probeta de 2L, para evitar la pérdida de gas y se realiza la medición de producción diaria por desplazamiento de volumen En la Tabla1, se resumen los valores de set point para cada controlador.

Tabla 1. Parámetros de operación del biodigestor.

Parámetro	Set point	Unidades
pH	6.5-7.5	[-]
Temperatura	35,40,45,50	[°C]
Agitación	200	[rpm]

Para el control de pH se prepara una solución 0.02M de NaOH y el desplazamiento del biogás se mide con una solución 0.05N de H_2SO_4 , la cual se prepara a partir de H_2SO_4 al 98%.

2.3. Modelos Cinéticos

El proceso de D.A. requiere un estudio cinético para un mejor control del sistema. Algunos autores proponen dos tendencias principales en el modelado anaerobio para predecir el comportamiento del reactor de digestión [17, 23, 33]. Los modelos cinéticos más usados son el de Michaelis-Menten y el de Monod; estos sirven para obtener constantes cinéticas para los diferentes pasos de degradación del material orgánico en reactores de agitación continua (CSTR).

Para el presente análisis se utiliza el modelo de Michaelis-Menten, el cual describe la cinética de reacción catalizada por la enzima de un solo sustrato y permite predecir el comportamiento del proceso para condiciones específicas de funcionamiento en un modelo real [35].

$$Ez + Ss \stackrel{k_1}{=} ES \stackrel{k_2}{=} Ez + P$$
 Ecuación 2

Donde,

 E_{z} : Enzima $\frac{kg_{DQO}}{m^3}$

Ss: Sustrato	$\frac{\text{kg}_{\text{DQC}}}{m^3}$
ES: Complejo Enzima-Sustrato	$\frac{\text{kg}_{\text{DQO}}}{m^3}$
P: Producto	$rac{\mathrm{kg}_{\mathrm{DQO}}}{m^3}$
k ₁ : Constante de la velocidad de reacción	d^{-1}
k_2 : Constante de la velocidad de reacción	d^{-1}

La forma hiperbólica de la Ecuación 2, determina la constante de Michaelis-Menten (Km) y el valor de la constante cinética (k), Ecuación 7.

$$Km = \frac{1}{k}$$
 Ecuación 7

La dependencia de la velocidad de reacción con la concentración de los reactivos se describe mediante la ley potencia [20]; donde la ley de velocidad queda de la forma:

$$-R_A - \frac{dC_A}{dt} = kC_A^n \qquad \text{Ecuación 3}$$

Donde,

R_A : Velocidad de producció	ón del biogás $\frac{kg_{DQO}}{2}$	<u>,degradado</u> m ³ .d
C _A : Concentración de DQO	en el reactor	$\frac{kg_{DQO}}{m^3}$
k: Constante cinética	$\frac{kg_{DQ,degradado}}{m^3_{reactor}}$	$\frac{1-n}{\frac{1}{d}}$
n: Orden de reacción		_

La ecuación de Arrhenius, Ecuación 4, es considerada en el modelo cinético debido a la relación directa que existe entre la temperatura, la cinética de reacción y la producción de biogás [34].

$$k = k_0 e^{\frac{Ea}{RT}} \qquad \text{Ecuación 3}$$

Donde,

R: Constante de los gases idea	ales, 8,314	J K.mol
Ea: Energía de activación		J .mol
T: Temperatura absoluta		[K]
k_0 : Factor pre-exponencial	kg _{DQ,degradado} m ³ reactor	$\frac{1-n}{\frac{1}{d}}$
k: Constante cinética	$\frac{kg_{DQ,degradad}}{m^3}$ reactor	$\frac{lo}{d} \frac{1-n}{d}$

La ley de Arrhenius linealizada, permite graficar ln (k) vs $\frac{1}{T}$, para encontrar la energía de activación y el factor pre-exponencial, Ecuación 5.

$$k(T) = k_0 e^{\frac{Ea}{R} \frac{1}{T}}$$
 Ecuación 5

En sistemas complejos de acuerdo a la ley potencia se asume una cinética de orden n. El orden de la reacción y la constante cinética, se obtiene de la ecuación linealizada [31] (Ecuación 6).

$$\log -\frac{d_{CA}}{dt} = n \log C_A + \log k \qquad \text{Ecuación 6}$$

El valor de la constante cinética se define para las tres variaciones de carga orgánica (2.5, 3.0, 3.5 $kg_{DQO}/m^3.d^{-1}$) y se encuentra la expresión de Arrhenius para cada rango de temperatura (35-45°C y 40-50°C).

