

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO

**Investigación de las Condiciones Óptimas y de la Cinética del
Proceso de Biodigestión Anaerobia de Desechos Orgánicos
Agroindustriales y Estiércol Vacuno**

María José Ampudia Moya

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

Quito

Mayo 2011

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

HOJA DE APROBACIÓN DE TESIS

Investigación de las Condiciones Óptimas y de la Cinética del Proceso de Biodigestión
Anaerobia de Desechos Orgánicos Agroindustriales y Estiércol Vacuno

María José Ampudia Moya

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

Gustavo Alfredo Muñoz Rivadeneira, Ph.D.
Miembro del Comité de Tesis

Ing. César Octavio León Orellana
Miembro del Comité de Tesis

Fernando Romo M.Sc.
Decano de El Politécnico

Cumbayá, mayo del 2011

Agradecimientos

A Daniela Almeida, Dr.-Ing., Directora de Tesis y del LaDEA, por su confianza y apoyo en el desarrollo de este proyecto.

A los miembros del Comité de Tesis, Ing. César León y Gustavo Muñoz, Ph.D.; por las revisiones hechas a este escrito.

A la Planta “EcoFroz” por suministrar la materia prima utilizada en este proyecto.

A Carlos Fabara, M.Sc., Director del Departamento de Química e Ingeniería Química y a todo el cuerpo docente, por el conocimiento compartido y las enseñanzas impartidas durante mi vida universitaria.

A mi Mami y Hermano por su apoyo, comprensión y amor incondicional.

A Andrés por su paciencia y compañía.

A mis amigos y compañeros que formaron parte de esta etapa y que, de una u otra manera, colaboraron en la culminación de este proyecto.

Un agradecimiento especial a Nancy Tayango por su invaluable ayuda.

Resumen

Este proyecto de tesis incluye el estudio de la mezcla óptima de desechos orgánicos agroindustriales y estiércol vacuno para la producción de biogás mediante biodigestión anaerobia en el rango mesofílico. Con estos resultados se prosigue con la optimización del proceso y la búsqueda de la cinética de la degradación de la materia orgánica.

Los experimentos efectuados en régimen discontinuo muestran que la mezcla óptima entre desechos vegetales con estiércol es de 9:1 y que la mezcla reactiva debe contener 55% de agua. El estudio en régimen semi-continuo señala que la carga orgánica óptima de alimentación es de $5.5 \frac{\text{kgDQO}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}}$, la cual genera la máxima producción específica de metano por kilogramo de DQO removido de $0.17 \frac{\text{m}^3_{\text{CH}_4}}{\text{kgDQO removido}}$.

La investigación de la cinética del proceso implica el control de los principales parámetros operacionales: pH, temperatura y agitación, los cuales se mantienen constantes a lo largo de todos los experimentos utilizando sistemas de control automático. En los ensayos realizados se aumenta paulatinamente la carga orgánica de 0.5 a $7.5 \frac{\text{kgDQO}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}}$, mientras se disminuye el tiempo de residencia hidráulico de 30 a 5 días. El ajuste de los datos a la ley de potencia utilizando el método diferencial establece que el orden global de la velocidad de reacción para el proceso de biodigestión anaerobia de desechos orgánicos agroindustriales es 2.6, y la energía de activación es $25.98 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.

Abstract

This research studies in a first step the optimum mix between organic agro industrial waste and cow manure for the maximum production of biogas by means of anaerobic digestion in the mesophilic range in batch reactors. The next step is the optimization of the continuous process and the search for the kinetics of degradation of the organic material.

The results of the laboratory scale batch reactors show that the optimum mix between vegetable wastes with cow manure is 9:1 and the reaction mix should have 55% of water. The optimum organic charge obtained in laboratory scale semi-continuous reactor is $5.5 \frac{\text{kgDQO}}{\text{m}_R^3 \cdot \text{d}}$, which yields a specific methane production per removed mass of COD of $0.17 \frac{\text{m}^3_{\text{CH}_4}}{\text{kgDQO removed}}$.

The kinetic study involves control of the main operation parameters: pH, temperature and mixing, which are held constant during the experimental phase using automatic control systems. The daily organic charge is increased from $0.5 \frac{\text{kgDQO}}{\text{m}_R^3 \cdot \text{d}}$ to $7.5 \frac{\text{kgDQO}}{\text{m}_R^3 \cdot \text{d}}$, while decreasing the hydraulic retention time from 30 days to 5 days. The data fitting to the power law kinetics using the differential method shows that the global reaction order for the anaerobic degradation of agro industrial waste is 2.6, and the activation energy is $25.98 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.

