

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO

Colegio de Ciencias e Ingenierías

**Estudio de la dependencia de la temperatura en la
digestión anaeróbica de desechos de fruta**

Trabajo de titulación

Tzu Hsin Huang

Ingeniería Química

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

Quito, 28 de julio de 2015

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO
COLEGIO DE CIENCIAS E INGENIERÍA

HOJA DE CALIFICACIÓN
DE TRABAJO DE TITULACIÓN

**Estudio de la dependencia de la temperatura en la digestión anaeróbica de
desechos de fruta**

Tzu Hsin Huang

Calificación:

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

Firma del profesor

Quito, 28 de julio de 2015

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.

Firma del estudiante: _____

Nombres y apellidos: Tzu Hsin Huang

Código: 104089

Cédula de Identidad: 171670223-6

Lugar y fecha: Quito, julio de 2015

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad San Francisco de Quito y al Laboratorio de Desarrollo de Energías Alternativas (LaDEA), por promover el espíritu de innovación e investigación.

A la Dr.-Ing. Daniela Almeida, directora del proyecto de titulación y encargada de LaDEA, por su guía y ayuda en mi carrera de Ingeniería Química y durante la presente investigación.

A la Planta Procesadora de Frutas “La Jugosa”, por su cooperación al proporcionarme la materia prima, para llevar a cabo exitosamente esta investigación.

A mis padres, que gracias a su sacrificio y confianza depositados en mí, han sido la fuerza impulsora que me ha permitido superar los momentos críticos de mi vida universitaria. A mis hermanos por estar siempre apoyándome.

A los docentes del Departamento de Ingeniería Química, por su generosidad al transmitir las enseñanzas. Y a todos mis amigos y compañeros, por haber compartido esta experiencia juntos y por haberme brindado su amistad a lo largo de todo este tiempo.

RESUMEN

Este trabajo consiste en la investigación de la dependencia de la digestión anaeróbica con la temperatura. La digestión anaeróbica es un proceso microbiano en el cual se aprovechan los desechos orgánicos para generar productos de valor agregado como fertilizante y una fuente de energía. Para degradar al máximo la materia orgánica y obtener productos de calidad es indispensable conocer los parámetros que pueden influenciar la actividad microbiana. Este estudio se enfocaron en dos rangos de temperaturas: mesofílica y termofílica, para determinar el paso limitante durante el proceso de degradación en cada rango de temperatura.

El sustrato utilizado en la digestión anaeróbica es la cáscara de naranjilla, *Solanum quitoense*, proporcionada por la Planta Procesadora de Frutas “La Jugosa” y se alimentó a un biodigestor con sistema de control automático para el pH, la temperatura y la velocidad de agitación. La carga orgánica ingresada al biodigestor fue de $1,5\text{kg}_{\text{DQO}}/\text{m}^3\cdot\text{d}$, con un tiempo de residencia de 16 días.

Mediante la determinación del volumen del biogás producido, ácidos grasos volátiles, alcalinidad, sólidos totales, sólidos volátiles, sólidos suspendidos totales, sólidos suspendidos volátiles, demanda química de oxígeno y pH, se definió la dependencia de la digestión anaeróbica con la temperatura, la energía de activación y la ley de la velocidad.

Se encontró que la producción del biogás tiene una dependencia lineal con la temperatura, el paso limitante en el rango mesofílico es la hidrólisis y en el termofílico, la etapa de hidrólisis empezará a aumentar su velocidad, sin embargo, no se ha podido definir el limitante de ese rango. Por último, se determinó que la energía de activación es de 17,82 kJ/mol para el rango mesofílico y 93,66 kJ/mol para el rango termofílico.

ABSTRACT

This work consists in the investigation of the reliance between anaerobic digestions with the temperature. The anaerobic digestion is a microbial process in which organic wastes are used for generating value-added products such as fertilizer and energy source. In order to degrade the most of the organic matter and to obtain quality products, it is essential to know the parameters that could influence the microbial activity. This study is focused in two temperature ranges: mesophilic and thermophilic, to determine the limiting step during the degradation process in each temperature range.

The substrate used in the anaerobic digestion is naranjilla shell, *Solanum quitoense*, provided by the Fruit Processing Plant “La Jugosa” and fed to a biodigester with automatic control system for pH, temperature and stirring speed. The organic load input into the digester was $1,5\text{kg}_{\text{DQO}}/\text{m}^3\cdot\text{d}$, with a residence time of 16 days.

By determining the volume of biogas produced, volatile fatty acids, alkalinity, total solids, volatile solids, total suspended solids, volatile suspended solids, chemical oxygen demand, and pH, the reliance between anaerobic digestion and temperature, activation energy and kinetic law were defined.

It was found that the production of biogas has a linear dependence on temperature, the rate limiting step in the mesophilic range is hydrolysis and in the thermophilic range, the step of hydrolysis will increase its rate, however, it wasn't possible to defined exactly which is the limiting step. Finally, the activation energy determined was 17,82 kJ/mol for mesophilic range and 93,66 kJ/mol for thermophilic range.

TABLA DE CONTENIDO

Resumen.....	5
Abstract	6
1. Introducción.....	14
1.1 Antecedentes.....	14
1.2 Justificación del proyecto.....	15
1.3 Objetivos.....	16
1.3.1 Objetivos generales.....	16
1.3.2 Objetivos específicos.....	16
2. Marco teórico.....	18
2.1 Utilidad de los desechos como materia prima.....	18
2.2 Digestión anaeróbica.....	19
2.3 Biogás.....	24
2.3.1 Características del biogás.....	24
2.3.2 Aplicación del biogás.....	25
2.4 Fertilizante (biol).....	26
2.4.1 Características del fertilizante.....	26
2.4.2 Aplicación del fertilizante.....	26
2.5 Parámetros de operación.....	27

2.5.1	Temperatura.	27
2.5.2	pH.	29
2.5.3	Composición de la alimentación.	30
2.5.4	Tiempo de residencia.	31
2.5.5	Agitación y mezcla.	32
2.6	Dependencia de la temperatura y la cinética de la reacción de degradación anaeróbica.	32
2.7	Caracterización del proceso.	39
2.7.1	Sólidos totales (TS).	39
2.7.2	Sólidos volátiles (oTS).	40
2.7.3	Sólidos suspendidos totales (TSS).	40
2.7.4	Sólidos suspendidos volátiles (VSS).	40
2.7.5	Demanda química de oxígeno (DQO).	41
2.7.6	Alcalinidad.	41
2.7.7	Ácidos grasos volátiles (AGV).	42
2.8	Prueba de biogás.	42
3.	Método experimental.	44
3.1	Definición y caracterización de la materia prima.	44
3.2	Operación del reactor.	44
3.2.1	Descripción del biodigestor del laboratorio.	44

3.2.2	Preparación de la mezcla inicial.....	48
3.2.3	Llenado y puesta en marcha del reactor.....	49
3.2.4	Preparación y proceso de alimentación.....	52
3.3	Método de caracterización.....	55
3.3.1	Sólidos totales.	55
3.3.2	Sólidos totales volátiles.....	56
3.3.3	Demanda química de oxígeno.....	57
3.3.4	Alcalinidad.	60
3.3.5	Ácidos grasos volátiles.....	60
3.3.6	Prueba del biogás.	62
3.3.6.1	Prueba de combustión.....	62
3.3.6.2	Prueba de absorción de CO ₂	63
3.4	Cálculos para el balance de masa y producción específica	64
4.	Resultados y Discusiones.....	66
4.1	Diseño de los experimentos.....	66
4.2	Caracterización del biol y biogás	67
4.2.1	pH y consumo de NaOH.	69
4.2.2	Producción del biogás.	71
4.2.3	Sólidos totales y sólidos volátiles.	73
4.2.4	Sólidos suspendidos totales y volátiles.	76

4.2.5	Demanda química de oxígeno.....	77
4.2.6	Alcalinidad y ácidos grasos volátiles.....	79
4.2.7	Contenido de materia en el biogás.....	80
4.2.8	Producción de biogas.....	82
4.3	Interpretación y evaluación de resultados.....	83
4.3.1	Balance de masa.....	83
4.3.2	Remoción específica.....	86
4.3.3	Productividad específica.....	87
4.3.4	Cinética obtenida con la variación de la temperatura.....	88
5.	Conclusiones y recomendaciones.....	96
6.	Referencias bibliográficas.....	98
7.	Anexos.....	104

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1: Composición del biogás (20) (22) (23).....	25
Tabla 2.2: Composición del biol (22) (23).....	26
Tabla 3.1: Composición de la mezcla inicial	49
Tabla 3.2: Composición de la alimentación, relación fruta:estiércol de 80:20	52
Tabla 4.1: Experimentos realizados para la puesta en marcha.....	66
Tabla 4.2: Experimentos de variación de temperaturas	67
Tabla 4.3: Relación oTS/TS del efluente	76
Tabla 4.4: Resultados calculados del balance de masa	84
Tabla 4.5: Datos de la ecuación de la recta	90
Tabla 4.6: Comparación de la Ley de Arrhenius	90
Tabla 4.7: Comparación de la Ley de potencia entre los dos rangos de temperatura ..	92
Tabla 4.8: Comparación de la Ley de potencia entre dos sustratos	92
Tabla 4.9: Datos de la ley hiperbólica.....	93
Tabla 4.10: Resumen de los datos cinéticos.....	94

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Etapas de digestión anaeróbica (8) (14).....	21
Figura 2.2: Ecuación Michaelis-Menten (33).....	37
Figura 3.1: a) Potenciómetro autoclavable de Cole-Parmer y b) Controlador de pH y temperatura.....	45
Figura 3.2: Biodigestor aplicado	46
Figura 3.3: Diagrama de flujo del sistema aplicado.....	47
Figura 3.4: Sistema de digestión anaeróbica implementado	48
Figura 3.5: Prueba hidrostática del biodigestor.....	50
Figura 3.6: Jeringas de 60mL utilizadas.....	54
Figura 3.7: Colorímetro HACH	59
Figura 3.8: Cambio de color antes y después de la reducción de dicromato de potasio	59
Figura 3.9: Sistema de destilación para análisis de AGV	61
Figura 3.10: Desplazamiento de metano en NaOH al 4%	63
Figura 4.1: Días de análisis por temperatura.....	68
Figura 4.2: Variación del pH y consumo de NaOH	70
Figura 4.3: Volumen de biogás producido en función de la temperatura	72
Figura 4.4: Variación del volumen de biogás vs. días de análisis.....	73
Figura 4.5: Variación de sólidos totales en función de la temperatura	74
Figura 4.6: Variación de sólidos volátiles en función de la temperatura	75
Figura 4.7: Sólidos suspendidos totales en función de la temperatura.....	76
Figura 4.8: Sólidos suspendidos volátiles en función de la temperatura.....	77
Figura 4.9: Demanda química de oxígeno en función de la temperatura.....	78
Figura 4.10: Variación de alcalinidad y ácidos grasos volátiles en función de la temperatura.....	79
Figura 4.11: Prueba de combustión del metano	81
Figura 4.12: Porcentaje del metano en función de la temperatura	81

Figura 4.13: Volumen del biogás producido y porcentaje de metano en función de la temperatura.....	83
Figura 4.14: Balance de masa para cada experimento (al subir de temperatura).....	85
Figura 4.15: Balance de masa para cada experimento (al bajar de temperatura).....	86
Figura 4.16: Remoción específica en función de la temperatura	87
Figura 4.17: Producción específica en función de la temperatura	88
Figura 4.18: Ley de Arrhenius linealizada	89
Figura 4.19: Ajuste a la ley de potencia	91
Figura 4.20: Ley hiperbólica	93
Figura 4.21: Comparación $R_{A,teórico}$ vs. $R_{A,experimental}$	94

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes

Los desechos orgánicos como las frutas y los vegetales se descomponen fácilmente por los microorganismos, generando gases de efecto invernadero. Sus lixiviados pueden contaminar fuentes de agua, generar malos olores y atraer roedores e insectos, por lo que son considerados como contaminantes. Por lo tanto, es importante realizar los respectivos tratamientos a estos desechos para evitar la contaminación del ambiente. Una de las formas más adecuadas es la digestión anaeróbica de los desechos orgánicos que permita aprovechar conjuntamente la energía y los materiales producidos en el proceso (1) (2).

La digestión anaeróbica es un proceso bioquímico de degradación de la materia orgánica aplicado para la recuperación de energía. El producto principal obtenido de la digestión anaeróbica es una mezcla de gases conocida como biogás que contiene básicamente metano y dióxido de carbono, y se los puede aprovechar como combustible para la producción de energía de origen renovable (2). El producto líquido digerido de este proceso, conocido como biol, contiene altas cantidades de compuestos orgánicos no convertidos y puede ser aplicado como abono orgánico natural para la producción agrícola (2).

Las investigaciones en el Laboratorio de Energía Alternativas (LaDEA) de la Universidad San Francisco de Quito sobre los desechos orgánicos se iniciaron en el año 2008, enfocadas en la generación de biogás en biodigestores anaeróbicos a partir de desechos orgánicos agrícolas, ganaderos y alimenticios. El biogás generado puede ser aplicado posteriormente para generar energía eléctrica y térmica. Además, el producto líquido obtenido de la digestión anaeróbica podrá ser utilizado como un fertilizante orgánico con alto contenido de nutrientes (1) (3).

En el proceso de digestión anaeróbica, el control de la temperatura es un parámetro importante que afecta en la intensidad de las actividades biológicas. Existen tres rangos posibles de operación para la temperatura: psicrófila ($<20^{\circ}\text{C}$), mesófila ($20-45^{\circ}\text{C}$) y termófila ($45-60^{\circ}\text{C}$) (4) (5). Debido a su alta influencia, es importante realizar investigaciones sobre la velocidad de degradación y el mecanismo limitante durante la digestión anaeróbica en cada rango de temperatura, determinando la producción del biogás y las características en las que se encuentra el sistema.

Hasta el momento se ha determinado experimentalmente la cinética de la reacción (1) (3). Sin embargo, no se ha profundizado en la dependencia de la velocidad de degradación de la materia orgánica con la temperatura. Siendo la temperatura uno de los factores más importantes que puede afectar la velocidad de la reacción, es necesario investigar su efecto respecto a la digestión anaeróbica de los desechos de frutas (4) (5).

1.2 Justificación del proyecto

La mayoría de desechos sólidos generados en los mercados tradicionales incluyendo desechos de vegetales y frutas son colocados en vertederos municipales, sin los respectivos tratamientos, causando graves problemas ambientales. Por lo tanto, es indispensable buscar formas de evitar la contaminación generada por estos desechos (6).

En Ecuador, la agroindustria juega un papel muy importante en la economía. Se ha determinado que en el año 2014 Ecuador exportó 6.190.354 toneladas de productos agrícolas que equivalen al 21% de todas las exportaciones, ocupando el segundo puesto en aportes al PIB del país, después del petróleo (7). Esta gran producción implica una enorme cantidad de desechos que fueron generados en el transcurso del año. Debido a la naturaleza y composición

de los desechos de frutas y vegetales, estos se deterioran fácilmente generando gases de efecto invernadero y lixiviados de malos olores. Por lo tanto, es importante realizar tratamientos adecuados para disminuir su contaminación ambiental. Estos desechos, que contienen alto contenido orgánico y humedad, pueden ser tratados biológicamente para generar energía y obtener productos beneficiosos (6).

Dado que en Latinoamericana de Jugos S.A. se trabaja con una planta piloto de digestión anaeróbica diseñada por el LaDEA, en la que se decidió utilizar sus desechos orgánicos como materia prima. En esta investigación, se utilizó como sustrato la cáscara de naranjilla, uno de los desechos orgánicos de la empresa, para estudiar la dependencia de la temperatura en la digestión anaerobia.

Entre las ventajas de la digestión anaerobia se encuentra la obtención de biogás y biol, donde el biogás es una fuente de energía. Por cada m^3 de biogás que contiene 70% de metano se pueden generar 6.000 kcal o 25.104kJ de energía, lo cual equivale a 0,3 kg de carbón, 0,8 L de gasolina, $0,6 \text{ m}^3$ de gas natural o 6,8 kWh de electricidad (8).

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivos generales.

Determinar la dependencia de la temperatura en la digestión anaeróbica de desechos de frutas.

1.3.2 Objetivos específicos.

- Analizar la dependencia de la producción de biogás respecto a la temperatura.
- Caracterizar la alimentación y la mezcla reactiva que ingresa al reactor de fermentación Cole Parmer para comprobar la degradación de la materia orgánica.

- Verificar la ley de la velocidad y la energía de activación de la digestión anaeróbica de los desechos de frutas.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Utilidad de los desechos como materia prima

La cantidad y composición de los desechos generados por las diferentes actividades humanas es un tema crítico debido a que son causantes de emisiones de gases de efecto invernadero (9). Por lo tanto, es importante comenzar a buscar planes sustentables y tecnologías eficientes para manejar estos desechos (10).

En la actualidad se han desarrollado métodos para la transformación de desechos en energía y así alcanzar la meta de conservación de los recursos y del ambiente (11). Una forma de obtener energía a partir de desechos es mediante la digestión anaeróbica. Este proceso consiste en la degradación de los compuestos orgánicos en ausencia de oxígeno. El principal producto de este proceso es el biogás, el cual contiene metano que puede ser quemado en un caldero para la producción de energía. El segundo producto obtenido en la digestión anaeróbica es el biol que puede ser aplicado como fertilizante líquido en la agricultura (12).

Se pueden utilizar diferentes materias primas para realizar la digestión anaeróbica. Una de las principales actividades productivas que generan grandes cantidades de desechos es la industria ganadera. En las explotaciones ganaderas se produce una cantidad considerable de estiércol que requiere ser tratado y estabilizado. Aproximadamente el 50% de los sólidos volátiles del estiércol es biomasa lignocelulosa biodegradable que puede ser convertido en CH_4 (13).

Los desechos de agroindustrias, generados en procesadoras de frutas y de vegetales, son considerados una fuente de desechos orgánicos muy importantes. Su disposición en

vertederos sin tratamiento previo debería ser evitada debido a su alta producción de lixiviados y gases de efecto invernadero. Por lo tanto, se estudia su aplicación como sustratos en el proceso de digestión anaeróbica. Sin embargo, al aplicarlos solos sin ningún co-sustrato, su contenido de azúcar simple puede producir una rápida acidificación de la biomasa, inhibiendo la actividad de las bacterias metanogénicas. Por lo tanto, para prevenir que ocurra esto, es necesario utilizar estiércol como el co-sustrato y así aprovechar ambos residuos como materia prima en la digestión anaeróbica (2).

2.2 Digestión anaeróbica

La digestión anaeróbica es un proceso de degradación bioquímico que es aplicado constantemente en tratamientos y recuperación de energía a partir de diferentes tipos de biomasa, especialmente desechos agroindustriales (2). Este proceso se realiza naturalmente cuando los microorganismos participantes rompen la materia orgánica bajo ciertas condiciones y en ausencia de oxígeno. Todo tipo de materia orgánica incluyendo papeles, cartón, hierbas, restos de comida, desechos industriales, aguas residuales o desechos de animales pueden ser utilizados en la digestión anaeróbica. Como producto final de este proceso se obtiene biogás que contiene aproximadamente entre 30-40% de dióxido de carbono y entre 50-70% de metano (8) (14).

Las ventajas de someter a los desechos a un proceso de digestión anaerobia consiste en reducir considerablemente malos olores, producir energía renovable mediante la combustión del biogás y disminuir la emisión de gases de efecto invernadero, ya que se está reduciendo la emisión incontrolada de CH_4 y de CO_2 al disminuir el uso de combustibles fósiles (8).

La digestión anaeróbica se realiza en un digestor anaeróbico que debe estar herméticamente cerrado para evitar el ingreso de aire, ya que las bacterias metanogénicas son estrictamente anaeróbicas (15). Las bacterias metanogénicas presentan una amplia diversidad fisiológica, sin embargo, son microorganismos que solo pueden degradar moléculas simples de carbono y no compuestos complejos a metano y dióxido de carbono. Los digestores anaeróbicos deben permitir la carga y la descarga de los materiales y poseer un recogedor de gases para poder almacenar el biogás producido. La principal característica de un biodigestor es el tamaño que es definido por la concentración de sólidos pueden ser degradados, la velocidad de alimentación y el tiempo de residencia (16).

El proceso de digestión anaeróbica se divide principalmente en cuatro etapas: hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis. Estas fases se desarrollan de manera consecutiva por diferentes tipos de microorganismos. Las bacterias participantes en cada etapa presentan distintas velocidades de crecimiento y su sensibilidad varía de acuerdo a los compuestos existentes en el medio como inhibidores (hidrógeno, amoníaco, ácido acético, etc.). Por consiguiente, cada fase tendrá diferentes velocidades de reacción dependiendo de las condiciones de operación del sustrato alimentado. Es así que el desarrollo global del sistema necesita alcanzar un equilibrio, para evitar la acumulación de los compuestos inhibidores como son los ácidos grasos volátiles, que ocasionan disminución del pH. Para alcanzar este equilibrio, es importante realizar la puesta en marcha del reactor paulatinamente (8).

Las etapas se puede observar en la Figura 2.1 (14).