2.4. Balance de Masa

El balance de masa permite observar los cambios presentes en cada transición de los experimentos. La ecuación 7 es considerada para el balance de masa del biodigestor.

$$E - S + G = A$$
 Ecuación 7

Donde,

Entrada (E): CO $*V_R$	kg _{DQO} d
Salida (S): $C_{DQO}V_s$	kg _{DQO} d
Generación (G): A-E+S	kg _{DQO} d
Acumulación (A): $\frac{\Delta_{DQO}}{\Delta t} * V_R$	kg _{DQO} d
V_R : Volumen del líquido en el reactor	[m ³]

 V_s : Caudal volumétrico diario de alimentación $[m^3]$

Para la determinación de cada parámetro del balance de masa se considera la producción de biogás, el valor de DQO de la mezcla de alimentación y del efluente y la variación de temperatura y carga orgánica.

Para el cálculo de la carga orgánica diaria (CO) se consideró los valores de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) de la mezcla de alimentación para cada experimento. El término C_{DQO} , corresponde a la concentración de DQO de la materia orgánica en el efluente.

Para la acumulación, se consideró la diferencia de *DQO* entre el inicio y el final de cada experimento.

La degradación de materia orgánica, D_R , corresponde al negativo de la generación y se obtiene al despejar el término del balance de masa. La ecuación 8 indica la relación de este término con la remoción específica.

$$R.E. = \frac{D_R}{V_R}$$
 Ecuación 8

Donde,

R.E: Remoción Específica	$\frac{\text{kg}_{\text{DQO}}}{m^3}$
V_R : Volumen del líquido en el reactor	[m ³]
D _R : Degradación	$\frac{\text{kg}_{\text{DQO}}}{m^3}$

La producción específica de biogás se encuentra a partir del volumen de biogás que se registra para cada experimento y la masa de alimentación, Ecuación 9.

$$P.E. = \frac{B_G}{M_{DQO}}$$
 Ecuación 9

Donde,

DE: Producción Específico	m ³ biogás	
r.E. Floudeelon Especifica	kg _{DQO} alimentado	
B_G : Caudal de biogás	$\frac{m^3}{d}$	
M _{DQO} : Masa de alimentación	kg _{DQO} día	

2.5. Diseño de experimentos

Los experimentos realizados se muestran en la Tabla 2, donde se indica el tiempo de residencia (TR) y la variación de carga orgánica para cada temperatura.

Los análisis químicos del efluente se realizaron tres veces por semana para cada experimento hasta alcanzar una producción constante de biogás. Al igual que el afluente, se analizó al inicio y al final de cada experimento.

Tabla 2.- Diseño de experimentos

Experimento	TRH [d]	Temperatura [°C]	Carga orgánica [kgDQO·m ³ ·d ⁻¹]
1	12	35	2.5
2	7	35	3.0
3	8	35	3.5
4	10	40	2.5
5	7	40	3.0
6	6	40	3.5
7	9	45	2.5
8	7	45	3.0
9	6	45	3.5
10	9	50	2.5
11	7	50	3.0
12	6	50	3.5

3. Resultados y Discusión

3.1. Control del proceso

Previo a la alimentación del biodigestor, se realizó un pre-tratamiento de la materia prima para disminuir el tamaño de las partículas. Para caracterizar la mezcla de alimentación se realizaron análisis de demanda química de oxígeno (DQO), sólidos totales (TS), sólidos orgánicos (oTS), densidad, sólidos suspendidos totales (TSS) y sólidos volátiles suspendidos (VSS). Las características se muestran en la Tabla 3.

 Tabla 3.- Características de la mezcla de alimentación

difficitueion				
Parámetros	Unidades	Valor		
TS	%	3.28		
oTS	%	2.99		
densidad	[g/mL]	0.03		
TSS	%	2.65		
VSS	%	2,29		
DQO	[kg/m3]	23.93		

Los valores de producción de biogás, consumo de hidróxido de sodio y variación de pH se registraron diariamente. Se realizó la caracterización del efluente mediante los métodos químicos como: ácidos grasos (AGV), TS, oTS, TSS, VSS, alcalinidad y DQO. Para la caracterización del biogás se utilizó la prueba de combustión y absorción de CO2 mediante el desplazamiento de NaOH al 4%.