Tabla de contenido

Resumen.....	iv
Abstract.....	v
Tabla de contenido.....	vi
Índice de figuras.....	ix
Índice de tablas.....	xi
Nomenclatura.....	xii
1 Introducción	1
1.1 Antecedentes	1
1.2 Justificación del proyecto.....	2
1.3 Objetivos	3
1.3.1 Objetivos generales	3
1.3.2 Objetivos específicos	3
2 Marco Teórico	4
2.1 Determinación de la cinética de reacción.....	4
2.1.1 Modelos cinéticos de reacción	4
2.1.1.1 Ley de potencia.....	4
2.1.1.2 Ley hiperbólica.....	5
2.1.2 Métodos de análisis experimental	8
2.1.2.1 Método integral.....	8
2.1.2.2 Método diferencial.....	10
2.1.3 Obtención de datos cinéticos.....	11
2.1.3.1 Reactor discontinuo.....	11
2.1.3.2 Reactor semi-continuo de mezcla perfecta.....	13

2.1.4	Temperatura y cinética de reacción.....	15
2.2	Digestión anaerobia.....	17
2.2.1	Microbiología del proceso.....	17
2.2.2	Factores operacionales que influyen en el proceso de degradación.....	19
2.2.2.1	Temperatura.....	19
2.2.2.2	pH.....	19
2.2.2.3	Nutrientes.....	20
2.2.2.4	Agitación.....	21
2.2.2.5	Carga orgánica diaria.....	21
2.2.2.6	Tiempo de residencia hidráulico y tiempo de retención de sólidos.....	21
3	Métodos Experimentales.....	23
3.1	Definición de la materia prima.....	23
3.2	Investigación de la mezcla óptima en reactores discontinuos.....	23
3.2.1	Diseño y construcción de los reactores discontinuos.....	24
3.2.2	Operación.....	25
3.3	Optimización del proceso de biodegradación anaerobia e investigación de la cinética en reactores semi-continuos.....	26
3.3.1	Descripción del biorreactor.....	26
3.3.2	Puesta en marcha y operación.....	27
3.4	Diseño de los experimentos.....	28
3.4.1	Determinación de la mezcla óptima.....	28
3.4.2	Optimización del proceso de biodigestión anaerobia y determinación de la ecuación cinética de la degradación de materia orgánica.....	29
3.5	Análisis físico-químicos.....	31
3.5.1	Demanda química de oxígeno.....	32
3.5.2	Sólidos totales.....	33

3.5.3	Sólidos totales orgánicos o sólidos volátiles.....	33
3.5.4	Sólidos suspendidos totales.....	34
3.5.5	Sólidos suspendidos volátiles.....	35
3.5.6	pH.....	35
3.5.7	Ácidos grasos volátiles.....	36
3.5.8	Alcalinidad.....	37
4	Resultados y Discusión.....	39
4.1	Selección y caracterización de la materia prima.....	39
4.2	Investigación de la mezcla óptima en reactores discontinuos.....	40
4.2.1	Variación del porcentaje de desecho orgánico vegetal y estiércol.....	40
4.2.2	Variación del porcentaje entre material orgánico y agua.....	43
4.3	Optimización del proceso de biodigestión anaerobia e investigación de la cinética en reactor semi-continuo.....	46
4.3.1	Operación del reactor semi-continuo.....	48
4.3.2	Evaluación de resultados de la investigación del proceso de biodigestión anaerobia.....	59
4.4	Obtención de la cinética del proceso.....	64
4.5	Definición de la ecuación de la velocidad de reacción.....	69
5	Conclusiones y Recomendaciones.....	73
6	Bibliografía y Fuentes de Información.....	76
Anexo 1:	Procedimiento para determinación de la DQO.....	79
Anexo 2:	Procedimiento para determinación de TS, oTS, TSS y VSS.....	84
Anexo 3:	Procedimiento para determinación de AGV.....	89
Anexo 4:	Procedimiento para determinación de alcalinidad.....	94