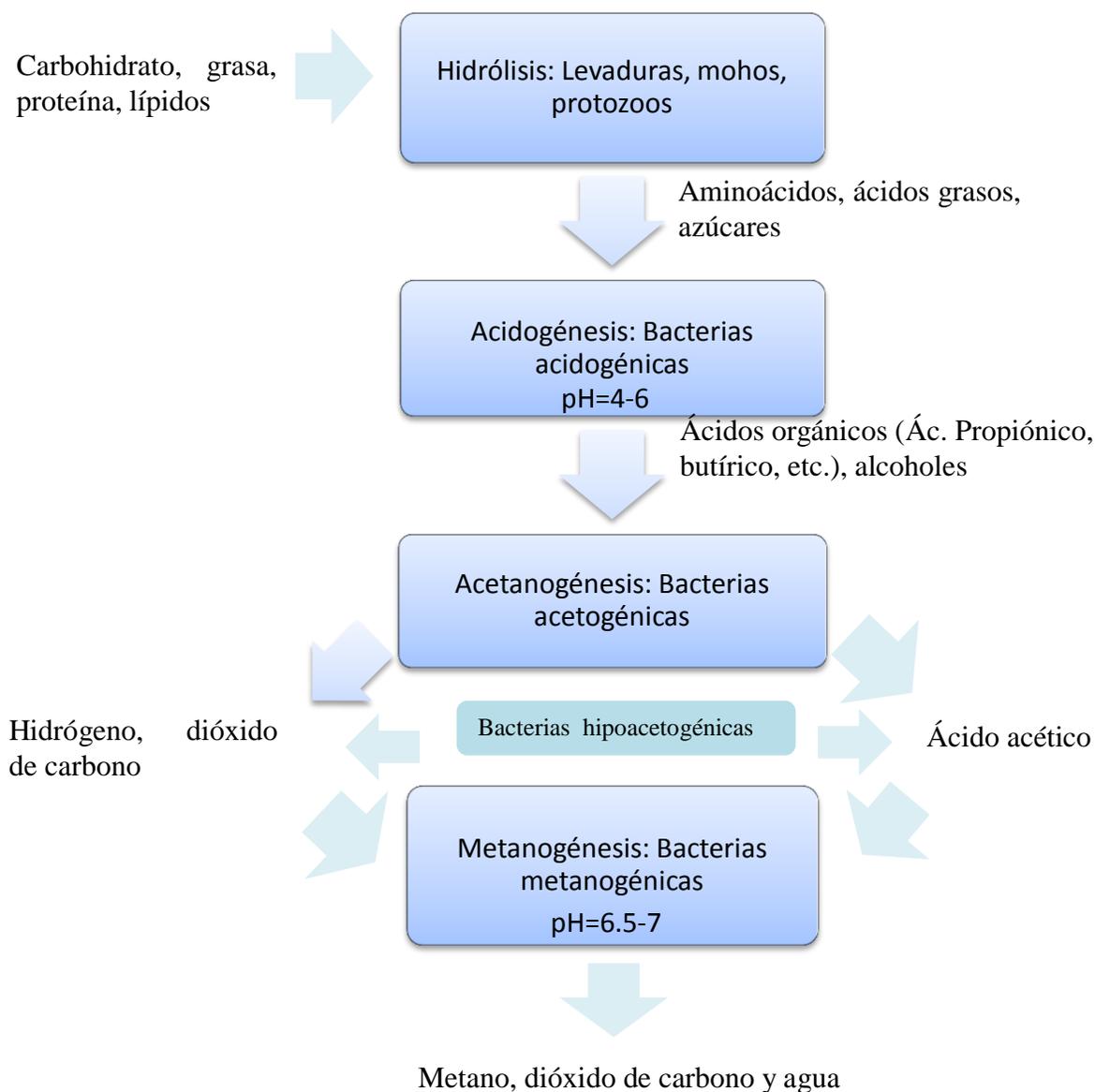


Figura 2.1: Etapas de digestión anaeróbica (8) (14)

La primera etapa consiste en la hidrólisis o licuefacción de los desechos orgánicos, momento en que los microorganismos, realizan la fermentación, transformando las materias orgánicas complejas insolubles (celulosa, proteínas, lípidos) en moléculas solubles como aminoácidos, péptidos, azúcares y ácidos grasos. Es decir,

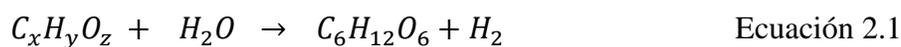
Lípidos → Ácidos grasos

Polisacáridos → Monosacáridos

Proteínas → Aminoácidos

Ácidos nucleicos → Purinas y pirimidinas

En esta etapa participan las enzimas hidrolíticas como lipasa, celulasa, amilasa, proteasa, etc., generadas por los microbios (14) (17). Se puede observar la reacción general en la Ecuación 2.1 (17).



En la segunda etapa de la digestión anaeróbica participan las bacterias acidogénicas. Estas bacterias transforman azúcares simples, aminoácidos y ácidos grasos en amoníaco, hidrógeno, dióxido de carbono, ácidos grasos volátiles (acetato, propionato, butirato) y alcoholes (15).

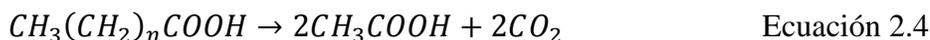
La reacción de transformación de azúcar se muestra en la Ecuación 2.2 (14).



La reacción de transformación de aminoácidos se muestra en la Ecuación 2.3 (18).

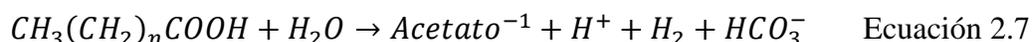
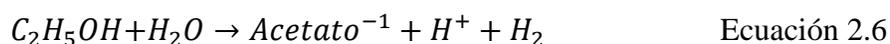


La reacción de transformación de ácidos grasos se muestra en la Ecuación 2.4 y Ecuación 2.5 (19).



Los productos obtenidos en esta etapa son: ácido propiónico (CH_2CH_2COOH), ácido acético (CH_3COOH), ácido butírico ($CH_3CH_2CH_2COOH$) y etanol (14).

En la tercera etapa de la digestión anaeróbica participan las bacterias acetogénicas, también conocidas como formadoras de ácidos. La principal actividad de este paso es transformar los productos obtenidos a través de la acidogénesis en ácido acético, dióxido de carbono e hidrógeno (14). Esta etapa puede proceder por dos rutas diferentes: la deshidrogenación acetogénica en la cual se obtiene el producto de la fermentación de ácidos grasos volátiles y alcoholes, y la hidrogenación acetogénica en la cual se obtiene acetato a partir del hidrógeno y dióxido de carbono con las bacterias homoacetogénicas (20). Estos se pueden observar en la Ecuación 2.6 y Ecuación 2.7, respectivamente (18).



Los microorganismos presentes en esta etapa son *Syntrophobacter wolinii* (degradador de propionato), *Syntrophomonas wolfei* (degradador de butirato), *Acetobacterium* y generadores de ácidos tales como *Clostridium spp.*, *Peptococcus anerobus*, *Lactobacillus* y *Actinomyces* (14).

En la última etapa de la digestión anaeróbica se encuentran las bacterias metanogénicas. Como su nombre lo indica es el momento en que se produce el metano (14). Las reacciones que ocurren en esta etapa están dadas en las siguientes ecuaciones (14):





Las bacterias participantes en este proceso son: *Methanobacterium*, *Methanobacillus*, *Methanotrix*, *Methanospirillum*, *Methanococcus* y *Methanosarcina*. El proceso metanogénico puede darse a través de dos formas. La primera consiste en la transformación de ácido acético para formar metano y dióxido de carbono, mientras que en la segunda se reduce el dióxido de carbono mediante el hidrógeno. También existen dos grupos de bacterias, degradadoras de acetato, conocido como acetoclásticos (*Methanosarcina* y *Methanotrix*) y degradadoras de hidrógeno y dióxido de carbono, conocido como hidrogenotróficos (*Methanobacterium*, *Methanococcus*, *Methanobrevibacter* o *Methanogenium*) (14) (19) (20) .

Generalmente, la velocidad global del proceso de digestión anaeróbica se encuentra limitada por el paso de metanogénesis con excepción de los procesos en los que la materia orgánica se encuentra en forma de partículas y está limitado por la hidrólisis (8). Para aumentar la velocidad del proceso se puede implementar pre-tratamiento para reducir el tamaño de partículas o mejorar la solubilización de la materia orgánica. Los métodos del pre-tratamiento pueden ser ultrasonidos, maceración, trituración, tratamiento térmico, tratamiento con alta presión, etc. (8)

2.3 Biogás

2.3.1 Características del biogás.

El biogás es un producto formado mediante el proceso de la digestión anaeróbica y contiene 50-70% en volumen de metano (CH₄), 30-40% de dióxido de carbono (CO₂) y trazas de sulfuro de hidrógeno (H₂S), hidrógeno (H₂), mezclas de amonio y siloxanos que pueden

afectar el proceso o causar corrosión en la planta industrial (14) (21). La descripción detallada de los porcentajes comunes de cada compuesto se encuentra en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1: Composición del biogás (20) (22) (23)

Compuestos	Fórmula Química	Porcentajes [%]
Metano	CH ₄	50-80
Dióxido de carbono	CO ₂	20-50
Agua	H ₂ O	Saturado
Hidrógeno	H ₂	0-2
Nitrógeno	N ₂	0-1
Monóxido de carbono	CO	0-1
Oxígeno	O ₂	0-1
Ácido sulfhídrico	H ₂ S	100-700 ppm
Amoniaco	NH ₃	Trazas
Compuestos orgánicos	-	Trazas

Por su porcentaje de CH₄, tiene un alto poder calorífico que equivale al porcentaje de metano en el gas natural. Por ejemplo, un biogás que contiene un 60% de metano tiene una capacidad calorífica de 23.014,75 kJ/Nm³ (8).

2.3.2 Aplicación del biogás.

El biogás es una fuente de energía renovable que permite ser aplicado como combustible para los autos, para calentamiento directo y generación de energía. Por lo tanto, ayuda a la disminución del uso de combustibles fósiles y al descenso de niveles de dióxido de carbono (21).

El biogás permite generar electricidad o calor en las calderas, producir electricidad en los motores y turbinas, en pilas de combustible, ser utilizado como material base para sintetizar productos de alto valor agregado como el gas natural licuado o metanol (8).

A pesar de las aplicaciones que tiene el biogás, es importante considerar que contiene una serie de impurezas y es importante que sea purificado o limpiado previamente dependiendo del uso final (8).

2.4 Fertilizante (biol)

2.4.1 Características del fertilizante.

El biol es considerado como subproducto de la digestión anaeróbica. Aproximadamente el 90% de la materia orgánica que ingresa al biodigestor se transforma en biol (24). Contiene nutrientes valiosos que pueden tener amplias aplicaciones en la agricultura, tales como nitrógeno, fósforo y potasio (9) (22). En la Tabla 2.2 consta la composición promedio del fertilizante orgánico.

Tabla 2.2: Composición del biol (22) (23)

Composición	Porcentaje promedio [%]
Materia orgánica	85
Nitrógeno	2-3
Fósforo	1-2
Potasio	1

El biol no posee mal olor y por consiguiente, no atrae insectos; por cada m³ de abono producido se puede fertilizar 2 hectáreas de tierra por año, proporcionando 200 kg de nitrógeno por hectárea (22).

2.4.2 Aplicación del fertilizante.

El biol es utilizado como abono, compost o enmienda de tierra (21). Muchas veces no se puede aplicar directamente desde la salida del digestor y requiere una serie de tratamientos como decantación, sedimentación o secado para su aplicación (8). Posee alta calidad

agronómica debido a que permite mejorar la absorción de los nutrientes, promoviendo a que los tallos, raíces y frutas pueden crecer rápidamente por la presencia de hormonas vegetales de crecimiento. Además permite un mejor intercambio catiónico del suelo y siendo un fertilizante líquido ayuda a conservar la humedad de la tierra (24).

El biol es una fuente orgánica de fitoreguladores, por lo tanto, ayuda a desarrollar las actividades fisiológicas de las plantas tales como raíces, follaje, floración y capacidad germinativo de las semillas (24).

2.5 Parámetros de operación

2.5.1 Temperatura.

La temperatura es un factor ambiental que afecta directamente a la situación dinámica de las bacterias en el proceso de digestión anaerobia (5). Los microorganismos de la digestión anaeróbica son muy sensibles a cambios de temperatura, lo cual afecta la producción del hidrógeno y metano, y a la descomposición de materias orgánicas (15).

La temperatura de operación está definida en los siguientes rangos: El rango psicrófilico ($<20^{\circ}\text{C}$), rango mesofílico ($20-45^{\circ}\text{C}$), rango termofílico ($45-60^{\circ}\text{C}$), rango hipertermofílico ($T>60^{\circ}\text{C}$) (25). La velocidad de crecimiento de los microorganismos y la velocidad de reacción dependen considerablemente del rango de la temperatura a la que se encuentran sometidos (8). Los rangos de temperaturas más comunes para la digestión anaeróbica son el mesofílico y el termofílico (25).

En el rango mesofílico, el sistema muestra mejor estabilidad y mayor población de bacterias, sin embargo, sufre de poca biodegradabilidad y nutrientes no balanceados (15). En el rango

termofílico hay mayor destrucción de patógenos e incremento de la velocidad de reacción, por ende, aumenta la productividad del biogás. Sin embargo, puede reducir la estabilidad del sistema, la calidad del efluente y la cantidad de bacterias metanogénicas e incluso aumenta el requerimiento energético (15).

Según fuentes, se ha encontrado que el rango óptimo para la fase de metanogénesis es mesofílico y termofílico para las fases de hidrólisis y acidogénesis (15) (25). Además se ha encontrado que la tasa de hidrólisis se aumenta con la temperatura, por lo tanto, al incrementarla, puede existir mayor velocidad de degradación de los compuestos de cadenas largas, especialmente los lignocelulósicos (26). Al disminuir la temperatura, se reduce la velocidad metabólica de las bacterias de hidrólisis, por ende, velocidad de consumo de sustratos (15).

La temperatura óptima para el crecimiento bacteriano depende de cada especie. La mayoría de las bacterias metanogénicas son activas entre 30 a 35°C para el rango mesofílico y 50 a 60°C para el rango termofílico (27). A temperaturas entre 40 a 50°C, los microorganismos metanogénicos presentan un descenso considerable de su actividad (27). Cuando la temperatura se encuentra por debajo de los 32°C, puede existir acumulación de ácidos grasos volátiles debido a que las bacterias acidogénicas se encuentran activas, pero la formación de metano se realiza lentamente (27). Por encima de los 55°C, los microorganismos acetogénicos disminuyen su velocidad de crecimiento (26) (28). Para cambiar un biodigestor del rango mesofílico al termofílico sin frenar la generación del biogás, se debe realizar de una manera sumamente lenta (26) (28).

La temperatura de operación puede influenciar sobre los aspectos físico-químicos del sistema. La solubilidad de los gases producidos disminuye al incrementar la temperatura, beneficiando a la transferencia entre líquido y gas. Es decir, los gases tóxicos para los microorganismos anaerobios como NH_3 , H_2 y H_2S , no se disolverán en la mezcla y no llegarán a inhibir las actividades microbianas. Sin embargo, debido a que la solubilidad del CO_2 también disminuye, se aumentará el pH, incrementando la concentración de amonio no ionizado, resultando un compuesto más tóxico que llegará a inhibir las actividades microbianas (26) (28). Además, la solubilidad de los sales también incrementado con el aumento de la temperatura, por lo tanto, las materias orgánicas serán más accesible para las bacterias, es decir, la velocidad del proceso será más rápido (18) (26) (28).

2.5.2 pH.

El pH presenta el grado de acidez que contiene la mezcla reactiva dentro del biodigestor y este valor tiene una influencia directa en el avance de la digestión y la obtención del producto. El pH ideal para los digestores anaeróbicos se encuentra en un rango de 6,5-7,5 (22).

En el pH=6, el grupo de bacteria dominante es el *Clostridium butyricum* y prevalece la actividad de enzimas hidrolíticas, aumentando el nivel de ácidos grasos volátiles. Con un pH=8, el dominante de la acidogénesis es *Propionibacterium* (15). Con un pH <5 ó >8 puede darse inhibición en el proceso o incluso detener la digestión (22). Bajo condiciones óptimas, aunque el sustrato de alimentación tiene un pH bajo, el biodigestor automáticamente mantiene el pH al valor neutro entre 7,0 a 7,4 debido a la estabilidad del sistema y la actividad óptima de los microorganismos metanogénicos. Es decir, los ácidos grasos volátiles pueden ser degradados rápidamente a formar metano y dióxido de carbono (22) (29). Por lo tanto,

muchas veces no se requiere la adición de soluciones para mantener el pH del sistema en un rango óptimo.

Es importante mencionar que el pH para las bacterias metanogénicas se encuentra en un rango óptimo de 6,5-7,8, en donde el óptimo es 7,0 (15) (30). Y para los microorganismos hidrolíticos y acidogénicos se define entre 5,5-6,5 (15) (30). Siendo que el objetivo principal del digester es producir biogás por medio de las bacterias metanogénicas, es indispensable mantener el sistema en un pH superior a 6,5 con la adición de ácidos, bases o buffers, con el fin de aprovechar al máximo las metanogénesis (22).

2.5.3 Composición de la alimentación.

La alimentación está compuesta por estiércol, desechos agroindustriales y agua para la dilución. La relación entre el desecho de fruta y el estiércol vacuno es de 80:20 (1).

La relación entre el agua y la materia orgánica se caracteriza por la cantidad de sólidos totales y demanda química de oxígeno. Es recomendable que la cantidad de sólidos totales se encuentre en un porcentaje entre 4 a 10%, para que se considere como digestión anaeróbica de bajo contenido de sólidos o digestión húmeda (20). Para llegar a tener ese contenido de sólidos totales, muchas veces se requiere la adición del agua (1).

Para evitar el taponamiento de las mangueras de alimentación y salida del efluente, es importante realizar una trituración del desecho agroindustrial y posterior filtración de la mezcla antes de ser alimentado al biodigestor (1). La cantidad de alimentación diaria se define con el tiempo de residencia y volumen del digester. Dicha cantidad se relaciona con la carga orgánica que debe ser ingresada, es decir, la demanda química de oxígeno (DQO) por

volumen de reactor y día. La diferencia en el DQO de entrada y salida muestra la eficiencia en el proceso de digestión.

2.5.4 Tiempo de residencia.

El tiempo de residencia o tiempo de retención está dada por la Ecuación 2.11 (31):

$$\tau = \frac{V}{\dot{V}} \quad \text{Ecuación 2.11}$$

Donde,

V: Volumen de análisis [L]

\dot{V} : Caudal de entrada [L/día]

Este término muestra el tiempo de permanencia de la alimentación en el reactor, es decir, el tiempo que disponen las bacterias para digerir el sustrato y generar biogás a través de su degradación (32). La definición de este parámetro es indispensable para evitar el lavado o el exceso de alimentación inoportuno hacia el sistema (8) (33), puesto que define el tiempo requerido para completar la descomposición de la materia orgánica y se basa en la velocidad de crecimiento de los microorganismos (15).

A menor temperatura, la producción del biogás se vuelve más lenta. Por lo tanto, el tiempo de residencia será cada vez mayor, ya que las bacterias tendrán menor actividad (22). El promedio del tiempo de retención se encuentra entre 15-45 días bajo condiciones mesofílicas (15).

2.5.5 Agitación y mezcla.

Para obtener una mejor transferencia del sustrato a los microorganismos, de calor en el sistema y bajas concentraciones de inhibidores, es importante tener un sistema homogéneo, lo cual se consigue con una agitación continua dentro del reactor (8).

Esta agitación evita la formación de espumas, acumulación de sedimentos y gradientes de temperatura dentro del biodigestor. Es importante entender que una agitación rápida puede interrumpir la actividad de la población microbiana y una agitación a baja velocidad causa una mezcla incorrecta y cortos circuitos (32).

El sistema de agitación puede ser mecánico a través de hélices, palas de eje horizontal o vertical. También puede ser neumático mediante la recirculación de biogás a presión (8).

2.6 Dependencia de la temperatura y la cinética de la reacción de degradación anaeróbica

Para una reacción que se muestra en la Ecuación 2.12:



La velocidad de una reacción química es el cambio en la concentración de los reactivos que se encuentran involucrados con respecto al tiempo $\frac{dC_A}{dt}$, se la puede definir con la Ecuación 2.13.

$$r_A = k C_A^\alpha C_B^\beta \quad \text{Ecuación 2.13}$$

Donde,

C_A y C_B : Concentración del reactivo A y B [mol/L]

α, β : Orden de la reacción con respecto al reactivo A y B [-]

k: Constante cinética $\left[\left(\frac{kg_{DQO,degradado}}{m^3_{reactor}} \right)^{1-n} \frac{1}{d} \right]$

El orden de la reacción global n se obtiene al sumar las órdenes parciales de reacción, es decir α y β (31).

Para poder determinar la dependencia de la temperatura del proceso de degradación anaerobia, se debe la energía de activación del sistema utilizando la ecuación de Arrhenius, una expresión matemática que permite observar la dependencia de la constante cinética con la temperatura a la que se llevó a cabo dicha reacción. Esta se encuentra definida mediante la Ecuación 2.14.