3.2. Balance de Masa, Remoción Específica y Producción Específica.

A partir de las ecuaciones proporcionadas se calculó el balance de masa para cada carga orgánica (2.5, 3.0 y 3.5 $[kg_{DQO} \cdot m^3 \cdot d^{-1}]$ en función de la temperatura. En la Figura 3, se encuentra la recopilación de los resultados para cada experimento.



Figura 3. Balance de masa en función de la variación de carga orgánica y temperatura.

La entrada, permanece constante en los diferentes experimentos. Se observa una tendencia similar para los experimentos con carga orgánica de 2.5 y 3. 5 $[kg_{DQO} \cdot m^3 \cdot d^{-1}]$; donde el aumento de temperatura genera la disminución de la curva de salida debido a la mayor degradación que existe en el reactor; esto se confirma con el decaimiento de la curva de acumulación para los dos experimentos. Para la carga de 3.0 $[kg_{DQO} \cdot m^3 \cdot d^{-1}]$, indica un descenso en la degradación de materia orgánica para el periodo de transición (40-50°C) esto puede ser por la presencia de ácidos orgánicos que generan un aumento en el consumo de hidróxido de sodio y la disminución del DQO en el biodigestor.

Información que se complementa con el análisis cinético y los estudios analíticos efectuados en el efluente.

La remoción específica (RE) parte del balance de masa e indica la degradación en el biodigestor. En la Figura 4 se observa como la RE aumenta con la temperatura y carga orgánica; donde alcanza un valor máximo a 50 °C. Al igual que en el balance de masa se observa anomalías en el periodo de transición y para la carga de 3.0 $[kg_{DQO} \cdot m^3 \cdot d^{-1}]$ producto del descenso en el DQO y la presencia de AGV.



Figura 4. Remoción Específica en función de la variación de temperatura y carga orgánica.

La carga orgánica de 3.5 $[kg_{DQO} \cdot m^3 \cdot d^{-1}]$, muestra la máxima producción específica de biogás 0.35 $[m^3_{biogás}/kg_{DQO}]$. También se observa que para la carga de 3.0 $[kg_{DQO} \cdot m^3 \cdot d^{-1}]$, a 45°C de la Figura 5, presenta una disminución en la producción de biogás. Esto se debe la reducción del valor de DQO y el aumento de AGV.



Figura 5. Producción Específica en función de la variación de temperatura y carga orgánica

3.3. Modelo Cinético.

El orden de reacción y la constante cinética para cada experimento se encontró de la ley potencia, mediante el método diferencial. En la Figura 4, se muestra el cambio en el mecanismo de reacción con el incremento de temperatura.



Figura 6. Ajuste a la ley potencia

Las reacciones que se llevan a cabo mantienen una estrecha relación con la concentración de sus componentes; con el aumento de temperatura la concentración de DQO en el proceso de D.A. disminuye por lo cual favorece a un orden de reacción menor.

A 45 °C corresponde el paso limitante de reacción pues el modelo no se ajusta a los resultados. Cambios bruscos en la producción de biogás y la presencia de AGV no permiten el paso de la etapa acetogénica a metanogénica y justifican los resultados en el modelo cinético para esta temperatura.

La ley hiperbólica y el modelo de Michaelis-Menten, aplicado para las tres variaciones de carga orgánica (de 2.5, 3.0 y 3. 5 $[kg_{DQO} \cdot m^3 \cdot d^{-1}]$), confirman el cambio de mecanismo que se tiene producto de la variación de temperatura y carga orgánica. En la Figura 7, los resultados confirman el paso limitante a 45°C, donde le modelo cinético no se ajusta a los resultados por la vinculación entre la concentración de los componentes con el cambio del orden de reacción.



La constante de Michaelis-Menten (Km) para el rango termofílico fue de 10.01 $[kg_{DQO}/m^3]$ y para el mesofílico de 3.05 $[kg_{DQO}/m^3]$. La afinidad de la enzima es mayor para el rango termofílico, debido a que Km presenta un valor menor.

El modelo cinético de Arrhenius (Figura 8) indica mejores resultados al aumentar la temperatura, pues se tiene una disminución de la energía de activación



Figura 8. Ley de Arrhenius.