Índice de figuras

Figura 2.1: Transcurso de velocidad de reacción según la ley hiperbólica	7
Figura 2.2: Ecuación linealizada para el caso general $R_i = -kC_i$ con $n > 1$	9
Figura 2.3: Esquema de un reactor discontinuo	12
Figura 2.4: Esquema de un reactor semi-continuo de mezcla perfecta	14
Figura 2.5: Obtención de la energía de activación a partir de la pendiente de la ecuación de Arrhenius linealizada	16
Figura 2.6: Etapas en el proceso de biodigestión anaerobia	18
Figura 3.1: Descripción de los diferentes componentes en un reactor discontinuo	24
Figura 3.2: Descripción de los diferentes componentes del reactor semi-continuo	27
Figura 4.1: Producción de biogás acumulado para diferentes porcentajes de desecho vegetal y animal	41
Figura 4.2: Producción de biogás en distintos intervalos de tiempo para diferentes porcentajes de desecho vegetal	42
Figura 4.3: Producción acumulada de biogás para distintos porcentajes de material orgánico y agua	44
Figura 4.4: Producción de biogás en distintos intervalos de tiempo para diferentes porcentajes de material orgánico	45
Figura 4.5: Experimentos efectuados en régimen semi-continuo a 35°C	47
Figura 4.6: Experimentos efectuados en régimen semi-continuo a 30°C y 40°C	47
Figura 4.7: Variación de la temperatura con la carga orgánica	48
Figura 4.8: Consumo de NaHCO_3 y variación del pH dentro del reactor.	49
Figura 4.9: Concentración de ácidos grasos volátiles frente al consumo de la solución amortiguadora	50
Figura 4.10: Alcalinidad frente concentración de ácidos grasos volátiles para 35°C	51
Figura 4.11: Relación ácidos grasos volátiles - alcalinidad	51
Figura 4.12: Concentración de DQO de la alimentación y concentración de la mezcla reactiva a 35°C	52
Figura 4.13: Producción de biogás a diferentes cargas orgánicas	53
Figura 4.14: Porcentaje de metano en el biogás producido	54
Figura 4.15: Producción de metano a diferentes cargas orgánicas	55

Figura 4.16: Comparación porcentaje de metano en biogás utilizando diferentes soluciones amortiguadoras.....	56
Figura 4.17: TS y oTS de la mezcla reactiva a 30°C.....	57
Figura 4.18: TSS y VSS de la mezcla reactiva a 30°C.....	57
Figura 4.19: TS y oTS de la mezcla reactiva a 40°C.....	58
Figura 4.20: TSS y VSS de la mezcla reactiva a 40°C.....	58
Figura 4.21: Producción de metano en función de la carga orgánica a diferentes temperaturas.....	60
Figura 4.22: Producción de metano vs Concentración de la mezcla reactiva	61
Figura 4.23: Producción específica de biogás a distintas cargas orgánicas a 35°C	62
Figura 4.24: Producción específica de metano a distintas cargas orgánicas a 35°C	62
Figura 4.25: Eficiencia de remoción para distintas cargas orgánicas a 35°C.....	63
Figura 4.26: Remoción específica a distintas cargas de orgánicas a 35°C.....	63
Figura 4.27: Ajuste a la ley de potencia a diferentes temperaturas	66
Figura 4.28: Ajuste a la ecuación de Arrhenius para encontrar la energía de activación.....	67
Figura 4.29: Ajuste a una cinética hiperbólica a diferentes temperaturas	68
Figura 4.30: Comparación velocidad teórica con experimental	71
Figura 4.31: Relación velocidad experimental y teórica con tolerancia de $\pm 30\%$	72

Índice de tablas

Tabla 3.1: Experimentos en régimen discontinuo para la determinación de mezcla óptima	28
Tabla 3.2: Experimentos en régimen discontinuo para la determinación de la mejor relación mezcla-agua	29
Tabla 3.3: Experimentos en régimen semi-continuo para la determinación de la cinética de reacción	30
Tabla 3.4: Experimentos en régimen semi-continuo para la determinación de la energía de activación	31
Tabla 4.1: Características de la materia prima	39
Tabla 4.2: Propiedades de la mezcla óptima de alimentación	43
Tabla 4.3: Características iniciales y finales de las mezclas reactivas	45
Tabla 4.4: Constantes cinéticas obtenidas a diferentes temperaturas utilizando la ley de potencia.....	66
Tabla 4.5: Constantes cinéticas obtenidas a diferentes temperaturas utilizando la ley hiperbólica	69
Tabla 4.6: Parámetros de la ecuación de velocidad de reacción utilizando la ley de potencia.....	70
Tabla 4.7: Parámetros de la ecuación de velocidad de reacción utilizando la ley hiperbólica	70

Nomenclatura

AGV	Ácidos grasos volátiles equivalente a ácido acético	$\left[\frac{\text{mg CH}_3\text{COOH}}{\text{L}} \right]$
ALC	Alcalinidad equivalente a carbonato de calcio	$\left[\frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L}} \right]$
C_A	Concentración mezcla reactiva	$\left[\frac{\text{kg}_{\text{DQO}}}{\text{m}^3} \right]$
C_{Ac}	Concentración de la solución de H_2SO_4	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right]$
C_{Ba}	Concentración de la solución de NaOH	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right]$
C_{E_0}	Concentración de la enzima total	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]$
C_i	Concentración de la especie i	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]$
C_{i_0}	Concentración inicial de la especie i	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]$
C_S	Concentración del sustrato	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]$
C_{S_0}	Concentración inicial del sustrato	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]$
CO	Carga orgánica diaria	$\left[\frac{\text{kg}_{\text{DQO}}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}} \right]$
E	Enzima	[–]
E_A	Energía de activación	$\left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$
ES	Complejo enzima-sustrato	[–]
k	Constante cinética de reacción	$\left[\left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right)^{1-n} \cdot \text{d}^{-1} \right]$
k	Constante cinética en ley hiperbólica	$\left[\frac{\text{kg}_{\text{DQO}}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}} \right]$
k_A	Constante cinética de velocidad de degradación	$\left[\left(\frac{\text{kg}_{\text{DQO degradado}}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}} \right)^{1-n} \cdot \text{d}^{-1} \right]$
k_h	Constante cinética en reacción compleja	$\left[\frac{\text{kg}_{\text{DQO}}}{\text{m}^3} \right]$
k_M	Constante de Michaelis y Menten	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]$
k_0	Factor pre-exponencial	$\left[\left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right)^{1-n} \cdot \text{d}^{-1} \right]$