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{Ecuación 2.14}$$

Donde,

R: Constante de gases ideales, valor de 8,314 $\left[\frac{J}{K.mol} \right]$

Ea: Energía de activación $\left[\frac{J}{mol} \right]$

k_0 : Factor pre-exponencial $\left[\left(\frac{kg_{DQO,degradado}}{m^3_{reactor}} \right)^{1-n} \frac{1}{d} \right]$

k: Constante cinética $\left[\left(\frac{kg_{DQO,degradado}}{m^3_{reactor}} \right)^{1-n} \frac{1}{d} \right]$

Para utilizar la Ley de Arrhenius se debe linealizar la ecuación (Ecuacion 2.15) y se puede graficar $\ln(k)$ vs $\frac{1}{T}$.

$$\ln(k) = \ln(k_0) - \frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{Ecuación 2.15}$$

Donde la pendiente permite obtener la energía de activación y el corte con el eje y, el factor pre-exponencial (31).

Cuando se utilizan sistemas más complejos que poseen mayor cantidad de datos (31). Se asume una ecuación cinética general de orden n como en la Ecuación 2.16 (31).

$$-R_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n \quad \text{Ecuación 2.16}$$

Donde,

R_A : Velocidad de producción del biogás expresada como la velocidad de degradación

$$\left[\frac{kg_{DQO,degradado}}{m^3_{reactor} \cdot d} \right]$$

C_A : Concentración de DQO dentro del reactor

$$\left[\frac{kg_{DQO}}{m^3} \right]$$

k: Constante cinética

$$\left[\left(\frac{kg_{DQO,degradado}}{m^3_{reactor}} \right)^{1-n} \frac{1}{d} \right]$$

n: Orden de la reacción

$$[-]$$

Para obtener la constante cinética, k y el orden de reacción, n, se requiere linealizar la Ecuación 2.16 y se obtiene:

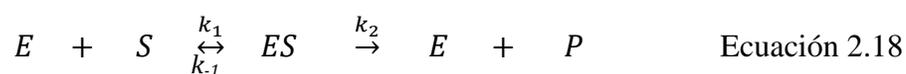
$$\log \left(-\frac{dC_A}{dt} \right) = n \log C_A + \log k \quad \text{Ecuación 2.17}$$

De esta manera, al graficar el logaritmo de la variación de concentración y el logaritmo de la concentración se puede obtener el orden global de la reacción de la pendiente del gráfico y la constante cinética a partir del corte con el eje y (31).

Se conoce que la variación de la concentración con respecto al tiempo puede estar definida como la velocidad de producción del biogás. Para esto se requiere un valor teórico de degradación específica, dado que kg_{DQO} degradado para producir cierto volumen de metano (1) (8).

Por otro lado, se puede utilizar la cinética de Michaelis-Menten para describir la cinética de una reacción catalizada por la enzima de un solo sustrato (33). Este modelo permite describir la ley de la velocidad al encontrarse en estado estacionario y cuando la concentración del sustrato es mayor que la concentración de la enzima (1).

La cinética de saturación puede ser obtenida desde una reacción simple que incluye pasos reversibles, esto se puede observar en la Ecuación 2.18 (33).



Aplicando la ley de la velocidad a la reacción anterior, se obtienen las siguientes ecuaciones (33):

$$\frac{dES}{dt} = k_1 C_E C_S \quad \text{Ecuación 2.19}$$

Donde,

$\frac{dES}{dt}$: Velocidad de descomposición del complejo enzima-sustrato [mol/L.s]

C_E : Concentración de enzima [mol/L]

C_S : Concentración de sustrato [mol/L]

$$-\frac{dS}{dt} = k_{-1}C_{ES} + k_2C_{ES} \quad \text{Ecuación 2.20}$$

Donde,

$\frac{dS}{dt}$: Velocidad del consumo del sustrato [mol/L.s]

C_{ES} : Concentración de enzima-sustrato [mol/L]

Al igualar la velocidad de descomposición del complejo enzima-sustrato y la velocidad del consumo del sustrato, se obtienen las siguientes ecuaciones (33).

$$\frac{dES}{dt} = \frac{dS}{dt} \quad \text{Ecuación 2.21}$$

$$k_1C_EC_S = k_{-1}C_{ES} + k_2C_{ES} \quad \text{Ecuación 2.22}$$

De estas ecuaciones se puede determinar la constante de Michaelis-Menten (K_m) que se observa en la Ecuación 2.23 (33).

$$K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = \frac{C_EC_S}{C_{ES}} \quad \text{Ecuación 2.23}$$

La velocidad de formación del producto está dada por la Ecuación 2.24 (33).

$$R_p = \frac{dP}{dt} = k_2C_{ES} \quad \text{Ecuación 2.24}$$

Debido a que la enzima no es consumida, se determina la ecuación de conservación respecto a la enzima (33).

$$C_E = C_{E0} - C_{ES} \quad \text{Ecuación 2.25}$$

Donde,

C_{E0} : Concentración inicial de enzima [mol/L]

La velocidad máxima de la reacción está dada por la Ecuación 2.26 (33).

$$R_{p,max} = k_2 C_{E0} \quad \text{Ecuación 2.26}$$

Considerando las ecuaciones 2.24, 2.25 y 2.26 en la Ecuación 2.23, se obtiene la ecuación de Michaelis-Menten (Ecuación 2.27) (33).

$$R_p = R_{p,max} \frac{C_S}{K_m + C_S} \quad \text{Ecuación 2.27}$$

La curva de la ecuación de Michaelis-Menten se observa en la Figura 2.2 (33).

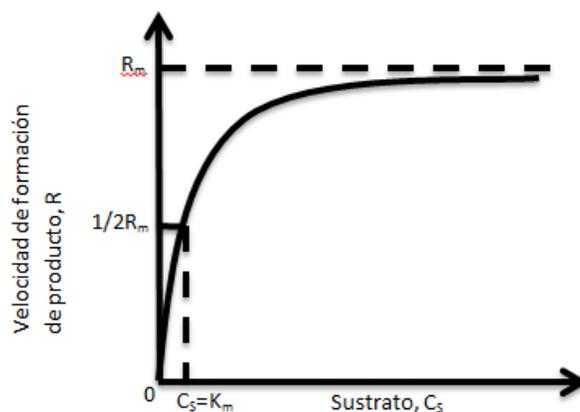


Figura 2.2: Ecuación Michaelis-Menten (33)

Para la aplicación de la fórmula de Michaelis-Menten es necesario linealizarla, conocida como el método de Lineweaver-Burk y se observa en la Ecuación 2.28 (33).

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_{max}} + \frac{K_m}{R_{max}} \frac{1}{C_S} \quad \text{Ecuación 2.28}$$

La cinética basada en la ley hiperbólica consiste en una manera linealizada de la ecuación de Michaelis-Menten. Las siguientes ecuaciones muestran la cinética de la Ecuación 2.18:

$$R_p = -R_S = k_2 C_{ES} \quad \text{Ecuación 2.29}$$

$$\frac{d_{ES}}{dt} = k_1 C_E C_S - k_{-1} C_{ES} - k_2 C_{ES} \quad \text{Ecuación 2.30}$$

Asumiendo el estado cuasi-estacionario, se supone que E_0 es muy pequeño y $\frac{d_{ES}}{dt} = 0$.

Realizando los cálculos, se obtiene la Ecuación 2.31.

$$C_{ES} = \frac{k_1 C_E C_S}{k_{-1} + k_2} \quad \text{Ecuación 2.31}$$

Considerando la ecuación de conservación de la concentración de las enzimas (Ecuación 2.25) y se reemplaza la concentración de la enzima C_E para obtener la Ecuación 2.32.

$$C_{ES} = \frac{C_{E0} C_S}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + C_S} \quad \text{Ecuación 2.32}$$

Asumiendo que $K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$ y reemplazando la Ecuación 2.32 en la Ecuación 2.29, se obtiene la simple expresión de la velocidad de consumo de sustrato:

$$-R_S = \frac{k C_{E0} C_S}{K + C_S} \quad \text{Ecuación 2.33}$$

Donde,

R_S : Velocidad de producción del biogás expresada como DQO degradado $\left[\frac{kg_{DQO,degradado}}{m^3_{reactor} \cdot d} \right]$

C_S : Concentración de DQO en el reactor $[\frac{kg_{DQO}}{m^3}]$

k : Constante cinética $[(\frac{kg_{DQO,degradado}}{m^3_{reactor}})^{1-n} \frac{1}{d}]$

K : Constante de la ley hiperbólica $[\frac{kg_{DQO}}{m^3}]$

Al linealizar la Ecuación 2.33, se obtiene la expresión de Lineweaver-Burk, tal como se muestra en la Ecuación 2.34.

$$\frac{1}{R_S} = \frac{1}{kC_{E0}} + \frac{1}{kC_{E0}} \frac{K}{C_S} \quad \text{Ecuación 2.34}$$

Tomando en cuenta que $k' = kC_{E0}$, se obtiene la Ecuación 2.35:

$$\frac{C_S}{R_S} = \frac{K}{k'} + \frac{1}{k'} C_S \quad \text{Ecuación 2.35}$$

Por lo tanto, al graficar C_S/R_S vs. C_S , se pueden determinar los valores de la constante cinética.

2.7 Caracterización del proceso

2.7.1 Sólidos totales (TS).

Los sólidos totales se refieren a los residuos del material que permanecen en el recipiente después de la evaporación de la muestra secada en el horno a una temperatura definida (103-105°C) (34). Los sólidos totales muestran la cantidad de materia sólida, que se encuentra dentro del biodigestor para una correcta agitación y mezclado. Es indispensable mantener el valor en un rango del 5-10% para evitar la formación de sedimentos, y puntos muertos dentro del biodigestor (1) (20). Un mayor valor de TS puede influenciar la digestión, debido a que la movilidad de las bacterias metanogénicas se encuentra limitada (1).

2.7.2 Sólidos volátiles (oTS).

Los sólidos volátiles es el contenido de material orgánico dentro de los sólidos totales al someterlos a altas temperaturas (550°C), por un tiempo determinado, hasta que permanezcan las cenizas. La pérdida de peso de la muestra después de la ignición es conocida como sólidos volátiles. Esta pérdida es debido a la descomposición o volatilización de los compuestos orgánicos (34). Este valor proporciona la cantidad de materia orgánica que tiene la muestra. Los estudios recomiendan que es preferible tener un oTS mayor a 60% para que haya una digestión adecuada (1).

2.7.3 Sólidos suspendidos totales (TSS).

Como su nombre lo indica, los sólidos suspendidos totales representa la cantidad de sólidos que se encuentran en suspensión dentro del biodigestor. Es decir, partículas de sólidos de que no están en solución acuosa ni a disposición directa de las bacterias. Y requieren un mayor proceso de hidrólisis para que puedan descomponerse y ser aplicados (34). En cuestión de análisis, se refiere a la porción de sólidos retenidos después de haber pasado por el proceso de centrifugación.

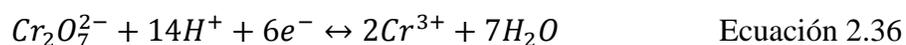
2.7.4 Sólidos suspendidos volátiles (VSS).

Los sólidos suspendidos volátiles se encuentran al someter los crisoles con los residuos secos de TSS, a 550°C en la mufla por 8 horas. Es una medición que indica la cantidad de materia orgánica que se encuentra en suspensión y no puede estar a disposición de los microorganismos para realizar la digestión anaeróbica. Este valor también define si las bacterias pueden degradar o no las moléculas grandes (35).

2.7.5 Demanda química de oxígeno (DQO).

La demanda química de oxígeno es la cantidad de oxidantes específicos que reaccionan con una muestra bajo condiciones controladas. La cantidad de oxidantes consumidos está definida como número de equivalentes de oxígeno (34).

Generalmente, se aplica como oxidante el $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ por su propiedad química única, en donde se reduce a iones crómicos, Cr^{3+} (34). La reacción se muestra en la Ecuación 2.36 (25).



Tanto compuestos orgánicos como inorgánicos son sujetos a la oxidación, pero en la mayoría de casos el orgánico prevalece (34). La diferencia de los valores antes y después de DQO muestra la eficiencia del proceso de digestión, ya que al tener mayor diferencia significa que hubo mayor degradación por parte de los microorganismos.

2.7.6 Alcalinidad.

La alcalinidad es la capacidad que tiene una solución para neutralizar los ácidos. Se da por la suma de todas las bases titulables de una mezcla. La alcalinidad es la medida de la propiedad agregada, y puede ser interpretada en términos de ciertas sustancias, cuando la composición química de la muestra es conocida (34).

La alcalinidad está en función del carbonato, bicarbonato y del contenido de hidróxidos. Los valores medidos, también pueden incluir boratos, fosfatos, silicatos y otras bases presentes (34). Para evitar una acidificación brusca y mantener la capacidad de tampón, se recomienda conservar una alcalinidad superior a 1,5 g CaCO_3/L y preferiblemente mantener un valor entre 2,0-3,0 g CaCO_3/L (8) (36).

2.7.7 Ácidos grasos volátiles (AGV).

El contenido de AGV es producto de la fermentación y puede llegar a acidificar el efluente, causando inhibición en la digestión. Un incrementando en el valor de AGV, puede provocar la inhibición de las bacterias metanogénicas, debido a que se rompe la capacidad tampón y disminuye el pH (22). Los valores óptimos están dados entre 50-500 mg/L, con un valor extremo 2.000 mg/L (19).

Mediante la cromatografía de gases o por destilación, se puede determinar las medidas de ácidos orgánicos y ácidos grasos volátiles. Los ácidos grasos volátiles son clasificados como ácidos grasos solubles en agua, que pueden ser destilados a presiones atmosféricas. Debido a su alto punto de ebullición es importante realizar una co-destilación con agua (34).

El método de destilación es empírico y presenta una recuperación incompleta y variable. Sin embargo, es una manera de permitir el control diario del sistema. Al eliminar el lodo de la muestra se disminuye la probabilidad de hidrólisis de materiales complejos a ácidos volátiles (34).

2.8 Prueba de biogás

El biogás generado durante la digestión anaeróbica contiene metano y dióxido de carbono; también hay hidrógeno, sulfuros, nitrógeno y oxígeno en pequeñas porciones. El metano o producto deseado es inodoro, incoloro e insípido; su límite explosivo en el aire se encuentra entre 5-15% por volumen (34).

Para la prueba del biogás se puede realizar el método volumétrico o cromatografía de gases. El método volumétrico permite cuantificar el contenido de CH₄ por absorción de CO₂. Este

método requiere tiempo, sin embargo, es de fácil aplicación y no necesita previa calibración de instrumentos. El método de cromatografía de gases permite obtener resultados a altas velocidades y mayor precisión. Como desventaja requiere calibración de estándares certificados y costos de análisis (34).

Un método cualitativo es el de combustión que indica la existencia del CH_4 . Este método presenta ventajas como simplicidad, velocidad y sensibilidad (34).

3. MÉTODO EXPERIMENTAL

3.1 Definición y caracterización de la materia prima

La materia prima utilizada para esta investigación es cáscara de naranjilla proporcionada por la planta Latinoamericana de Jugos S.A. y estiércol vacuno recolectado en una granja cerca de la planta. Es importante obtener estiércol fresco para tener las bacterias activas y asegurar que el ganado fue criado libre de antibióticos porque esto podría afectar considerablemente las actividades microbianas.

Al obtener la cáscara de naranjilla se debe realizar el pre-tratamiento que consiste en triturar a la cáscara para obtener un menor tamaño de partícula. El estiércol fresco no requiere ningún pre-tratamiento.

3.2 Operación del reactor

Las investigaciones se realizan en un biodigestor a escala de laboratorio de sistema semicontinuo. Para su operación se consideraron los procedimientos descritos a continuación.

3.2.1 Descripción del biodigestor del laboratorio.

El biodigestor es un Cole Parmer Fermentation Systems KH-29207-00 110VAC y con capacidad para 3L, del cual se ocupó la mitad de su capacidad para la mezcla, es decir, 1500mL y la otra mitad para la producción del biogás. Este sistema es automático permitiendo controlar temperatura, pH y exceso de espuma con la velocidad de agitación.

Para obtener la medición del pH en la investigación, se aplicó un potenciómetro autoclavable de Cole-Parmer y un controlador DIN pH/ORP de Oakton Series 800 (Figura 3.1). Se definió el set point del controlador en un rango de 6,5-7,5. Una vez que el nivel de pH dentro del

reactor es menos que 6,5, se introduce automáticamente con la ayuda de una bomba peristáltica la solución de NaOH 0,2M.



a)



b)

Figura 3.1: a) Potenciómetro autoclavable de Cole-Parmer y b) Controlador de pH y temperatura

Para el control de la temperatura se coloca un sensor en una vaina dentro del biodigestor, el mismo se conecta a un controlador automático y se fija el set point con el que se espera mantener la temperatura definida.

En esta investigación se fijaron los set point a: 77°F, 86°F, 95°F, 104°F, 113°F, 122°F y 140°F (25°C, 30°C, 35°C, 40°C, 45°C, 50°C, 55°C, 60°C). Cuando la temperatura alcanza el valor definido, el controlador de tipo ON/OFF apaga la hornilla eléctrica que se encuentra conectada y se prende cuando está debajo del valor establecido. Sobre la hornilla se dispone una olla con baño de agua, dentro del cual está el biodigestor.

La agitación está dada por un agitador de paleta con motor conectado a un regulador de frecuencia. Se fija el número de revoluciones por minuto manualmente en un sistema de lazo abierto. A la vez existe un sensor que detecta la cantidad de espuma dentro del biodigestor,

cuando existe exceso de espuma, automáticamente emite una señal para que el regulador pueda incrementar su velocidad de agitación.

Se puede observar en la Figura 3.2 el biodigestor utilizado.



Figura 3.2: Biodigestor aplicado

Para la medición de volumen de biogás generado diariamente se aplica el sistema de desplazamiento de una solución. En este caso se colocó H_2SO_4 0,05 N dentro de dos matraces, de 1L cada uno y una probeta de 2L. El primer matraz se encuentra conectado con la salida del biogás y a medida que este se va generando, se desplaza el ácido hacia la probeta, esto nos da la medición del volumen de biogás producido. A continuación se presenta el diagrama de flujo del sistema aplicado en la investigación, Figura 3.3.

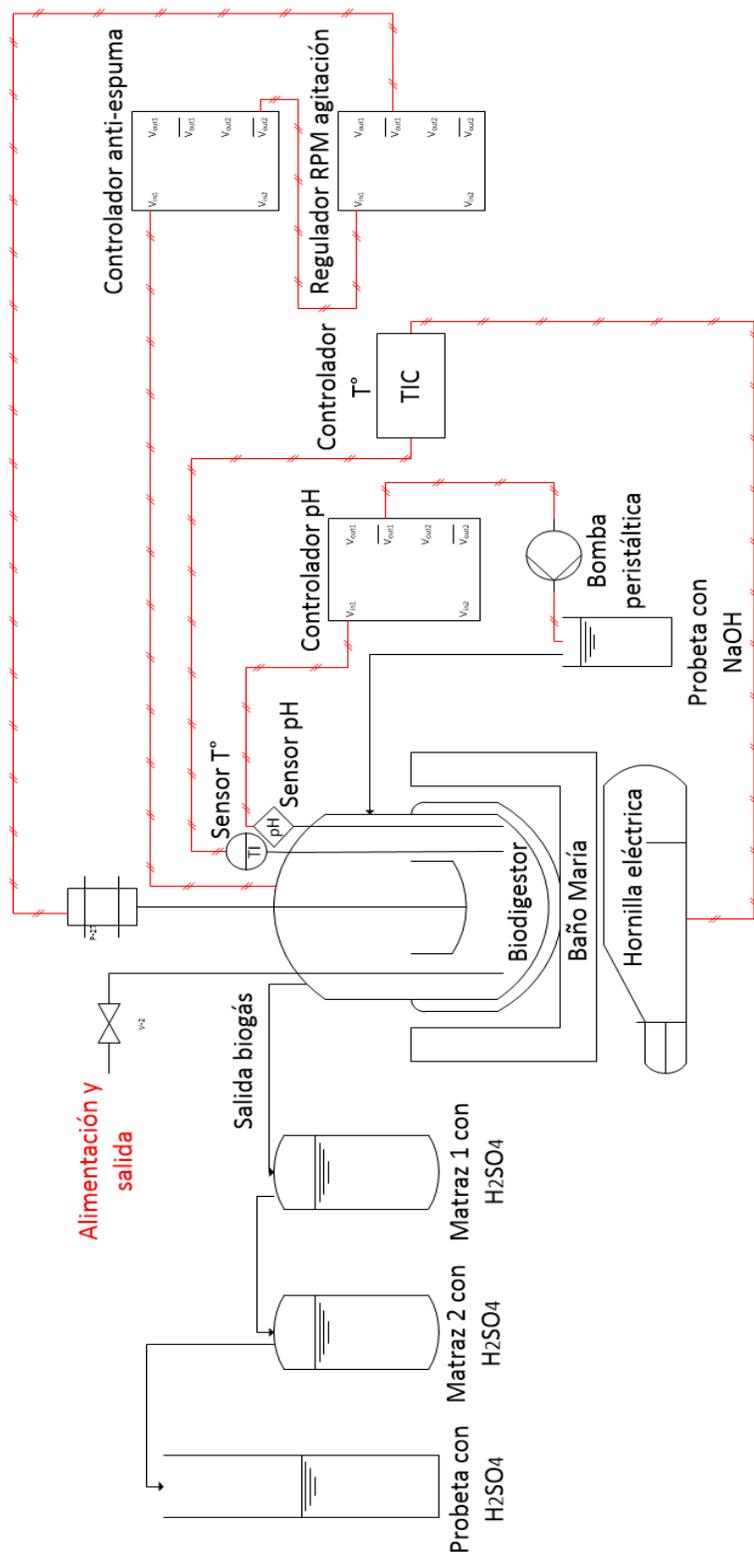


Figura 3.3: Diagrama de flujo del sistema aplicado

También se puede observar en la Figura 3.4, el sistema real implementado para la investigación.