En la Tabla 4 se presentan los valores de energía y el factor pre exponencial para cada rango de temperatura. El tiempo de estabilidad disminuye conforme aumenta la temperatura, con lo cual la energía de activación se reduce y el factor preexponencial disminuye.

Tabla 4. Comparación de la ley de Arrhenius.

Variable	Mesofílico	Termofílico	
Ea [kJ/mol]	293.34	181.17	
k ₀ [d-1]	1.61E+48	4.94E+29	

3.4. Caracterización del efluente y biogás

Los AGV muestran la cantidad de ácidos orgánicos (propiónico, butírico, acético), presentes en el biodigestor. En la Figura 9, se muestra la variación de AGV con el incremento de temperatura y carga orgánica. Para la carga de $3.0 \, [kg_{DQO} \cdot m^3 \cdot d^{-1}]$, se tiene una disminución de AGV en la transición de 40 a 50°C.



Figura 9. Variación de AGV en función de la temperatura para las cargas orgánicas de 2.5, 3.0 y $3.5 \, [kg_{DQO} \cdot m^3 \cdot d^{-1}]$

Como se observó en el modelo cinético y el balance de masa, un aumento de AGV ocasiona un aumento y brusco del DQO debido al incremento del consumo de hidróxido de sodio (NaOH). Lo cual genera una limitación en la degradación de materia orgánica y en la producción de biogás.

El consumo de NaOH se vincula con la variación de pH; donde se observa el cambio de la etapa acetogénica a metanogénica con el incremento de pH y la variación de la alcalinidad. La Figura 10 muestra la variación de alcalinidad durante los experimentos.



Figure 10.- Variación de alcalinidad en función de la temperatura para las cargas orgánicas de 2.5, 3.0 y $3.5 \ [kg_{DQO} \cdot m^3 \cdot d^{-1}]$

Los valores de alcalinidad aumentan con la variación de carga orgánica y temperatura. Donde la elevación del pH en el efluente influye en el aumento de alcalinidad. Lo cual fomenta a una mayor degradación de la materia orgánica.

La variación de DQO se muestra en la Figura 11. Se distingue la variación del rango mesofílico al termofílico debido a la disminución de DQO, lo cual implica una mayor degradación de la materia orgánica. Para 2.5 $[kg_{DQO} \cdot m^3 \cdot d^{-1}]$, el DQO no disminuye como para las otras cargas orgánicas a 50°C, por lo cual el término de degradación del balance de masa es menor que los otros experimentos. En la carga de 3.0 $[kg_{DQO} \cdot m^3 \cdot d^{-1}]$, el DQO aumenta bruscamente de 40°C a 45°C y disminuye notablemente de 45°C a 50°C. Por lo cual el sistema presenta menor estabilidad y el modelo cinético no se ajusta a los resultados.



Figura 11 Variación de DQO en función de la temperatura para las cargas orgánicas de 2.5, 3.0 y $3.5 \ [kg_{DQO} \cdot m^3 \cdot d^{-1}]$

También se observa la variación en la degradación mediante la diferencia de DQO en la entrada y salida del biodigestor. En la Tabla 5 se muestra el porcentaje de degradación para cada rango de temperatura y variación de carga orgánica.

Tabla 5. Porcentaje de degradación de DQO para los diferentes rangos de temperatura y variación de carga orgánica.

Rango de Temperatura	Carga Orgánica [kgDQO/m³d ⁻¹]			Porcentaje de degradación DQO [%]
	2.5	3.0	3.5	
Mesofílico	26.13	29.22	39.74	31.70
Termofílico	26.58	37.58	44.29	36.15

El porcentaje de degradación de DQO se incrementa con el aumento de temperatura donde a su vez, se tiene mayor degradación y un ajuste mejor del modelo cinético.

4. Conclusión

En este proyecto se investigó la influencia de carga orgánica y temperatura en la D.A. de desechos orgánicos. Para esto se trabaja en el rango mesofílico (35-45°C) y termofílico (40-50°C), para investigar el comportamiento del proceso de biodigestión frente a un incremento continuo en la carga orgánica alimentada, temperatura y una reducción simultánea del tiempo de residencia.

Se observó que para cargas orgánicas de 3.0 $kg_{DQO} \cdot m^3 \cdot d^{-1}$] en el periodo de transición el proceso es inestable, debido al aumento de AGV y DQO. Se tiene una máxima producción específica de biogás de 0.35 $[m^3_{biogás}/kg_{DQO}]$ a 50°C para una carga de 3.5 $[kg_{DOO} \cdot m^3 \cdot d^{-1}]$.