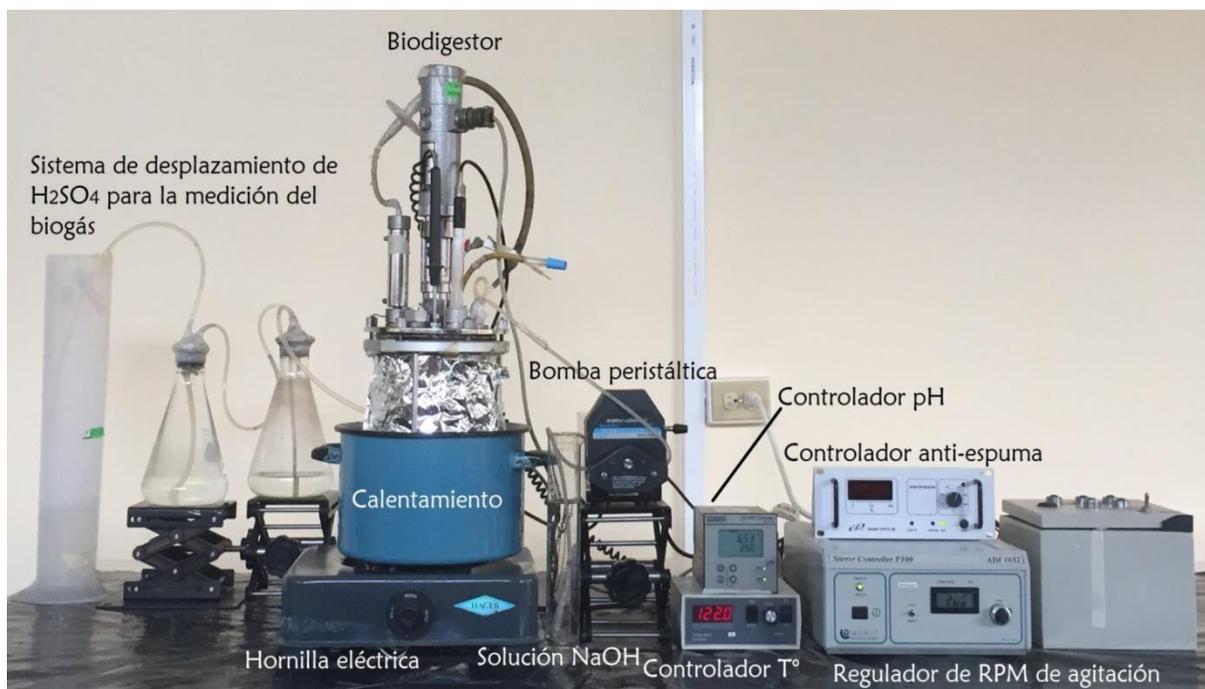


Figura 3.4: Sistema de digestión anaeróbica implementado

3.2.2 Preparación de la mezcla inicial.

Se realiza una mezcla de estiércol, cáscara de naranjilla y agua. Los dos compuestos, cáscara de naranjilla y estiércol, se mezclan con relación 50:50. Debido a que la mezcla inicial requiere mayor población microbiana, se colocó mayor cantidad de estiércol, y una cierta cantidad de agua para lograr el contenido de sólidos totales entre 5-10%. Además de la mezcla mencionada también es importante colocar inóculo (biol) para facilitar el inicio de la digestión y evitar la muerte de los microorganismos por el oxígeno existente dentro del biodigestor.

Se puede observar en la Tabla 3.1, la composición de la mezcla inicial, colocada dentro del biodigestor para el inicio del proceso de digestión anaeróbica. Se obtuvo una mezcla total de 1.500 mL que equivale a la mitad de la capacidad del biodigestor.

Tabla 3.1: Composición de la mezcla inicial

Componentes	Cantidad
Estiércol	300 g
Desecho de fruta	200 g
Agua	250 mL
Inóculo	750 mL

Para facilitar el ingreso de la mezcla al biodigestor es indispensable realizar una filtración que no solo permite la alimentación, sino también evita el taponamiento de la manguera y reduce la cantidad de sólidos hasta el rango esperado. Se utiliza un cernidor de 1 mm para evitar el paso de las semillas presentes en la mezcla.

Al tener lista la mezcla inicial, se procede a realizar los respectivos análisis para la caracterización de la misma y determinación del contenido de sólidos que posee.

3.2.3 Llenado y puesta en marcha del reactor.

Antes de alimentar la mezcla inicial es importante verificar que el biodigestor se encuentre herméticamente cerrado. Ya que el mismo debe cumplir condiciones estrictamente anaeróbicas, para la supervivencia y actividad de las bacterias participantes en la digestión anaeróbica. Por lo tanto, se sometió al biodigestor a una prueba hidrostática que consiste en sumergirlo en agua e ingresar aire hacia el mismo y observar si existen burbujas. Como se muestra en la Figura 3.5.



Figura 3.5: Prueba hidrostática del biodigestor

Al comprobar la hermeticidad, se procede a alimentar la mezcla inicial mediante la manguera de alimentación y con la ayuda de una jeringa de 60mL.

Una vez alimentado el biodigestor, se cierra la manguera de ingreso y se inicia la puesta en marcha. Primeramente, se impide el ingreso de luz solar hacia el biodigestor con la ayuda de una capa de papel aluminio.

A continuación se conectan todos los sensores. El sensor de temperatura se coloca dentro del biodigestor y el cable se conecta al controlador, con el cual se regulará la temperatura del biodigestor con la hornilla eléctrica.

Se coloca el sensor de pH y se sella hasta asegurar que no haya fuga de aire. El sensor de pH se conecta al controlador que está definido con el set point entre 6,5-7,5. El controlador a su vez, está conectado a la bomba peristáltica, que desplaza la solución de NaOH 0,2M que se encuentra dentro de una manguera de alimentación.

El motor del agitador se conecta al regulador de velocidades, donde se fija una velocidad de agitación de 200 rpm. A la vez, se colocan los sensores del equipo anti-espuma en el biodigestor que junto al regulador de velocidades emitirá señales cuando haya exceso de espuma.

Una vez conectado el sistema de control automático, se revisa el sistema de desplazamiento de biogás al llenar los matraces con ácido sulfúrico al 0,05N. Se debe tener los dos matraces llenos y una cierta cantidad del ácido dentro de la probeta para mantener el sistema aislado de las condiciones atmosféricas y facilitar su desplazamiento. Se aplica la solución de ácido sulfúrico para mantener un líquido con bajo pH y evitar la dilución del CO₂; ya que al diluir el CO₂, no se podrá cuantificar la cantidad real del biogás producido (37). Diariamente se debe extraer el biogás producido para que se pueda seguir desplazando el ácido.

El biodigestor se llena con 1,5L de solución, siempre debe mantenerse este nivel de trabajo para que exista equilibrio. De esta manera, diariamente se debe extraer el mismo volumen de NaOH consumido y de alimentación cargada.

Al realizar todos los pasos mencionados anteriormente, se requiere dejar al biodigestor por un tiempo sin alimentar hasta que el sistema se estabilice, que el oxígeno sea utilizado y que se alcancen las condiciones anaerobias. En este punto, la población microbiana se ha adaptado y empieza su crecimiento exponencial.

Generalmente, el tiempo de estabilización demora de 4 a 8 días, y puede definirse su finalización cuando deja de producir biogás. Además, durante este proceso, se encuentran trabajando las bacterias aeróbicas para consumir todo el aire interno y el pH puede disminuir. Después de este período, se procede a alimentar diariamente el biodigestor.

3.2.4 Preparación y proceso de alimentación.

Se alimenta diariamente el biodigestor para que éste pueda tener los suficientes nutrientes para continuar con la digestión anaerobia. La alimentación preparada para el biodigestor fue parecida a la mezcla inicial, sin embargo, no requiere inóculo (biol) y se realiza una mezcla de 80:20 (cáscara de naranjilla:estiércol) y agua. De la misma manera, se requiere mezclar y filtrar el material para facilitar su ingreso al biodigestor.

Al preparar el concentrado de la alimentación, se realizó el análisis de sólidos (sólidos totales, sólidos volátiles, sólidos suspendidos y sólidos disueltos) y DQO para obtener sus características y compararlas con las del efluente. Esto permite identificar el proceso de digestión, la eficiencia y la capacidad de degradación. A continuación se refrigera la mezcla con la finalidad de conservar sus características para ser usada diariamente en la cantidad necesaria.

Se puede observar la composición de la mezcla de alimentación en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2: Composición de la alimentación, relación fruta:estiércol de 80:20

Componentes	Cantidad [g]
Estiércol	240
Desecho de fruta	960
Agua	1200

La cantidad de alimentación diaria se basa en la concentración de DQO del concentrado, según la carga orgánica definida, se diluye la mezcla concentrada con agua para ingresar al biodigestor.

La determinación del DQO con que se alimentará al biodigestor se obtiene a través de las siguientes ecuaciones:

$$\dot{m}_{DQO,i} = C.O * V_R \quad \text{Ecuación 3.1}$$

Donde,

$\dot{m}_{DQO,i}$: Masa de alimentación de DQO [kg_{DQO}/d]

C.O.: Carga orgánica diaria [kg_{DQO}/m³.d]

V_R : Volumen del líquido en el reactor [m³]

Para encontrar el volumen de la materia orgánica que se debe añadir de la mezcla concentrada se utiliza la Ecuación 3.2.

$$\dot{V}_{M.O.} = \frac{\dot{m}_{DQO,i}}{C_{DQO,M.O.}} \quad \text{Ecuación 3.2}$$

Donde,

$\dot{V}_{M.O.}$: Caudal de la materia orgánica [mL/d]

$C_{DQO,M.O.}$: Concentración de DQO de la materia orgánica [kg_{DQO}/m³]

El volumen de alimentación diaria se determina con la Ecuación 3.3, dependiendo del tiempo de residencia definido.

$$\dot{V}_{ali} = \frac{V_R}{\tau} \quad \text{Ecuación 3.3}$$

Donde,

τ : Tiempo de residencia [d]

\dot{V}_{ali} : Caudal volumétrico diario de alimentación [m³]

Y la cantidad de agua que se debe colocar es en relación al tiempo de residencia y se obtiene con la Ecuación 3.4.

$$\dot{V}_{agua} = \dot{V}_{ali} - \dot{V}_{M.O.} \quad \text{Ecuación 3.4}$$

Donde,

\dot{V}_{agua} : Caudal diario de agua [m³/d]

Previo a la alimentación del biodigestor, se extrae el mismo volumen de biol a cargar y de solución de NaOH consumido el día anterior. El efluente obtenido fue conservado en refrigeración para su posterior análisis. Una vez medida la producción de biogás, se extrae también el biogás producido el día anterior mediante la manguera que se encuentra en la parte superior del biodigestor con la ayuda de una jeringa de 60mL (Figura 3.6).



Figura 3.6: Jeringas de 60mL utilizadas

Además, se tomaron los datos de temperatura, pH, volumen de biogás y volumen de NaOH antes y después de la alimentación, con el fin de monitorear todos los parámetros que tienen influencia en el proceso.

3.3 Método de caracterización

3.3.1 Sólidos totales.

Al comparar la cantidad de sólidos de la alimentación con el valor de sólidos de la salida, debe darse una diferencia (menor en el biol extraído), para identificar la degradación de las materias sólidas que contiene el biodigestor (34).

El análisis de sólidos totales consiste en colocar 10 mL de la muestra en un crisol que ha sido secado previamente dentro de la estufa por 1 hora a 105°C. Se registra el peso del crisol seco, conocido como m_0 . Al colocar los 10 mL de la muestra, se pesa nuevamente el crisol (m_1), se ingresa a la estufa (previamente calentada) y se somete a 105°C por 24 horas (34).

Una vez transcurrido el tiempo definido anteriormente, se saca el crisol y se deja enfriar, hasta alcanzar una temperatura ambiente, y así se obtiene su peso final (m_2) (34).

Se aplica la Ecuación 3.5, para encontrar la cantidad de sólidos totales de la muestra (34):

$$TS = \frac{m_1 - m_0}{V_m} \times 1000 \quad \text{Ecuación 3.5}$$

Donde,

TS: Sólidos totales [mg sólidos totales/mL]

m_0 : Peso de crisol seco [g]

m_1 : Peso de crisol y muestra [g]

m_2 : Peso de crisol y residuo seco [g]

V_m : volumen de la muestra original [mL]

Mediante este análisis también se puede determinar la densidad de la muestra considerando la Ecuación 3.6.

$$\rho = \frac{m_1 - m_0}{V_m} \quad \text{Ecuación 3.6}$$

Donde,

ρ : Densidad [g/mL]

3.3.2 Sólidos totales volátiles.

El procedimiento consiste en volatilizar la materia orgánica presente en la muestra mediante la calcinación; es decir, después de la medición de TS, el crisol con la muestra seca se coloca dentro de una mufla, a una temperatura de 550°C por 8 horas. Una vez transcurrido este tiempo, se dejan enfriar las muestras hasta alcanzar la temperatura ambiente y se procede a pesarlas (m_3) (34).

Con la Ecuación 3.7, se puede obtener la cantidad de sólidos totales volátiles (34):

$$oTS = \frac{m_3 - m_2}{V_m} \times 1000 \quad \text{Ecuación 3.7}$$

Donde,

oTS: Sólidos totales orgánicos [mg sólidos orgánicos totales/L]

m_2 : Peso de crisol con residuo seco [g]

m_3 : Peso de crisol con residuo calcinado [g]

V_m : Volumen de la muestra original [mL]

3.3.3 Demanda química de oxígeno.

La demanda química de oxígeno es considerada como un parámetro conservativo en un proceso de digestión anaeróbico. Eso implica que la suma del DQO de la entrada debe ser igual a la suma del DQO de salida, tal como se muestra en la Ecuación 3.8 (8).

$$DQO_{alimentación} = DQO_{efluente} + DQO_{biogás} \quad \text{Ecuación 3.8}$$

Si se define que el biogás está compuesto por CH_4 y CO_2 , considerando que el DQO del CO_2 es nula, la DQO eliminada por el residuo se pertenecería a la DQO obtenida en forma de CH_4 ; es decir, 2.857 kg DQO por m^3 de CH_4 o 0,35 m^3 de CH_4 por kg de DQO eliminada cuando se encuentra a $P = 1 \text{ atm}$ y $T = 0^\circ\text{C}$, y 0,38 m^3 de CH_4 a $P = 1 \text{ atm}$ y $T = 25^\circ\text{C}$ (8).

Para la determinación de los m^3 de metano por kg de DQO, se debe considerar las condiciones que fueron sometidas en el biodigestor, se obtiene el volumen de CH_4 con la ecuación de gas ideal, Ecuación 3.9.

$$PV = nRT \quad \text{Ecuación 3.9}$$

Donde,

P: Presión del ambiente, Cumbayá equivale a 0.78 atm [atm]

V: Volumen de metano [L]

n: Moles de metano [mol]

R: Constante de gases ideal, 0.082 [L.atm/K.mol]

T: Temperatura sometida [K]

Con la Ecuación 3.9, se determina el volumen de 1 mol de CH₄, tomando en cuenta las diferentes temperaturas con las que fueron realizados los experimentos. Con el volumen del biogás, se aplica la Ecuación 3.10 para determina el volumen del biogás normalizado.

$$V_2 = V_1 \frac{T_1}{T_2} \quad \text{Ecuación 3.10}$$

Donde,

V₂: Volumen de biogás normalizado [mL]

V₁: Volumen de biogás generado con cada temperatura [mL]

T₁: Temperatura estándar, 0°C=298K [K]

T₂: Temperatura del experimento [K]

Con el volumen del biogás normalizado y el porcentaje de CH₄ promedio, se puede determinar el volumen de CH₄. Si a este volumen de CH₄ se aplica la Ecuación 3.9, se podrá determinar el volumen final de CH₄ degradado por cada kg de DQO.

Para la determinación de la DQO, se aplica el método colorimétrico, con la ayuda del colorímetro Hach modelo DR/890 (Figura 3.7). Se determinó, que el rango de medición del equipo, se encuentra entre 0-1500 mg/L; por lo tanto, es indispensable realizar diluciones de 1:10 para el biol y de 1:20 para la mezcla de alimentación.



Figura 3.7: Colorímetro HACH

El principio de este método se basa en el cambio de color del ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, que es de color amarillento a verde, una vez que el mismo ha reducido sus iones a Cr^{3+} . Como se puede observar en la Figura 3.8.

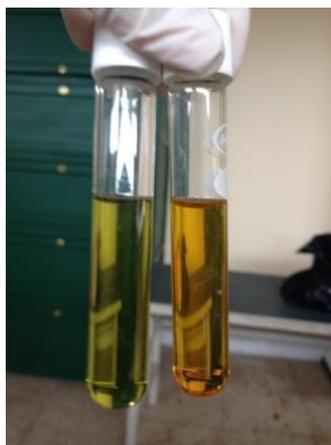


Figura 3.8: Cambio de color antes y después de la reducción de dicromato de potasio

El método detallado de la aplicación del colorímetro, y de los procedimientos que se deben realizar para llegar a este resultado, se encuentran en el Anexo 1.

3.3.4 Alcalinidad.

Para medir la alcalinidad, se somete cierto volumen (aprox. 25 mL) de la muestra (extraída del biodigestor), en la centrifugadora a 3500 rpm por 30 minutos; se obtiene el sobrenadante, y se realiza una titulación potenciométrica con ácidos sulfúrico (H₂SO₄) 0,02M hasta llegar a un pH final de 5,75. Para realizar la titulación, es necesaria la aplicación de agitación magnética, para mezclar continuamente la muestra (34).

Con la Ecuación 3.11, se puede obtener la alcalinidad del sistema:

$$Alc = \frac{V_{Ac} \times C_{Ac} \times 100000}{V_C} \quad \text{Ecuación 3.11}$$

Donde,

Alc: Alcalinidad equivalente a carbonato de calcio [mg CaCO₃/L]

V_{Ac}: Volumen de la solución de H₂SO₄ utilizado para la titulación [mL]

C_{Ac}: Concentración de solución de H₂SO₄ [mol/L]

V_C: Volumen del centrifugado [mL]

100000: Factor de conversión

3.3.5 Ácidos grasos volátiles.

Se aplicó el método de destilación, en donde se recuperan ácidos que contiene hasta 6 átomos de carbono. Durante el proceso, el sulfuro de hidrógeno (H₂S) y el dióxido de carbono (CO₂) son liberados, por lo tanto, los primeros 7 mL de la destilación deben ser descartados para evitar errores en los resultados (34).

El método consiste en centrifugar la muestra a 3200 rpm por 30 minutos, colocar 50 mL del sobrenadante en un balón volumétrico de 500 mL, añadir 50 mL de agua destilada (dilución 1:2) y colocar 2-3 mL de ácido sulfúrico al 98%. Se agita la mezcla del balón y se somete a un proceso de destilación, como mencionado anteriormente se desechan los primeros 7 mL y se recoge el destilado en un balón de 250 mL, hasta alcanzar un volumen final de 75 mL (34).

Se realiza la titulación colorimétrica para determinar la cantidad de ácidos grasos volátiles. Para obtener una mejor precisión de los datos, se realizó una titulación triplicada, es decir, de los 75 mL se dividió la titulación en 25 mL cada vez (34).

El sistema de destilación se encuentra en la Figura 3.9.



Figura 3.9: Sistema de destilación para análisis de AGV

Se aplica la Ecuación 3.12 para determinar el valor de AGV del biodigestor.

$$AGV = \frac{V_B \times C_B \times 60000 \times F_d}{V_d} \quad \text{Ecuación 3.12}$$

Donde,

AGV: Ácidos grasos volátiles equivalente a ácido acético [mg_{eq} CH₃COOH/L]

V_B: Volumen de la solución de NaOH utilizada para la titulación [mL]

C_B: Concentración de solución de NaOH [mol/L]

V_d: Volumen del destilado [mL]

6000: Factor de conversión

F_d: Factor de dilución

3.3.6 Prueba del biogás.

3.3.6.1 Prueba de combustión.

El límite de sensibilidad de esta prueba es de 0,2 mg/L. Consiste en recolectar biogás en una funda de suero para su posterior análisis. Una vez recolectado, se procede a expulsar el gas sobre una llama, en el momento que genera una llama azul, se determina la presencia del metano (34).

El metano al reaccionar con el aire puede quemarse formando CO₂ y H₂O, tal como se muestra en la Ecuación 3.13 (22).



3.3.6.2 Prueba de absorción de CO_2 .

El método se basa en el desplazamiento de NaOH al 4%. Consiste en llenar la solución de NaOH en la probeta y colocar su apertura en un recipiente que contiene el mismo líquido (asegurando que la probeta se encuentra llena de solución NaOH). Se inserta un extremo de la manguera dentro de la probeta y el otro está conectado a la jeringa que contiene biogás (37). Se inyecta paulatinamente el biogás hacia la manguera y el flujo del mismo, provoca el desplazamiento de la solución dentro de la probeta (37). Este método se puede observar en la Figura 3.10.



Figura 3.10: Desplazamiento de metano en NaOH al 4%

Al burbujear el biogás en una solución alcalina, el CO_2 será absorbido por el líquido, permitiendo que el CH_4 sea el único compuesto que desplace la solución (37). Se puede determinar con la Ecuación 3.14, el porcentaje de CH_4 (1).

$$\%CH_4 = \frac{V_2}{V_1} \times 100 \quad \text{Ecuación 3.14}$$

Donde,

V_1 : Volumen del biogás inyectado [mL]

V_2 : Volumen del líquido desplazado [mL]

3.4 Cálculos para el balance de masa y la producción específica

Se considera la ecuación de balance de masa del biodigestor, que se presenta en la Ecuación 3.15.

$$E - S + G = A \quad \text{Ecuación 3.15}$$

Donde,

Entrada: $E = (C.O * V_R)$ [kgDQO/d]

Salida: $S = C_{DQO,M.O} \cdot \dot{V}$ [kgDQO/d]

Generación: $G=A-E+S$ [kgDQO/d]

Acumulación: $A = \frac{d_{DQO}}{dt} V_R$ [kgDQO/d]

El término de la degradación, D_R , se considera como el negativo de la generación, es decir,

$$D_R = -G = -(A - E + S)$$

Para el cálculo de acumulación, se consideró para d_{DQO} la diferencia de la DQO_{efluente} de la temperatura anterior con la DQO_{efluente} de la temperatura actual.

Para obtener la producción específica se considera la Ecuación 3.16.

$$P.E. = \frac{\dot{B}_G}{m_{DQO}} \quad \text{Ecuación 3.16}$$

Donde,

P.E.: Producción específica de alimentación $[\text{m}^3 \text{ biogás}/\text{kg}_{DQO} \text{ ali}]$

\dot{B}_G : Caudal del biogás producido $[\text{m}^3/\text{d}]$

m_{DQO} : Flujo másico de DQO $[\text{kg}_{DQO}/\text{d}]$

Por último, para el cálculo de la remoción específica, se aplicó la Ecuación 3.17.

$$R.E. = \frac{D_R}{V_R} \quad \text{Ecuación 3.17}$$

Donde,

R.E.: Remoción específica $[\text{kg}_{DQO}/\text{m}^3]$

D_R : Degradación $[\text{kg}_{DQO}]$

V_R : Volumen del líquido en el reactor $[\text{m}^3]$

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 Diseño de los experimentos

Los experimentos de digestión anaerobia fueron realizados a distinta temperatura con el fin de determinar el factor pre-exponencial y la energía de activación mediante la Ley de Arrhenius. A continuación se muestra el diseño experimental realizado en el presente trabajo. Se realizaron un total de 15 experimentos para determinar en dos diferentes rangos el desarrollo del biodigestor.

Se inició la investigación con a una temperatura de 25°C, considerada como la temperatura ambiente del laboratorio. Inicialmente, se alimentó una carga orgánica de 0,5 kg_{DQO}/m³.d y con un tiempo de residencia de 25 días; a medida que se fue estabilizando el sistema, se aumentó la carga orgánica a 1,5 kg_{DQO}/m³.d y se disminuyó el tiempo de residencia a 16 días.

En la Tabla 4.1, se pueden observar los experimentos realizados para la puesta en marcha hasta lograr la estabilidad del biodigestor.

Tabla 4.1: Experimentos realizados para la puesta en marcha

τ [días]	Carga orgánica [kg _{DQO} /m ³ .d]	T [°C]	Caudal [mL/d]
25	0,5	25	60,00
20	1,0	25	75,00
16	1,5	25	93,75

Se consideró para la variación de la temperatura dos rangos: mesofílico y termofílico. Las temperaturas fueron variando en pasos de 5°C a partir de los 25°C, hasta alcanzar 60°C. Debido a que a 45°C se presentaron anomalías, se decidió observar los resultados al bajar la

temperatura a partir de los 60°C, de la misma manera variando en pasos de 5°C. En la Tabla 4.2, se detalla los experimentos realizados con la variación de las temperaturas.

Tabla 4.2: Experimentos de variación de temperaturas

Experimentos	τ [días]	Carga orgánica [$\text{kg}_{\text{DQO}}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$]	T [°C]	Caudal [mL/d]
1	16	1,5	25	93,75
2	16	1,5	30	93,75
3	16	1,5	35	93,75
4	16	1,5	40	93,75
5	16	1,5	45	93,75
6	16	1,5	50	93,75
7	16	1,5	55	93,75
8	16	1,5	60	93,75
9	16	1,5	55	93,75
10	16	1,5	50	93,75
11	16	1,5	45	93,75
12	16	1,5	40	93,75
13	16	1,5	35	93,75
14	16	1,5	30	93,75
15	16	1,5	25	93,75

La totalidad de los experimentos se llevó a cabo en el transcurso de 10 meses; durante este periodo se mantuvo operado el biodigestor bajo las condiciones antes mencionadas (Capítulo 3). La única variable fue la temperatura mientras que los otros parámetros se mantuvieron constantes durante todo el tiempo que duró el funcionamiento del biodigestor.

4.2 Caracterización del biol y biogás

Mediante una serie de análisis, se caracteriza tanto los productos como la alimentación ingresada; lo cual permite definir la degradación ocurrida y la estabilidad del sistema.

Los análisis de la digestión anaerobia se realizaron con las distintas variaciones de temperaturas que se encuentran en la Figura 4.1.

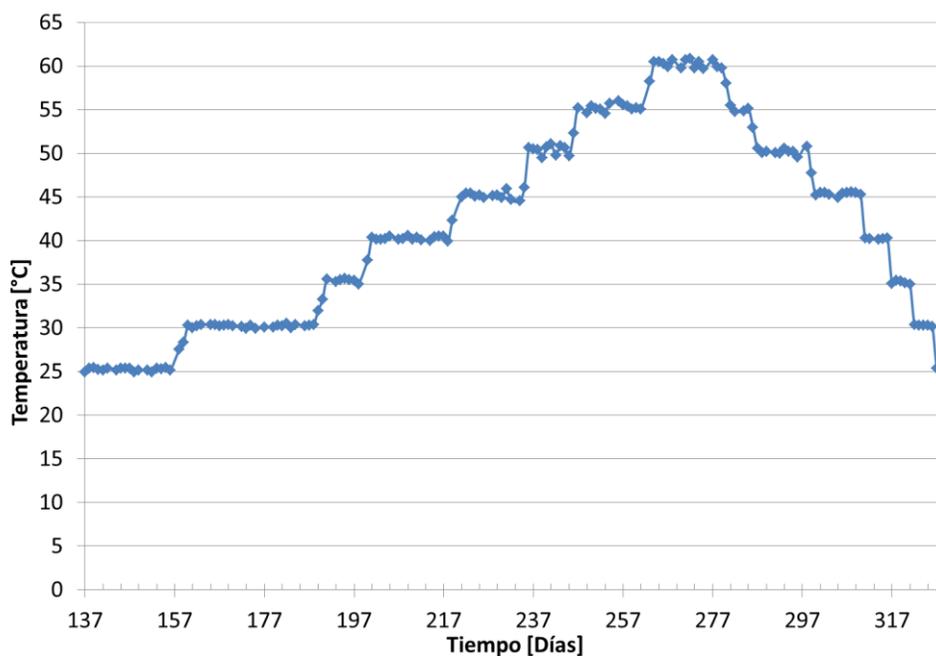


Figura 4.1: Días de análisis por temperatura

Los datos comienzan a los 137 días debido a que inicialmente hubo algunos problemas en la puesta en marcha. Los primeros 30 días, hubieron corte de luz y no se alimentó la mezcla correcta. Además, no se produjo biogás debido a que la solución de ácido sulfúrico que se encuentra dentro del matraz no estuvo a la misma presión del exterior, ya que no se colocó ácido en la probeta de recolección. De esta manera, la presión externa es mayor y no le permite desplazar.

Una vez encontrado el problema, se empezó a generar biogás. Sin embargo, se identificó que siempre llegaba al mismo nivel, lo cual demuestra que había la existencia de una fuga. Con la prueba de agua y jabón, se encontró la fuga en la entrada de la solución de NaOH y se selló con parafilm. Para esto han transcurrido un total de 60 días desde la puesta en marcha.

A partir del día 60, se resolvieron todos los problemas y se empezó la alimentación, avanzando la carga orgánica de 0,5-1,5kg_{DQO}/m³.d. Sin embargo, no presentaba mucha estabilidad. El pH descendía considerablemente, consumiendo diariamente todos los 100 mL de NaOH, ocasionando ingreso de aire. Por lo tanto, se decidió comenzar a estabilizar con carga orgánica de 0,5 kg_{DQO}/m³.d a partir del día 137.

Se observa que el tiempo de análisis de cada experimento es similar, exceptuando las dos primeras temperaturas (25°C y 30°C). A 25°C se tuvo que considerar el tiempo de la puesta en marcha hasta lograr la estabilidad. A 30°C se tuvieron mayores interferencias, que afectaron la estabilidad de la producción del biogás. Durante el análisis a 30°C, la empresa eléctrica de Quito cortó el servicio de energía eléctrica por motivos de mantenimiento; ocasionando alteraciones en la temperatura, el pH y la agitación del sistema. Adicionalmente, debido a un accidente, se rompió el sensor del pH, influenciando el consumo de NaOH y afectando a la correcta medición del pH. Por último, debido a las nuevas instalaciones del punto de luz y mejoras en el laboratorio, se dejó sin energía eléctrica toda una noche, lo cual hizo descender la temperatura, afectando la actividad microbiana.

4.2.1 pH y consumo de NaOH.

Durante el funcionamiento del biodigestor, se mantuvo el parámetro de pH en un rango entre 6,5-7,5, con la ayuda de la solución NaOH 0,2M. Una vez que el valor desciende a 6,5, el sistema automáticamente proporciona NaOH 0,2M a través de una bomba peristáltica, hasta alcanzar el rango definido.

Generalmente, el consumo de NaOH se inicia en el momento de ingresar la alimentación, ya que el sustrato aplicado en esta investigación es cáscara de naranjilla, una fruta ácida.

En la Figura 4.2 se observa el pH y volumen de NaOH consumido para cada temperatura.

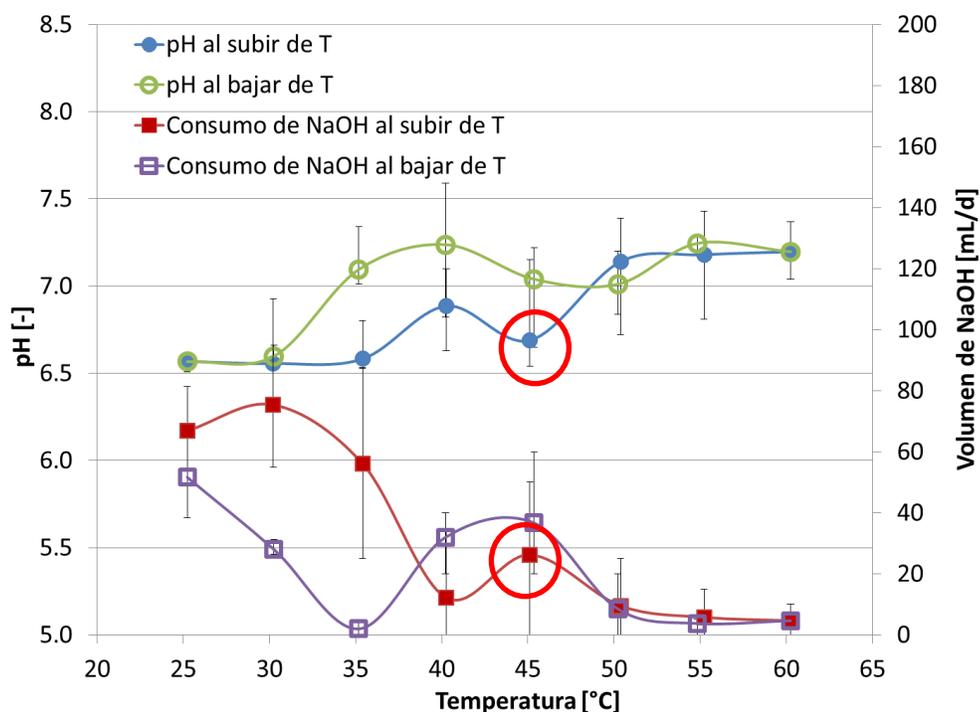


Figura 4.2: Variación del pH y consumo de NaOH

Se puede observar que el pH se mantuvo dentro del rango definido y oscila entre 6,5 y 7,2. A medida que va aumentando la temperatura, el pH va incrementando paulatinamente y el consumo de NaOH va disminuyendo. Lo cual demuestra que a mayor temperatura se da mayor estabilidad en el valor de pH y menor existencia de ácidos grasos volátiles.

Al inicio del proceso y al incrementar la temperatura, el consumo de NaOH aumentaba debido a que el sistema se encontraba en un periodo de estabilidad. En este periodo aún no hay una mayor población de las bacterias metanogénicas, puesto que ellas trabajan en un pH entre 6,5-7,0. Cuando se alcanza los 25°C, el proceso de digestión recién inicia, y pasa por las primeras etapas de hidrólisis y acidogénesis, por lo tanto, generó una mayor cantidad de ácidos, disminuyendo el pH del sistema. A medida que van transcurriendo los experimentos, va

descendiendo el consumo de NaOH, ya que el sistema no tiene acumulación de compuestos con bajo pH como los ácidos grasos volátiles.

Existe un punto crucial que se encuentra a 45°C. En la Figura 4.2 se puede identificar que ambas curvas tienen una tendencia, el pH tiende a incrementar y el volumen de NaOH tiende a disminuir. Sin embargo, a 45°C, se produjo una anomalía en ambas curvas. Lo que demuestra que a ese punto, hubo mayor cantidad de ácidos orgánicos y se rompió la capacidad tampón que tenía el sistema, ya que el pH descendió. Este cambio brusco puede ser debido al cambio en el paso limitante en la degradación. Es decir, del rango mesofílico al termofílico.

En los estudios de la digestión anaeróbica, se ha definido que la temperatura óptima para las bacterias metanogénicas, se encuentra en el rango mesofílico, a la vez, el paso limitante es la hidrólisis; en cambio, en el rango termofílico, se sostiene que es óptimo para las bacterias de hidrólisis y acidogénesis, ya que la hidrólisis empieza a aumentar su velocidad a medida que sube la temperatura, sin embargo, no se ha podido encontrar el paso limitante. Por lo tanto, el punto de cambio de temperatura, desestabiliza el sistema, ya que los microorganismos se están reorganizando (15) (25). Además, una variación en la temperatura puede inhibir ciertas bacterias anaeróbicas, especialmente las metanogénicas (26).

4.2.2 Producción del biogás.

Durante los experimentos, se midió el volumen del biogás producido diariamente. Una vez que alcanzaba la estabilidad, se cambiaba la temperatura para continuar con el siguiente experimento, es decir, cuando se produce aproximadamente el mismo volumen de biogás diario.

En la Figura 4.3, se observa la producción del biogás a diferentes temperaturas.

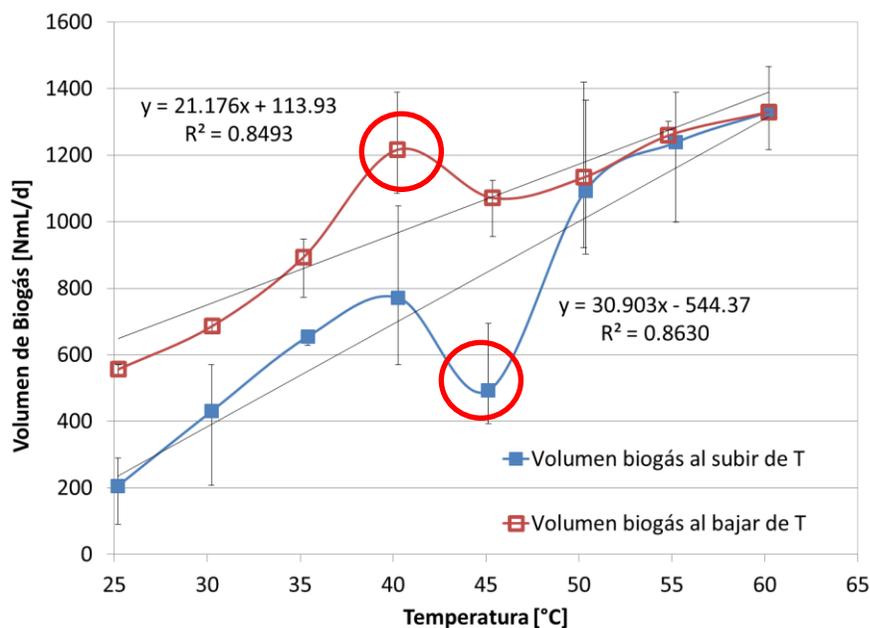


Figura 4.3: Volumen de biogás producido en función de la temperatura

Se observa un crecimiento lineal en la producción del biogás respecto a la temperatura. La ecuación de la recta es de:

$$y = 30,903x - 544,37$$

$$R^2=0,8630$$

A medida que se va incrementando la temperatura, se va aumentando la producción del biogás. Se puede identificar un descenso brusco a 45°C, lo cual baja el valor de coeficiente de linealidad de 0,9890 a $R^2=0,8630$. Sin embargo, la tendencia de la curva se mantiene a temperaturas mayores. De la misma manera, se observa anomalía a los 40°C, en el momento de descender las temperaturas, disminuyendo el R^2 de 0,9787 a 0,8493. Estas anomalías permiten identificar que la transición entre 40 a 45°C es una zona de inestabilidad debido al

cambio de paso limitante en cada rango de temperatura (26). Además, se ha encontrado que la digestión se debilita a los 42°C, ya que es una etapa de transición de organismos mesofílicos a termofílicos. Las bacterias metanogénicas pueden ser inhibidas entre 40 a 50°C, lo cual aumenta la producción de ácidos orgánicos y alcoholes y afecta al desempeño general de la digestión anaeróbica (26).

La variación del volumen del biogás diariamente se puede observar en la Figura 4.4.

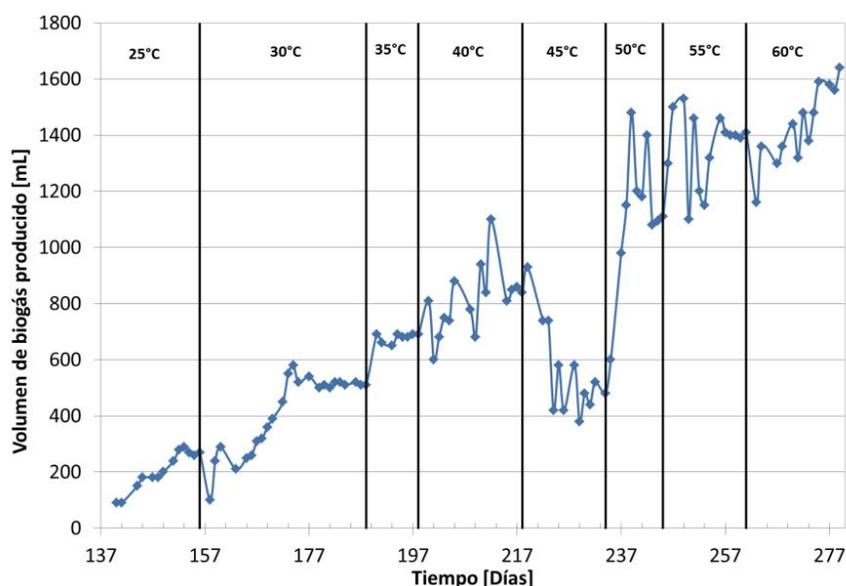


Figura 4.4: Variación del volumen de biogás vs. días de análisis

Como se ha mencionado anteriormente, el rango mesofílico presenta mayor estabilidad en comparación al rango termofílico (15) (25). A partir de los 40°C (cerca del termofílico), empieza la inestabilidad. A pesar de que aumenta la producción del biogás, el volumen de producción diario varía mucho y se hace más difícil alcanzar volúmenes estables.

4.2.3 Sólidos totales y sólidos volátiles.

En la Figura 4.5, se observan los sólidos totales que se mantuvieron en cada temperatura.