La energía de activación fue de 293.34 [kJ/mol] para el rango mesofílico y 181.17 [kJ/mol] para el termofílico, donde el paso limitante de reacción fue a 45 °C.

Al aumentar la carga orgánica diaria, la temperatura y reducir el tiempo de residencia hidráulico, el biodigestor muestra un comportamiento inestable, el cual se refleja en un alto consumo de NaOH para mantener el pH en el rango deseado y una reducción en la producción específica de biogás, así como de la remoción específica de DQO durante el periodo de transición.

Posterior a esta etapa existe mayor producción de biogás y degradación de la materia orgánica.

El porcentaje de degradación de DQO fue de 31.70% y 36.15% en el rango mesofílico y termofílico, respectivamente.

5. Bibliografía

1. Lal, R. (2005). World crop residues production and implications of its use as a biofuel. *Environment International*, *31*(4), 575-584.

2. Rajkumar, E., Ramachandran, S., Ramalingam, & Velraj. Biogas: Can It Be an Important Source of Energy? *Springer Link*. [Online] 2007. [Cited: septiembre 10, 2015.]

http://download.springer.com/static/pdf/46/art%253 A10.1065%252Fespr2006.12.370.pdf?originUrl=htt p%3A%2F%2Flink.springer.com%2Farticle%2F10. 1065%2Fespr2006.12.370&token2=exp=14430125 86~acl=%2Fstatic%2Fpdf%2F46%2Fart%25253A1 0.1065%25252Fespr2006.12.370.pdf%.

3. Martí, Jaime. Biodigestores de Bajo Costo. *ideassonline*. [Online] 2010. [Cited: septiembre 10, 2015.]

http://cenida.una.edu.ni/relectronicos/REN10M378. pdf.and Borkar, R. P. 12, s.l. : International Journal of Engineering Science and Technology, 2012, Vol. 4. 0975-5462.

5. Divya, D., Gopinath, L. R., & Merlin Christy, P. (2015). A review on current aspects and diverse prospects for enhancing biogas production in sustainable means. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd.

6. Abdelgadir, A., Chen, X., Liu, J., Xie, X., Zhang, J., Zhang, K., Wang, H., et al. (2014). Characteristics, process parameters, and inner components of anaerobic bioreactors. *BioMed Research International*.

7. Hwang, S., Lee, Y., & Yang, K. (2001). Maximization of acetic acid production in partial acidogenesis of swine wastewater. *Biotechnology* and bioengineering, 75 (5), 521-9. Retrieved from http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11745127

8. Ali Shah, F., Mahmood, Q., Maroof Shah, M., Pervez, A., & Ahmad Asad, S. (2014). Microbial ecology of anaerobic digesters: The key players of anaerobiosis. *The Scientific World Journal*. ScientificWorld Ltd.

9. Mao, C., Feng, Y., Wang, X., & Ren, G. (2015). Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd.

 Chen, Y. R. (1983). Kinetic analysis of anaerobic digestion of pig manure and its design implications. *Agricultural Wastes*, 8(2), 65-81.
 Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/01

41460783901051

11. Wood HG, Ljungdahl L. Autotrophic character face to genic bacteria. In: In In Shively JM, Barton LL, editors. Variations in autotrophic life. San Diego, Calif.: Academic Press; 1991.p.201–50.

12. Ali Shah, F., Mahmood, Q., Maroof Shah, M., Pervez, A., & Ahmad Asad, S. (2014). Microbial ecology of anaerobic digesters: The key players of anaerobiosis. *The Scientific World Journal*. ScientificWorld Ltd.

13. Hsin Huang, Tzu. Estudio de la dependencia de la temperatura en la digestión anaeróbica de desechos de fruta. Quito : Universidad San Francisco de Quito, 2015. 2.

14. Rintala, J. A., & Lepist, S. S. (1997). Pilot-scale thermophilic anaerobic treatment of wastewaters from seasonal vegetable processing industry. *Water Science and Technology* (Vol. 36, pp. 279-285).

15. Sharma, D., Espinosa-Solares, T., & Huber, D. H. (2013). Thermophilic anaerobic co-digestion of

poultry litter and thin stillage. *Bioresource Technology*, *136*, 251-256.