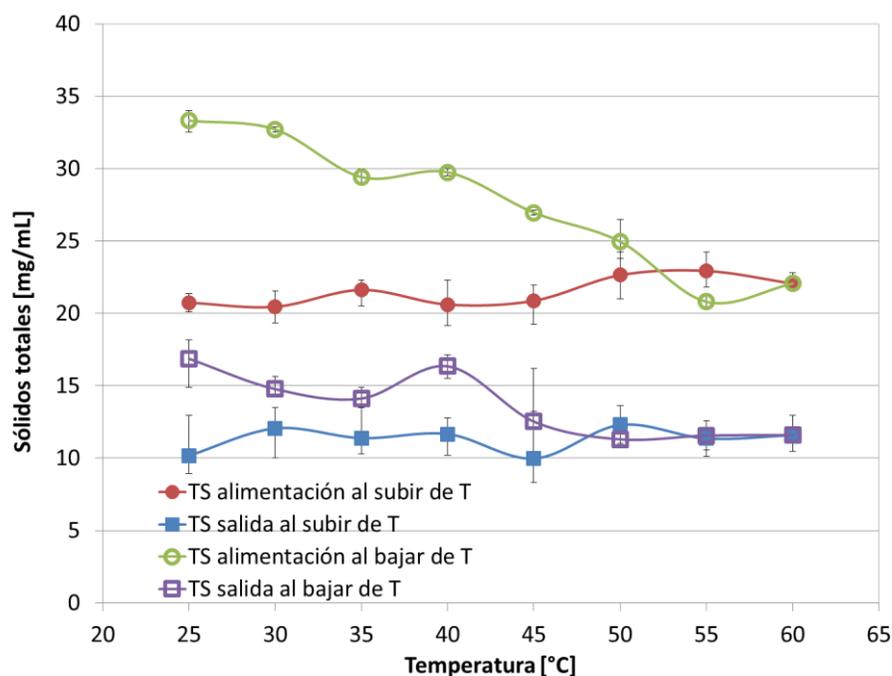


Figura 4.5: Variación de sólidos totales en función de la temperatura

La diferencia entre los sólidos totales alimentados y los de salida muestra si el sistema está realizando una correcta degradación; ya que la cantidad de sólidos de la alimentación está dada principalmente por el estiércol, aun cuando esta mezcla se filtró antes de ingresar al biodigestor, las partículas pequeñas atraviesan el filtro y forman parte de la alimentación. En cambio, el biol que se obtiene está casi libre de partículas sólidas. Por lo tanto, al existir diferencia entre los sólidos totales, muestra que el sistema funciona correctamente y que realiza la degradación de la mezcla de estiércol, cáscara de naranjilla y agua en biol.

Se observa una diferencia promedio de 10,18 mg/mL entre los sólidos totales de la alimentación en los experimentos realizados al subir la temperatura y una diferencia de 13,86 mg/mL al bajar la temperatura.

Los sólidos volátiles muestran la cantidad de materia orgánica existente para el uso de las bacterias. La diferencia entre la alimentación y la salida, también es una manifestación de la degradación en el sistema. Esto se puede observar en la Figura 4.6.

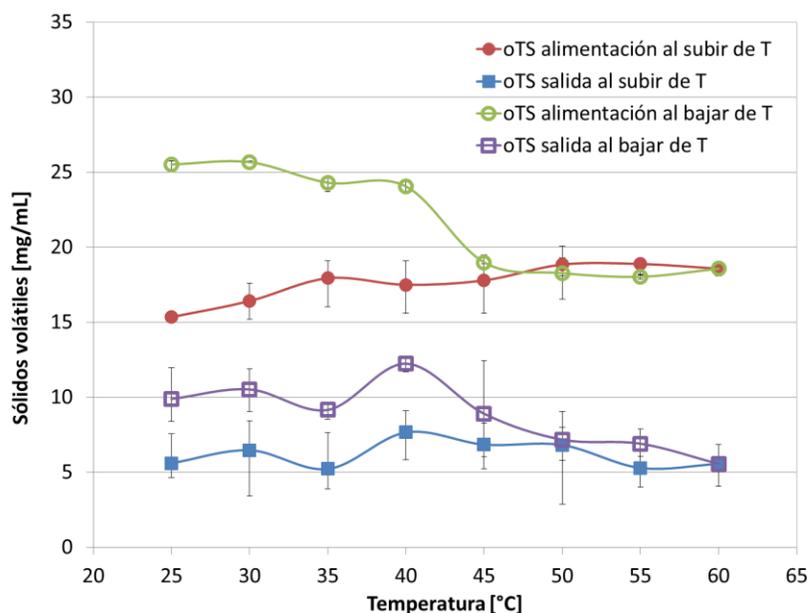


Figura 4.6: Variación de sólidos volátiles en función de la temperatura

Al igual que con los sólidos totales, se observa claramente la diferencia entre aquellos de la alimentación y los de salida, confirmando la degradación de la materia orgánica ingresada, es decir, las bacterias de la hidrólisis sí están consumiendo la materia orgánica y continúan con las otras etapas.

Se observa una diferencia promedio de 11,47 mg/mL entre los sólidos volátiles de la alimentación y salida, al subir la temperatura. Y una diferencia promedio de 12,88 mg/mL al bajar la temperatura.

A continuación se observará en la Tabla 4.3, la relación entre los sólidos volátiles y sólidos totales del efluente del biodigestor.

Tabla 4.3: Relación oTS/TS del efluente

Al subir la temperatura		Al bajar la temperatura	
Temperatura [°C]	Relación oTS/TS [%]	Temperatura [°C]	Relación oTS/TS [%]
25	54,95	55	59,65
30	53,57	50	63,39
35	45,74	45	71,00
40	65,57	40	74,82
45	68,52	35	64,80
50	55,36	30	71,18
55	46,44	25	58,55
60	47,89		

4.2.4 Sólidos suspendidos totales y volátiles.

A continuación se pueden observar las dos figuras donde se presenta la variación de sólidos suspendidos totales y volátiles respecto a la temperatura.

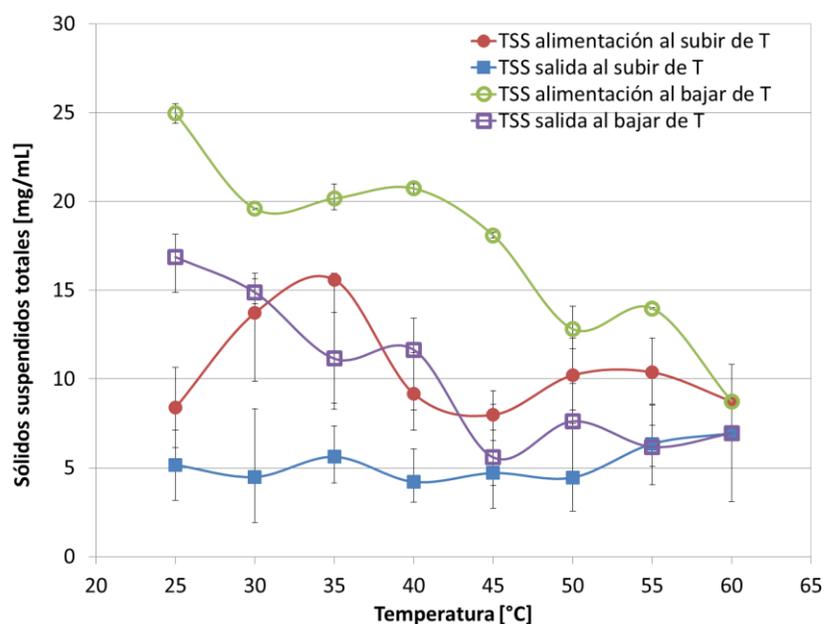


Figura 4.7: Sólidos suspendidos totales en función de la temperatura

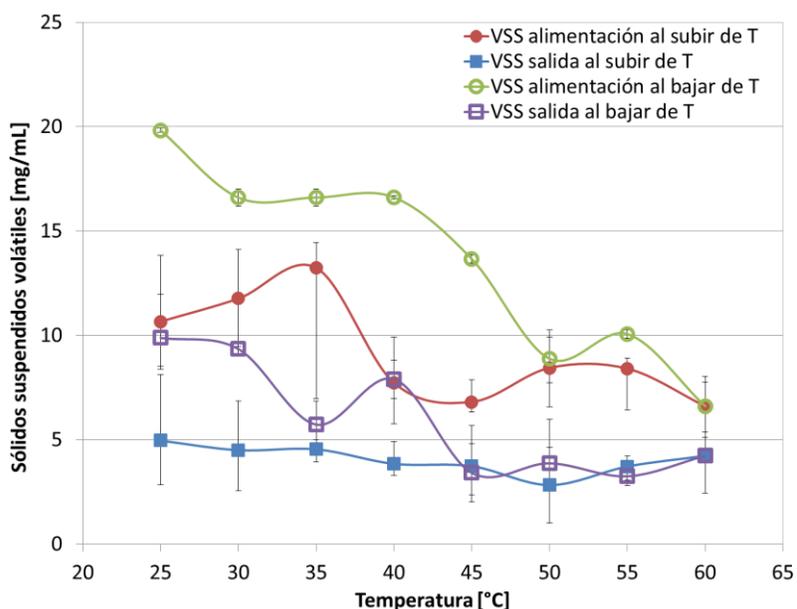


Figura 4.8: Sólidos suspendidos volátiles en función de la temperatura

Al igual que los sólidos totales y volátiles, se observa una diferencia entre la alimentación y la salida, comprobando que existe degradación dentro del biodigestor. Sin embargo, en este caso, la diferencia promedio de sólidos suspendidos totales fue de 5,28 mg/mL, al subir la temperatura y 7,27 mg/mL, al bajar la temperatura. Para los sólidos volátiles fue de 5,16 mg/mL y 7,66 mg/mL, respectivamente.

4.2.5 Demanda química de oxígeno.

La demanda química de oxígeno muestra la cantidad de materia orgánica que contiene el sistema. Se puede observar en la Figura 4.9, los valores de DQO en la alimentación y en el reactor en función de la temperatura.

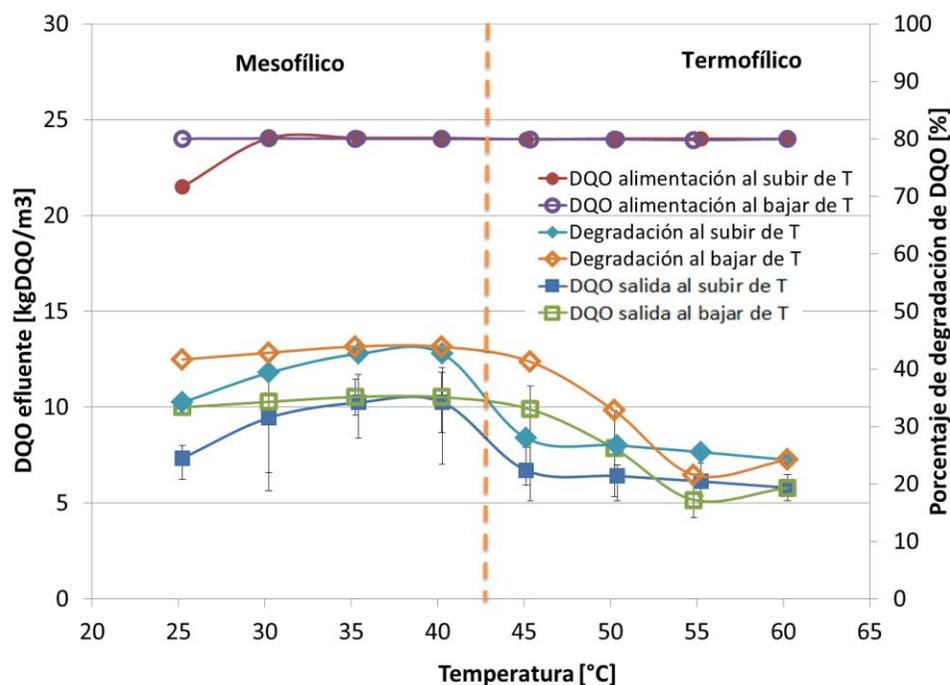


Figura 4.9: Demanda química de oxígeno en función de la temperatura

Se identifica claramente la diferencia entre los dos rangos de temperatura. En el rango mesofílico, los valores de DQO se han incrementado y en el rango termofílico, se han disminuido. Cuando el valor de DQO es menor, significa que mayor cantidad de materia orgánica ha sido consumida por las bacterias. Al contrario, se muestra que hubo menor degradación de la materia orgánica por los microorganismos.

Se observa un porcentaje promedio de degradación de 33,0% y 36,5% para las dos etapas de análisis, es decir, el incremento y descenso de la temperatura, respectivamente.

La determinación del DQO no es suficiente para definir si el sistema está degradando eficientemente. Para identificar la descomposición ocurrida, es indispensable realizar el balance de materia del sistema, que se mencionará a continuación.

4.2.6 Alcalinidad y ácidos grasos volátiles.

La alcalinidad muestra la capacidad de tampón que tiene la mezcla dentro del biodigestor. Es decir, la capacidad de mantener el pH en un cierto rango, para evitar cualquier cambio brusco del mismo y afectar considerablemente las actividades de los microbios (34). Los ácidos grasos volátiles muestran la cantidad de ácidos orgánicos, como el propiónico, butírico, acético, etc., que existen dentro del biodigestor (34). Es indispensable determinar este valor, ya que el exceso de ácidos grasos volátiles puede llegar a inhibir la actividad de las bacterias metanogénicas, por ende, la producción del biogás (34).

Se puede observar en la Figura 4.10, los respectivos valores promedio en cada temperatura.

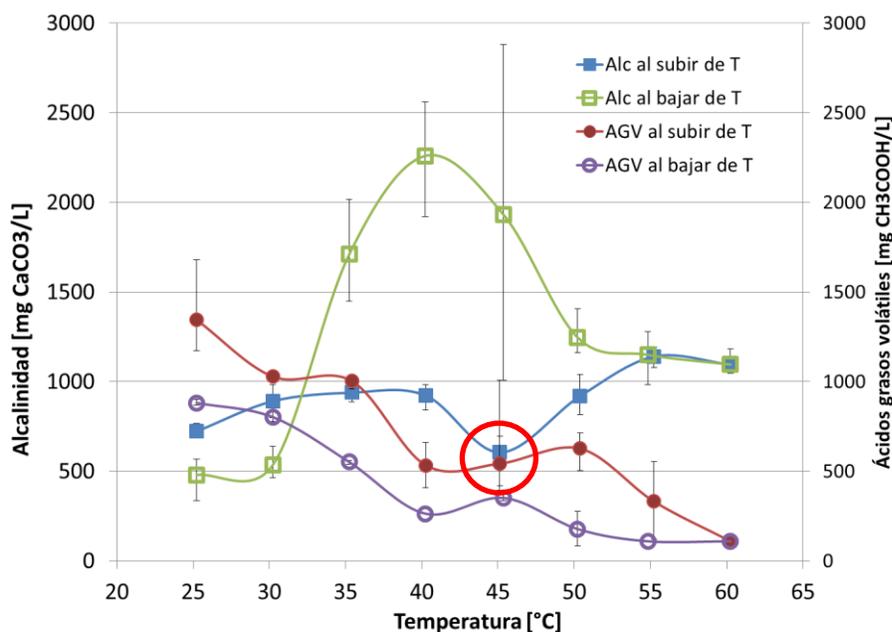


Figura 4.10: Variación de alcalinidad y ácidos grasos volátiles en función de la temperatura

Se observa que la alcalinidad aumentó con el incremento de la temperatura, excepto a 45°C que se produjo un descenso brusco del valor. Es decir, a esa temperatura se desestabilizó el

sistema y se rompió esa capacidad tampón que tenía, ya que las bacterias metanogénicas son inhibidas y se empieza a producir mayor cantidad de ácidos orgánicos (26). Si se relacionan los valores de alcalinidad con el pH del sistema y el consumo de NaOH. Se puede ver que a 45°C, hubo un descenso del pH y aumento del consumo de la solución alcalina. Eso muestra que hubo mayor cantidad de ácidos orgánico, que llegó a romper la capacidad tampón, descender el pH y consumir más NaOH. Lo cual demuestra que fue un punto de transición.

A medida que va incrementando la temperatura, la cantidad de ácidos grasos volátiles va descendiendo, lo cual se considera beneficioso para el sistema debido a que se minimiza la probabilidad de inhibir las actividades de las bacterias metanogénicas. Se puede ver que en todas las temperaturas, tienen una tendencia de disminuir linealmente, sin embargo, hubo un incremento a los 50°C. Al comparar este incremento con los valores de alcalinidad, que hubo un descenso brusco a los 45°C, se pueden complementar.

4.2.7 Contenido de materia en el biogás.

Para la prueba del biogás se consideraron dos métodos: uno cuantitativo y otro cualitativo.

Para el método cuantitativo, se aplicó el desplazamiento de solución de NaOH al 4% para medir la pureza de CH₄ existente en el biogás.

Mientras que en el método cualitativo, consistió en realizar la combustión del gas extraído que al formar una llama de color azul característico, se asume la existencia del metano.

La prueba de combustión se puede observar en Figura 4.11.

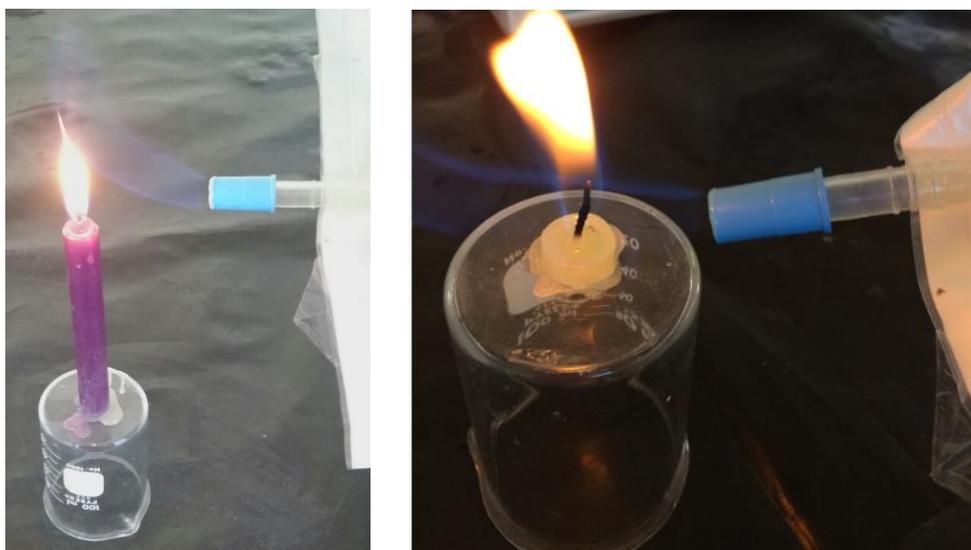


Figura 4.11: Prueba de combustión del metano

A continuación se presenta la Figura 4.12, donde se muestra el porcentaje de metano producido en cada variación de temperatura.

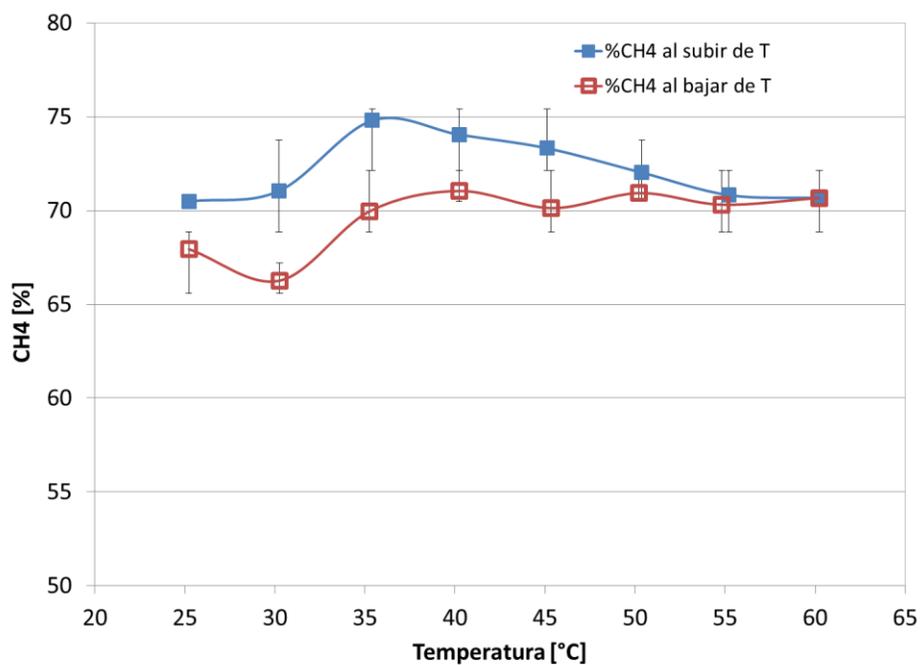


Figura 4.12: Porcentaje del metano en función de la temperatura

Existe un aumento del porcentaje del metano hasta los 40°C, a partir de lo cual empieza a descender. Esto es debido a que el rango óptimo para las bacterias metanogénicas es el mesofílico. Al estar en el rango termofílico, las bacterias metanogénicas pueden llegar a ser destruidas, aunque hubo mayor volumen de biogás, el porcentaje de CH₄ tuvo un ligero descenso.

A los 25°C, hubo mayor variación debido a que inicialmente no se pudo manejar correctamente el método de análisis; no se extrajeron los primeros mililitros de biogás, que muchas veces pueden contener otros gases, y no se consideró tampoco, el volumen dentro de la manguera de desplazamiento.

El método de desplazamiento de líquido, tiende a mostrar valores ligeramente más altos que otros métodos de análisis más precisos, como la cromatografía de gases. Siendo que el biogás no solo contiene CH₄ y CO₂, están presentes también otros gases como H₂O, NH₃, H₂S y NO₂. Estos gases restantes pueden afectar ligeramente la medición. Los gases como H₂S y H₂O son absorbidos por la solución alcalina, sin embargo, los gases como NH₃ y NO₂ pueden desplazar el líquido (37).