16. Sabra, W., Ranske, I., Sahm, K., Antranikian, G., & Zeng, A. P. (2015). High temperature biogas reactors to treat stillage from an industrial bioethanol process: Metabolic and microbial characterization. *Engineering in Life Sciences*, *15*(7), 743-750. Wiley-VCH Verlag

17. Linke, B. (2006). Kinetic study of thermophilic anaerobic digestion of solid wastes from potato processing. *Biomass and Bioenergy*, *30*(10), 892-896.

18. Shuler, Michael L. *Bioprocess Engineering*. Estados Unidos : Editorial Prentice Hall, 2009.

19. Stolze, Y., Zakrzewski, M., Maus, I., Eikmeyer, F., Jaenicke, S., Rottmann, N., Siebner, C., et al. (2015). Comparative metagenomics of biogasproducing microbial communities from productionscale biogas plants operating under wet or dry fermentation conditions. *Biotechnology for biofuels*, 8, 14. Retrieved from http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcg i?artid=4329661&tool=pmcentrez&rendertype=abst ract

20. Ampudia, M. Tesis de Pregrado: Investigación de las condiciones óptimas y de la cinética de l proceso de biodigestión anaerobia de desechos orgánicos, agroindustriales y estiércol vacuno. Quito : Universidad San Francisco de Quito, 2011.

21. Tong, H., Yin, K., Giannis, A., Ge, L., & Wang, J. Y. (2015). Influence of temperature on carbon and nitrogen dynamics during in situ aeration of aged waste in simulated landfill bioreactors. *Bioresource Technology*, *192*, 149-156. Elsevier Ltd.

22. Gas Technology, Inc. HIMET-A two-stage anaerobic digestion process for converting waste to energy; 2003.

23. García-Ochoa, F., Santos, V. E., Naval, L., Guardiola, E., & López, B. (1999). Kinetic model for anaerobic digestion of livestock manure. *Enzyme and Microbial Technology*, 25(1-2), 55-60. Elsevier Science Inc.

24. Dohányos, M., Zábranská, J., & Jenícek, P. (1997). Enhancement of sludge anaerobic digestion by use of a special thickening centrifuge. *Water Science and Technology* (Vol. 36, pp. 145-153). Elsevier Science Ltd.

25. Dugba, P. N., & Zhang, R. (1999). Treatment of dairy wastewater with two-stage anaerobic sequencing batch reactor systems - Thermophilic versus mesophilic operations. *Bioresource Technology*, 68(3), 225-233. Elsevier Sci Ltd.

26. Zhang, C., Su, H., Baeyens, J., & Tan, T. (2014). Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd.

27. Cabrera, K. Tesis de Pregrado: Estudio cinético de la digesión anaeróbica de mezclas de desechos de fruta. Quito : Universidad San Francisco de Quito, 2010.

28. Chang F, Otten L, Le Paige E, Van Opstal B. Is100 % diversion from a land fill an achievable goal?A Report to the Toronto, Canada, NewandEmerging Technologies. Policies and PracticesAdvisory Group; 2004.

29. Molino, A., Nanna, F., Ding, Y., Bikson, B., & Braccio, G. (2013). Biomethane production by anaerobic digestion of organic waste. *Fuel* (Vol. 103, pp. 1003-1009).

30. Naik, L., Gebreegziabher, Z., Tumwesige, V., Balana, B. B., Mwirigi, J., & Austin, G. (2014). Factors determining the stability and productivity of small scale anaerobic digesters. *Biomass and Bioenergy*, *70*, 51-57. Elsevier Ltd. 31. Levenspiel, O. *Ingeniería de las reacciones químicas*. España : Reverté , 2005.

32. Odour Reduction by Aeration Prior to Excavation. Jacobs, J., et al. Cagliari : .Ninth Sardinia International Waste Management and Landfill Symposium, 2003.

33. Hill, D. T. (1983). Simplified Monod kinetics of methane fermentation of animal wastes. *Agricultural Wastes*, *5*(1), 1-16.

34. Fernandez-Rodriguez, J., Pérez, M., & Romero, L. I. (2013). Comparison of mesophilic and thermophilic dry anaerobic digestion of OFMSW: Kinetic analysis. *Chemical Engineering Journal*, *232*, 59-64.

35. Shuler, Michael L. *Bioprocess Engineering*. Estados Unidos : Editorial Prentice Hall, 2009.