Otra razón de la inexactitud del método de medición es porque existe cierta cantidad de CO₂ (<5%) que no puede ser disuelto en la solución de NaOH; sin embargo, con esa pequeña diferencia, sí es recomendable utilizar el método de desplazamiento para una escala de laboratorio, ya que es simple, accesible y menos costoso (37).

4.2.8 Producción de biogás.

Se muestran a continuación las curvas del volumen de biogás y metano producido a cada temperatura de operación, Figura 4.13.

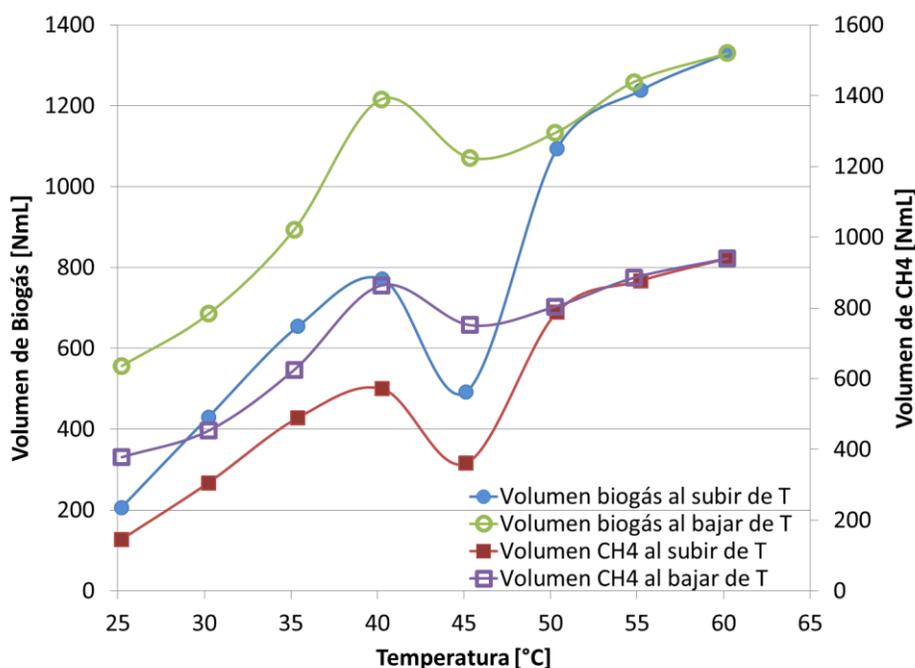


Figura 4.13: Volumen del biogás producido y porcentaje de metano en función de la temperatura

Se observa claramente la diferencia entre las dos rectas a medida que va aumentando la temperatura. Lo que demuestra que, a pesar de tener mayor volumen del biogás, hubo una menor producción de metano. Ya que en el rango termofílico, la velocidad de reacción es más rápida, por lo que, hubo una mayor producción del biogás (15).

En los experimentos del descenso de la temperatura, se mantuvo casi constante el porcentaje del metano desde el rango termofílico hasta el rango mesofílico.

4.3 Interpretación y evaluación de resultados

4.3.1 Balance de masa.

Las ecuaciones aplicadas en el balance de masa del sistema fueron presentadas en el Capítulo 3.4. Se presentan en la Tabla 4.4, los resultados calculados para cada experimento realizado.

Tabla 4.4: Resultados calculados del balance de masa

Temperatura [°C]	CO promedio [kgDQO/m ³ .d]	Entrada [kgDQO/día]	Salida [kgDQO/día]	Acumulación [kgDQO/día]	Degradación [kgDQO/día]
25	1,3438	2,016E-03	1,128E-03	5,797E-04	3,080E-04
30	1,5028	2,254E-03	1,554E-03	1,433E-04	5,569E-04
35	1,5045	2,257E-03	1,535E-03	9,995E-05	6,219E-04
40	1,5028	2,254E-03	1,087E-03	1,176E-06	1,166E-03
45	1,4988	2,248E-03	8,045E-04	-4,101E-04	1,854E-03
50	1,5009	2,251E-03	6,915E-04	-5,466E-05	1,614E-03
55	1,5006	2,251E-03	6,096E-04	-2,695E-05	1,668E-03
60	1,4994	2,249E-03	5,708E-04	-2,696E-05	1,705E-03
55	1,4963	2,244E-03	5,033E-04	-2,396E-04	1,981E-03
50	1,4988	2,248E-03	8,027E-04	3,665E-04	1,079E-03
45	1,4988	2,248E-03	1,254E-03	3,060E-04	6,886E-04
40	1,5001	2,250E-03	1,323E-03	1,898E-04	7,372E-04
35	1,5007	2,251E-03	1,009E-03	4,687E-06	1,238E-03
30	1,5013	2,252E-03	1,252E-03	-9,562E-05	1,096E-03
25	1,5004	2,251E-03	9,370E-04	-2,137E-04	1,527E-03

Con los datos proporcionados en la Tabla 4.4, se pudo obtener la Figura 4.14 para cada término del balance de masa en los experimentos del aumento de la temperatura hasta los 60°C.

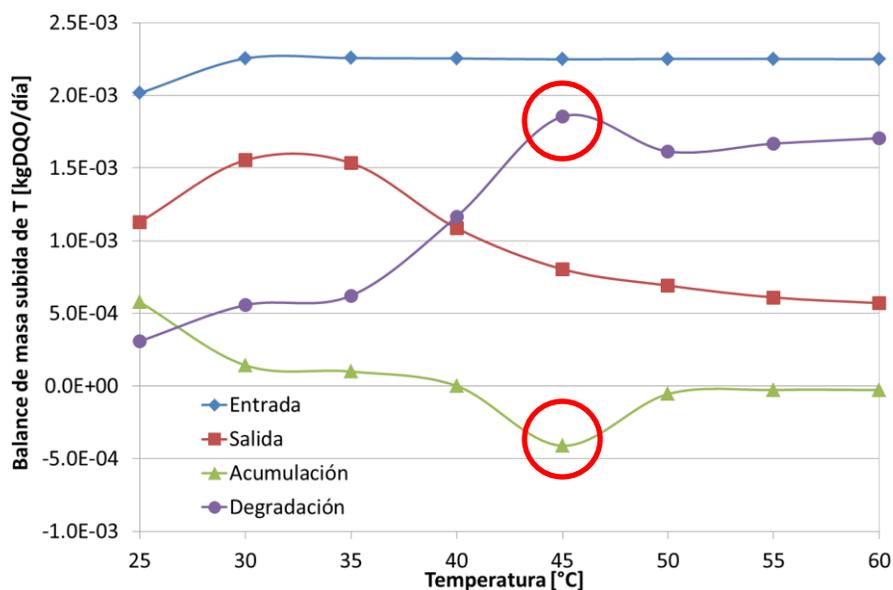


Figura 4.14: Balance de masa para cada experimento (al subir de temperatura)

Se observa que la entrada se mantuvo constante debido a que no se varió la carga orgánica de la alimentación. Se identifica que a medida que se va aumentando la temperatura, la curva de la salida disminuye paulatinamente, mostrando que hubo mayor degradación al subir la temperatura, lo cual se confirma con la reducción en la acumulación. Se observa que la curva de la degradación incrementa, mostrando una mayor degradación a mayores temperaturas. Únicamente a 45°C, se observa que no se ajusta a la tendencia del resto de experimentos.

En la Figura 4.15, se presenta el balance de masa al bajar de la temperatura.

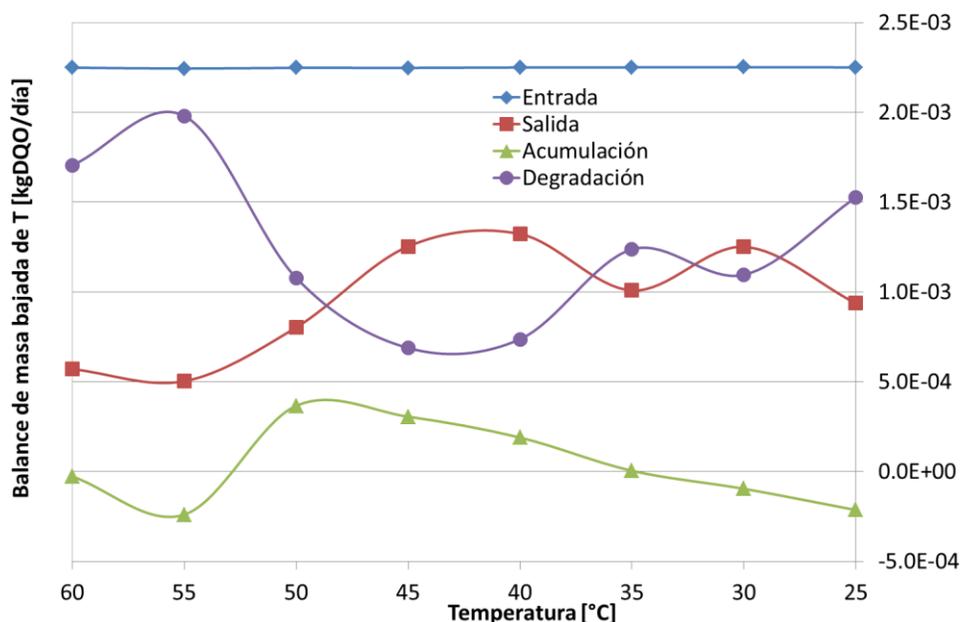


Figura 4.15: Balance de masa para cada experimento (al bajar de temperatura)

De la misma manera, se identifica una entrada constante y la salida no se mantuvo una tendencia constante, sin embargo, se puede observar que a medida que se va disminuyendo la temperatura, la diferencia entre la entrada y salida es menor, aunque hubo mayor variación en comparación con la primera etapa del incremento de la temperatura. La degradación empezó a disminuir a partir de los 55°C, a pesar de que sigue en el rango termofílico.

4.3.2 Remoción específica.

La remoción específica define la cantidad de la materia orgánica que está siendo utilizando por las bacterias por unidad de volumen dentro del biodigestor (38). Es decir, se espera valores altos para asegurar la degradación del sistema.

Se puede observar en la Figura 4.16, los datos de la remoción específica en cada temperatura.

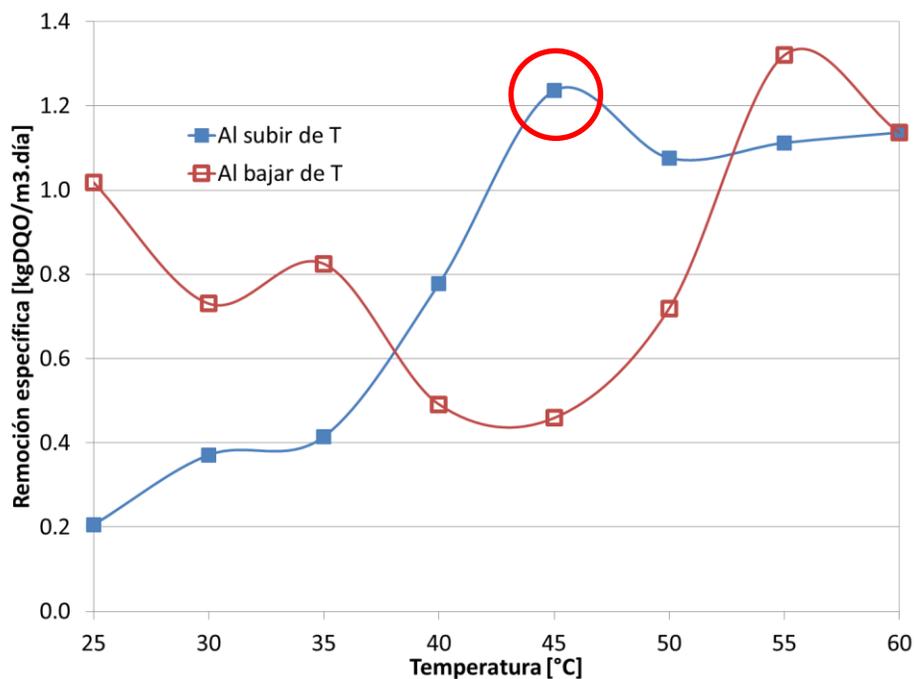


Figura 4.16: Remoción específica en función de la temperatura

Se identifica un crecimiento en la remoción específica, es decir, aumento en la degradación. Al igual que en los otros análisis, se observa anomalía a los 45°C. En la curva del descenso de la temperatura, hubo un incremento a los 55°C y se disminuyó a partir de los 50°C hasta los 40°C.

4.3.3 Productividad específica.

La producción específica se basa en el volumen del biogás producido por cada kg de materia orgánica ingresada en la alimentación (38).

En la Figura 4.17, se observan los datos de la producción específica graficados.

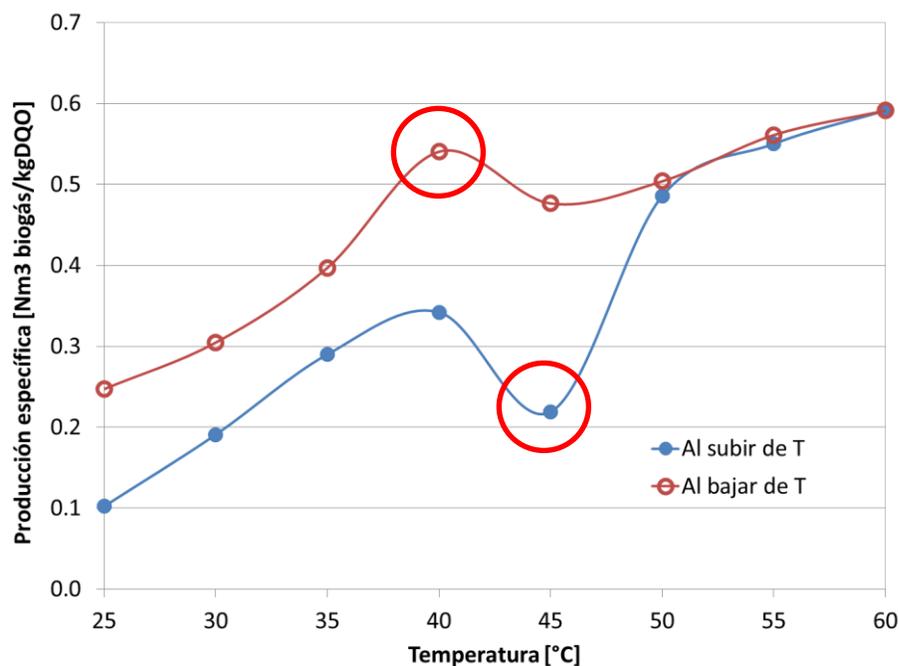


Figura 4.17: Producción específica en función de la temperatura

De la misma manera que la producción del biogás, se observa un incremento en la producción específica con la temperatura, con excepción de 45°C. A pesar de haber mantenido la misma cantidad de materia orgánica ingresada, la producción del biogás aumentó debido al incremento de la temperatura, lo cual aumentó la velocidad de degradación.

Se observa el descenso brusco a los 45°C, lo cual probablemente se produjo por el cambio en el rango de operación. Y al bajar la temperatura, se observa una tendencia descendiente con excepción de los 40°C, por la misma razón mencionada anteriormente.

4.3.4 Cinética obtenida con la variación de la temperatura.

Para determinar el factor pre-exponencial y la energía de activación, se aplicaron los valores de la variación de la temperatura a la ley de Arrhenius.

Se considera la ecuación linealizada de Arrhenius (Ecuación 2.15), $\ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right)$ y se obtuvieron los datos calculados para graficar $\ln(k)$ vs. $\left(\frac{1}{T}\right)$. Los cálculos fueron mencionados en el Capítulo 2. El gráfico permite obtener la ecuación de la recta y de esta manera, la energía de activación (E_A) y factor pre-exponencial (k_0), esto se muestra en la Figura 4.18.

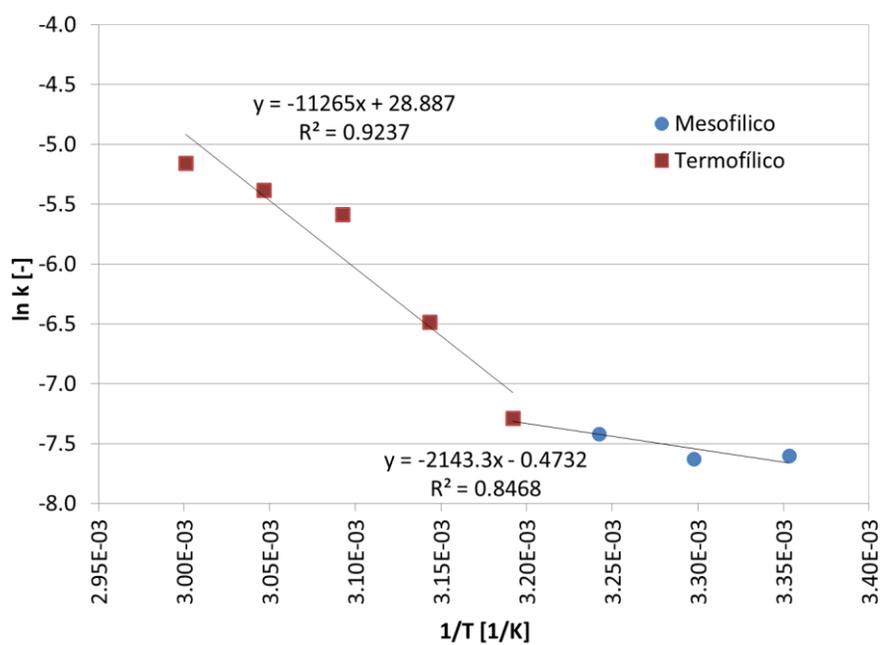


Figura 4.18: Ley de Arrhenius linealizada

Con la ecuación de la recta, se identifican los valores de la energía de activación y el factor pre-exponencial, k_0 como en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5: Datos de la ecuación de la recta

Variable	Abreviación	Unidades	Mesofílico	Termofílico
			Valores	
Pendiente	m	[-]	-2143,30	-11265
Corte con el eje y	b	[-]	-0,4732	28,887
Constante de gases ideales	R	[cal/K.mol]	1,9870	1,9870
Energía de activación	Ea	[cal/mol]	4258,74	22383,56
Energía de activación	Ea	[kJ/mol]	17,82	93,66
Factor pre-exponencial	ko	$\left[\left(\frac{\text{kgDQO}_{\text{degradado}}}{\text{m}^3_{\text{reactor}}}\right)^{1-n} \frac{1}{\text{d}}\right]$	0,62	3,51E+12

Los valores obtenidos en el estudio de la digestión anaeróbica con restos de mora y guanábana, fue realizado mediante tres diferentes temperaturas: 30°C, 35°C, 40°C. Es decir, dentro de un rango mesofílico. Por lo tanto, esta comparación se puede observar en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6: Comparación de la Ley de Arrhenius

	Mora y guanábana	Cáscara de naranjilla
Energía de activación Ea [kJ/mol]	91,55	17,82
Factor pre-exponencial k ₀ [d ⁻¹]	3,45E+11	0,62

Se identifica una diferencia entre los valores determinados debido a que se alimentó con diferentes sustratos y carga orgánica; ya que estos pueden afectar considerablemente las actividades de los microorganismos, y por ende, la producción del biogás y la pureza del metano.

Además la investigación de los restos de mora y guanábana se realizó solo con tres temperaturas. La investigación con la cáscara de naranjilla se realizó con un incremento

gradual de la temperatura a partir de los 25°C, dando mayor tiempo de estabilidad, es decir, las bacterias se encuentran más activas y preparadas, dando como resultado, un menor valor de energía de activación.

Además, se determinó el orden de la reacción mediante el ajuste a la ley de potencia mencionada en el Capítulo 2. Como se observó claramente la diferencia entre los dos rangos de temperatura, para esta sección se encontró un orden de la reacción para cada rango.

Para esto, se consideró la Ecuación 2.17, $\log(-R_A) = n \log C_A + \log k$, y se graficó la velocidad de producción del biogás (R_A) vs. la concentración de DQO en el reactor, Figura 4.19.

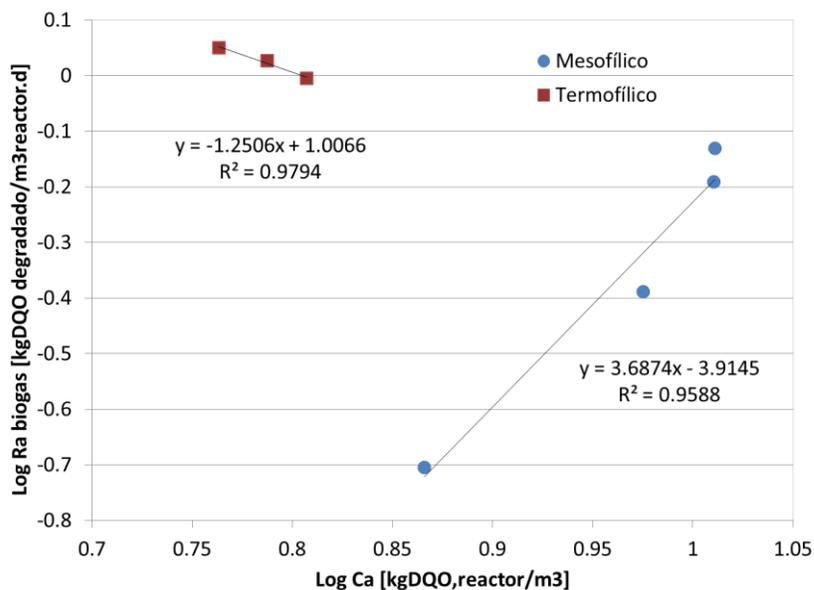


Figura 4.19: Ajuste a la ley de potencia

La Figura 4.19 grafica los datos obtenidos en los dos rangos. Se puede identificar que el orden de la reacción es la pendiente y la constante cinética se puede determinar mediante el corte con el origen.

Se determinaron los datos de la cinética para cada rango y se muestran en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7: Comparación de la Ley de potencia entre los dos rangos de temperatura

Variable	Abreviación	Unidades	Mesofílico	Termofílico
			Valores	
Pendiente	m	[-]	3,69	-1,25
Corte con el eje y	b	[-]	-3,91	1,006
Orden de la reacción	n	[-]	3,69	-1,25
Constante cinética	k	[d ⁻¹]	0,02	2,73

En la Tabla 4.8 se observan los valores promedios obtenidos en el estudio con los restos de mora y guanábana.

Tabla 4.8: Comparación de la Ley de potencia entre dos sustratos

	Mora y guanábana	Cáscara de naranjilla
Orden de reacción [-]	3,27	3,69
Constante cinética [d ⁻¹]	8,83E-5	0,02

El orden de reacción determinado fue similar, sin embargo, hubo variación en la constante cinética debido a que depende de la cantidad de DQO que se encuentra en el efluente y la carga orgánica alimentada fue diferente en el análisis de mora y guanábana.

Adicionalmente, se realiza el ajuste a la ley hiperbólica como se presentó en el Capítulo 2. La ley hiperbólica se deriva a partir de la ecuación de Michaelis-Menten y considerando la

Ecuación 2.35, $\frac{C_A}{R_A} = \frac{K}{k'} + \frac{1}{k'} C_A$, se obtiene la Figura 4.20.

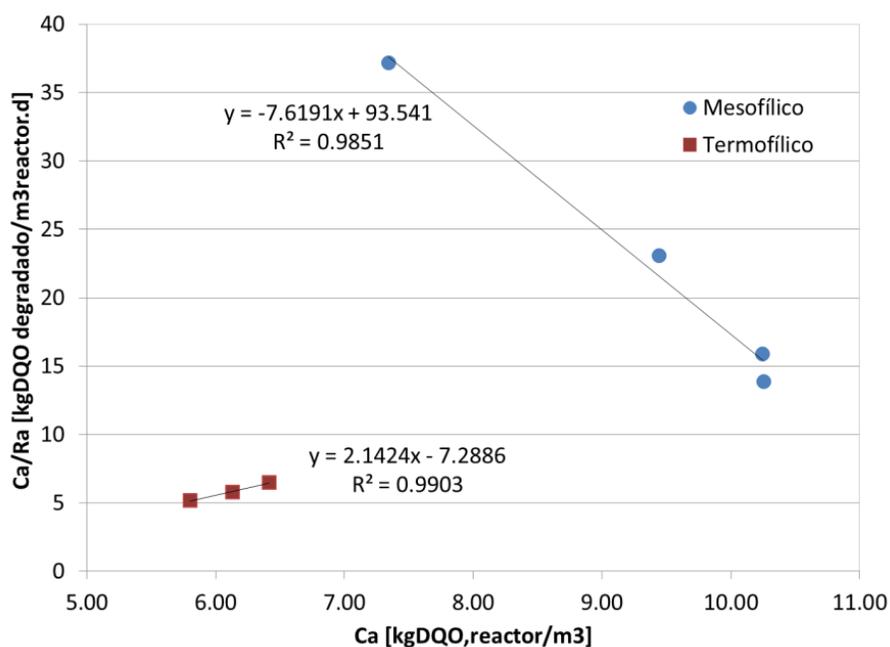


Figura 4.20: Ley hiperbólica

Los datos obtenidos en la Figura 4.20, se presenta en la Tabla 4.9.

Tabla 4.9: Datos de la ley hiperbólica

Variable	Abreviación	Unidades	Mesofílico	Termofílico
			Valores	
Pendiente	m	[-]	-7,62	2,14
Corte con el eje y	b	[-]	93,54	-7,29
	k'	[kgDQO/m3.d]	-0,13	0,47
Concentración de enzima inicial	Ck0	[kgDQO/m3]	-6,58	0,17
Constante de Michaelis-Menten	Km	[kgDQO/m3]	-12,28	-3,41

A continuación se presenta en la Tabla 4.10, los datos resumidos de cada rango de temperatura.

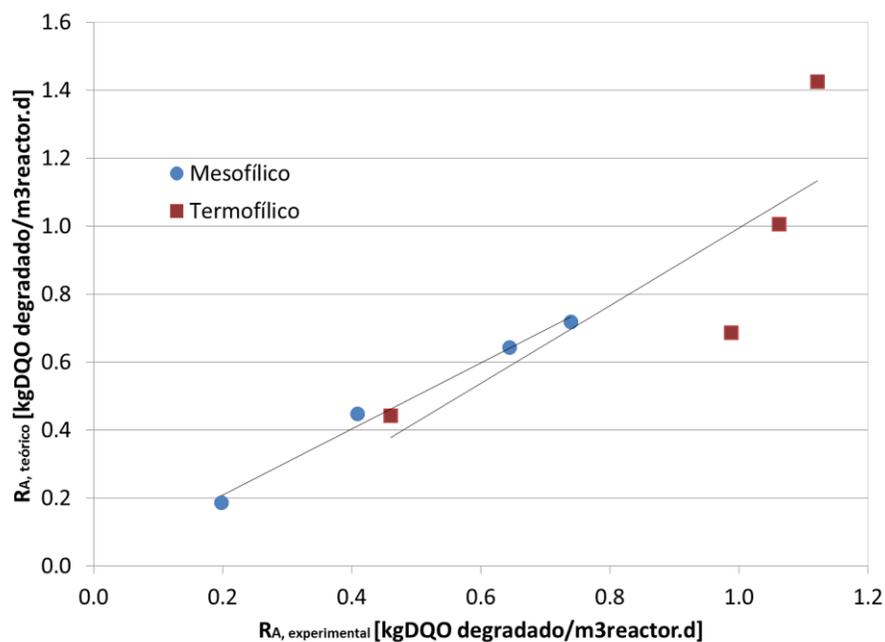
Tabla 4.10: Resumen de los datos cinéticos

Variable	Mesofílico	Termofílico
Energía de activación [kJ/mol]	17,82	93,66
Factor pre-exponencial [d-1]	0,62	3,51E+12
Orden de la reacción [-]	3,69	-1,25
Constante cinética [d-1]	0,02	2,73

Al tener los datos mediante la ley de potencia y la ley de Arrhenius, se podrá definir la velocidad de degradación de DQO esperada o la teórica, $R_{A, \text{teórico}}$ con la Ecuación 4.1.

$$R_{A, \text{teórico}} = k_0 e^{-\frac{Ea}{RT}} C_A^n \quad \text{Ecuación 4.1}$$

De esta manera, se puede comparar $R_{A, \text{teórico}}$ y $R_{A, \text{experimental}}$, que se puede observar en la Figura 4.21.

**Figura 4.21: Comparación $R_{A, \text{teórico}}$ vs. $R_{A, \text{experimental}}$**

Se observa que en el rango mesofílico, los valores se ajustan mejor, sin embargo, en el rango termofílico existe mayor variación entre los valores calculados teóricamente y obtenidos experimentalmente.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En este proyecto, se investigó la dependencia de la digestión anaerobia con la temperatura, en el rango mesofílico (25 a 40 °C) y termofílico (45 a 60°C), bajo condiciones de pH entre 6,5 a 7,5 y con una agitación de 200 rpm. Mediante la investigación realizada, se determinó que la producción de biogás presenta una relación lineal con el incremento de la temperatura. Además se demostró que la digestión anaeróbica es más rápida en el rango termofílico debido al incremento en la producción del biogás y la disminución de DQO, aunque en este mismo rango se requiere mayor tiempo de estabilidad.

A la vez, se determinó que entre las temperaturas 40 a 50°C, es una zona de transición, en donde las bacterias se reorganizan por completo, afectando a los valores de AGV, alcalinidad, pH, volumen de biogás, DQO, entre otras.

La energía de activación encontrada para el rango mesofílico es de 17,82 kJ/mol y para el

termofílico es de 93,66 kJ/mol. El factor pre-exponencial es de 0,62 $\left[\left(\frac{kg_{DQO,degradado}}{m^3_{reactor}}\right)^{1-n} \frac{1}{d}\right]$ y

$3,51 \times 10^{12} \left[\left(\frac{kg_{DQO,degradado}}{m^3_{reactor}}\right)^{1-n} \frac{1}{d}\right]$ para cada rango de temperatura. Por último, se encontró

para el rango mesofílico un orden de la reacción de 3,69 y constante cinética de 0,02

$\left[\left(\frac{kg_{DQO,degradado}}{m^3_{reactor}}\right)^{1-n} \frac{1}{d}\right]$, mientras que en el termofílico se determinó -1,25 y 2,73

$\left[\left(\frac{kg_{DQO,degradado}}{m^3_{reactor}}\right)^{1-n} \frac{1}{d}\right]$.

Para futuras investigaciones, se recomienda filtrar la alimentación con una malla de menor tamaño posible, permitiendo el paso del líquido. Ya que al utilizar una malla muy grande, las

semillas de la naranjilla pueden pasar y obstaculizar la absorción de la jeringa o el ingreso al biodigestor.

Durante la investigación, se recomienda mantener un horario de alimentación para evitar que el diferente tiempo de alimentación afecte a la actividad microbiana. Además siempre se debe estar pendiente sobre cortes de luz, ya que se ha demostrado que una variación de la temperatura afecta considerablemente la producción del biogás.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Cabrera, K. *Tesis de Pregrado: Estudio cinético de la digestión anaeróbica de mezclas de desechos de fruta*. Quito : Universidad San Francisco de Quito, 2010.
2. *Biogas from anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes: Experimental results on pilot-scale and preliminary performance evaluation of a full-scale power plant*. Scano, E., y otros, y otros. 22-30, s.l. : Journal of Energy Conversion and Management, 2014, Vol. 77. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2013.09.004>.
3. Ampudia, M. *Tesis de Pregrado: Investigación de las condiciones óptimas y de la cinética del proceso de biodigestión anaerobia de desechos orgánicos agroindustriales y estiércol vacuno*. Quito : Universidad San Francisco de Quito, 2011.
4. *Effect of temperature on the performance of an anaerobic tubular reactor treating fruit and vegetable waste*. Bouallagui, H., y otros, y otros. 2143-2148, s.l. : Process Biochemistry, 2004, Vol. 39. [10.1016/j.procbio.2003.11.022](http://dx.doi.org/10.1016/j.procbio.2003.11.022).
5. *Effects of temperature and organic loading rate on the performance and microbial community of anaerobic co-digestion of waste activated sludge and food waste*. Gou, C., y otros, y otros. 146-151, s.l. : Chemosphere, 2014, Vol. 105. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.01.018>.
6. *Biogas recovery from anaerobic digestion process of mixed fruit -vegetable wastes*. Sitorus, B. y Sukandar, Panjaitan, D. 176-182, s.l. : Energy Procedia, 2013, Vol. 32. 1876-6102.
7. Banco Central del Ecuador. *Boletín Anuario N° 36*. Quito : Banco Central del Ecuador, 2014.

8. *Biomasa: Digestores anaerobios*. IDAE (Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía). 2007, IDAE, págs. 5-43. 978-84-96680-21-0.

9. *Converting the organic fraction of solid waste from the city of Abu Dhabi to valuable products via dark fermentation – Economic and energy assessment*. Bonk, F., Bastidas, J. y Ejbye, J. 82-91, s.l.: Journal of Waste Management, 2015, Vol. 40. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.03.008>.

10. *Overview of waste disposal and landfills/dumps in Asian countries*. Idris, A., Inanc, B. y Nassir, M. 104–110, s.l.: Journal of Material Cycles Waste Management, 2004, Vol. 6. [10.1007/s10163-004-0117-y](http://dx.doi.org/10.1007/s10163-004-0117-y).

11. *Waste to energy – key element for sustainable waste management*. Brunner, P. y Rechberger, H. 3-12, s.l.: Journal of Waste Management, 2015, Vol. 37. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2014.02.003>.

12. *Converting campus waste into renewable energy – A case study for the University of Cincinnati*. Tu, Q., Zhu, C. y McAvoy, D. 258-265, s.l.: Journal of Waste Management, 2015, Vol. 39. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.01.016>.

13. *Impact of organic loading rate on the performance of psychrophilic dry anaerobic digestion of dairy manure and wheat straw: Long-term operation*. Cata, N. y Massé, D. 50-57, s.l.: Journal of Bioresource Technology, 2015, Vol. 182. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.01.065>.

14. *Biomethane production by anaerobic digestion of organic waste*. Molino, A., y otros, y otros. 1003-1009, s.l.: Fuel, 2013, Vol. 103. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.07.070>.

15. *Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion.* Mao, C., y otros, y otros. 540-555, s.l. : Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, Vol. 45. 1364-0321.
16. Saucedo, G. *Degradación y estabilización acelerada de residuos sólidos urbanos (RSU) por tratamientos aerobios y anaerobios.* Nezahualcóyotl : Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, 2007.
17. *Enhancement of biogas production from anaerobic digestion of waste activated sludge by hydrothermal pre-treatment.* Kim, D., Lee, K. y Park, K. 42-46, s.l. : International Biodeterioration & Biodegradation, 2015, Vol. 101. 0964-8305.
18. *Phosphorus precipitation in anaerobic digestion process.* Martí, N. Florida : Dissertation.com, 2006. 1-58112-332-9.
19. Montes, M. *Tesis doctoral: Estudio técnico-económico de la digestión anaerobia conjunta de la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos y lodos de depuradora para la obtención de biogás.* Veracruz : Universidad Veracruzana , 2008.
20. Forster, T. *Digestión anaerobia termofílica seca de residuos sólidos urbanos: estudio de las variables del proceso en el arranque y estabilización del bio-reactor.* Cádiz : Universidad de Cádiz, 2005. 3198022.
21. *Kinetic study on the effect of temperature on biogas production using a lab scale batch reactor.* Deepanraj, B., Sivasubramanina, V. y Jayaraj, S. s.l. : Ecotoxicology and Environmental Safety, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.04.051>.

22. Bautista, A. *Sistema biodigestor para el tratamiento de desechos orgánicos*. Estelí : Universidad Carlos III de Madrid, 2010.
23. Instituto de Investigaciones Eléctricas. *Digestores de desechos orgánicos. Boletín energético No. 14*. Cuernavaca, México : Organización Latinoamericana de Energía, 1980.
24. Méndez, J. *Análisis físico y químico de fertilizante orgánico (biol) producido por biodigestores a partir de estiércol de ganado*. Xocoyucan : Instituto Tecnológico del Altiplano de Tlaxcala, 2012. 07960042.
25. *Temperature-phased anaerobic digestion of Industrial Organic Fraction of Municipal Solid Waste: A batch study*. Fernández, J., Pérez, M. y Romero, L. 597-604, s.l. : Chemical Engineering Journal, 2015, Vol. 270. 1385-8947.
26. Aguilar, G. *Control de temperatura y pH aplicado en biodigestores modulares de estructura flexible con reciclado de lodos a pequeña escala*. México : Universidad Autónoma de Querétano, 2013.
27. Rosenkranz, F. *Estudio del comportamiento de reactores anaerobios de tipo ASBR frente a compuestos de difícil degradación y/o efectores negativos*. Chile : Pontificia Universidad Católica de Valparaiso, 2013.
28. *Manual de biogás*. Varnero, M. Santiago de Chile : Gobierno de Chile, Ministerio de Energía, 201. 978-95-306892-0.

29. *Mesophilic biogas production from fruit and vegetable waste in a tubular digester*. Bouallagui, H., y otros, y otros. 85–89, s.l. : Bioresource Technology, 2003, Vol. 86. 0960-8524/03.
30. *A comparative study on the alternating mesophilic and thermophilic two-stage anaerobic digestion of food waste*. Sabado, J., Lee, J. y Jahng, D. 1274–1283, Gyeonggi : Journal of Environmental Sciences, 2014, Vol. 26. 10.1016/S1001-0742(13)60599-9.
31. Levenspiel, O. *Ingenieria de las reacciones quimicas*. España : Reverté, 2005.
32. Abbasi, T., Tauseef, S. y Abbasi, S. *Biogas Energy*. London : Springer Science & Business Media, 2011. 978-1-4614-1039-3.
33. Shuler, M. y Kargi, F. *Bioprocess Engineering*. Michigan : Prentice Hall, 2013.
34. Rice, E., y otros, y otros. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Washington DC : American Public Health Association, 2012. 978-087553-013-0.
35. Droste, R. *Anaerobic Water Treatment: Theory and Practice of Water and Wastewater Treatment*. Ottawa : Wiley and Sons, 1997.
36. *Digestión anaerobia de purines de cerdo y co-digestión con residuos de la industria alimentaria*. Flotats, X., Campos, E. y Palatsi, J. y Bonmatí, A. 51-65, Lleida : Universidad de Lleida, 2001, Vol. 65.
37. *Validation and Recommendation of Methods to Measure Biogas Production Potential of Animal Manure*. Pham, C., y otros, y otros. 864-873, Vietnam : Journal of Anim. Sci., 2013, Vol. 26. 1011-2367.

38. García, M. *Tesis Pregrado: Optimización en la operación de la planta de digestión anaerobia Latinoamérica de Jugos S.A. e implementación del sistema de utilización de biogás.*

Quito : Universidad San Francisco de Quito, 2015.

7. ANEXOS

Anexo 1: Determinación de la demanda química de oxígeno

Procedimiento para la determinación de demanda química de oxígeno (0-15000) mg/L DQO

Método de digestión de reactor

Parte 1: Elaboración de la solución de digestión:

1. Secar 10.5 g de $K_2Cr_2O_7$ en un crisol a temperatura de 150 °C durante 2 horas
2. Pesar 10.216 g de $K_2Cr_2O_7$
3. Disolver en balón de 1 L el $K_2Cr_2O_7$ con 500 mL de agua destilada
4. Agregar 167 mL de H_2SO_4 concentrado al balón de 1L (PRECAUCIÓN: *reacción exotérmica, agregar cuidadosamente el ácido por las paredes del balón*)
5. Dejar en reposo a la solución hasta que llegue a temperatura ambiente
6. Aforar la solución a 1L.

Parte 2: Preparación de la muestra:

1. Diluir la muestra en un balón de 100 mL. Se recomienda empezar con una dilución 1:10 o 1:20 si la muestra es muy concentrada
2. Aforar la muestra a 100 mL
3. Agitar la muestra
4. Dejar el balón en reposo para que los sólidos se sedimenten
5. Tomar la muestra de la zona media del balón para evitar tomar los sólidos que se encuentran en la base del balón

Parte 3: Preparación de los viales de digestión:

1. En los viales de digestión agregar las cantidades mostradas en la tabla 2.

Tabla 1: Volúmenes a utilizarse en los viales de digestión [3]

<i>Viales de Digestión</i>	Muestra mL	Solución de Digestión mL	Ácido Sulfúrico mL	Volumen Final Total mL
Muestra	2,5	1,5	3,5	7,5
Estándares de calibración	2,5	1,5	3,5	7,5

2. Agregar el ácido sulfúrico en el vial
3. Agregar la solución de digestión en el vial
4. Tapar el vial con la tapa plástica y agitar para homogenizar la mezcla.
5. Permitir que el vial se equilibre a temperatura ambiente (Es posible almacenar los viales preparados con ácido sulfúrico y solución de digestión para futuros análisis)
6. Agregar la muestra en el vial
7. Homogenizar la mezcla
8. Tapar el vial

Parte 4: Preparación del blanco

1. Seguir el procedimiento de preparación de viales de digestión, pasos 1 a 4
2. Agregar el agua destilada utilizada en la dilución de las muestras
3. Homogenizar la mezcla
4. Tapar el vial

Parte 5: Preparación y utilización del digestor

1. Encender el digestor DRB 200 ® y precalentarlo a 150 °C
2. Insertar los viales en el digestor
3. Digerir la solución durante 2 h
4. Concluidas las 2h de digestión, dejar los viales en el digestor hasta que la temperatura en la pantalla marque 120 °C

5. Colocar cuidadosamente los viales en la gradilla
6. Dejar que los viales se equilibren a temperatura ambiente

Parte 6: Lectura de los viales

1. Insertar el adaptador COD/TNT en la celda de lectura del vial
2. Encender el colorímetro HACH DR 890 ®
3. Escoger el programa de lectura de DQO
4. Asegurarse que los todo vial que se introduzca en la celda de lectura se encuentre limpio. Si es necesario limpie las paredes externas del vial con un pañuelo de papel (kleenex).
5. Insertar el vial blanco en la celda de lectura
6. Cubrir al vial con tapa proporcionada por el equipo HACH DR 890®
7. Encerar al colorímetro aplastando la tecla ZERO
8. Retirar el vial blanco de la celda de lectura
9. Insertar el vial que se desea medir
10. Cubrir al vial con tapa proporcionada por el equipo HACH DR 890®
11. Aplastar la tecla READ
12. Anotar el valor de la lectura