k_{0A}	Factor pre-exponencial para velocidad de degradación	$\left[\left(\frac{\text{kgDQO degradado}}{\text{m}_R^3 \cdot \text{d}} \right)^{1-n} \cdot \text{d}^{-1} \right]$
k_S	Constante cinética de reacción enzimática	$[\text{d}^{-1}]$
m_0	Peso crisol	$[\text{mg}]$
m_1	Peso residuo seco + crisol	$[\text{mg}]$
m_2	Peso residuo calcinado + crisol	$[\text{mg}]$
m_3	Peso filtro	$[\text{mg}]$
m_4	Peso residuo seco + filtro	$[\text{mg}]$
m_5	Peso residuo calcinado + filtro	$[\text{mg}]$
n	Orden global de reacción	$[-]$
oTS	Sólidos totales orgánicos	$\left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]$
P	Producto	$[-]$
R_A	Velocidad de producción de biogás expresada como velocidad de degradación	$\left[\frac{\text{kgDQO degradado}}{\text{m}_R^3 \cdot \text{d}} \right]$
$R_{A,\text{experimental}}$	Velocidad experimental de producción de biogás expresada como velocidad de degradación	$\left[\frac{\text{kgDQO degradado}}{\text{m}_R^3 \cdot \text{d}} \right]$
$R_{A,\text{teórico}}$	Velocidad teórica de producción de biogás expresada como velocidad de degradación	$\left[\frac{\text{kgDQO degradado}}{\text{m}_R^3 \cdot \text{d}} \right]$
r_i	Velocidad de reacción	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}} \right]$
R	Constante universal de los gases	$\left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right]$
RD	Reactor discontinuo	$[-]$
$RDVE$	Relación desecho vegetal - estiércol	$[-]$
R_i	Velocidad de cambio de la especie i	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}} \right]$
RMA	Relación mezcla-agua	$[-]$
RSC	Reactor semi-continuo	$[-]$
R_S	Velocidad de consumo de sustrato	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}} \right]$

S	Sustrato	[-]
T	Tiempo de residencia hidráulico	[d]
T	Tiempo	[d]
T	Temperatura	[K]
TRH	Tiempo de residencia hidráulico	[d]
TRS	Tiempo de retención de sólidos	[d]
TS	Sólidos totales	$\left[\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right]$
TSS	Sólidos suspendidos totales	$\left[\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right]$
\dot{V}	Flujo volumétrico	$\left[\frac{\text{m}^3}{\text{d}}\right]$
V_{Ac}	Volumen de la solución de H_2SO_4 utilizado para la titulación	[ml]
V_{Ba}	Volumen de la solución de NaOH utilizado para la titulación	[ml]
V_c	Volumen del centrifugado	[ml]
V_d	Volumen del destilado	[ml]
\dot{V}_{feed}	Caudal de alimentación	$\left[\frac{\text{m}^3}{\text{d}}\right]$
VSS	Sólidos suspendidos totales	$\left[\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right]$

1 Introducción

El desarrollo tecnológico e industrial trajo consigo un acelerado consumo de los recursos energéticos del planeta. Los combustibles fósiles, en particular, son los más utilizados debido a su relativa facilidad de explotación. Sin embargo, su limitada disponibilidad y el vertiginoso aumento de sus costos han volcado la investigación hacia fuentes de energía no convencionales. Dentro de ellas, la biomasa es un recurso renovable cuya utilización presenta características singulares y beneficios notables. Se trata de una fuente prácticamente inagotable, producida cíclica- y continuamente por animales, plantas y sistemas urbanos y agroindustriales. Además de las implicaciones energéticas, la transformación de biomasa en energía es beneficiosa para el entorno, siendo un sistema idóneo para equilibrar excedentes agrícolas así como para eliminar residuos rurales, urbanos e incluso industriales [1].

1.1 Antecedentes

El Ecuador es un país agrícola por excelencia. Sus vastos campos, su tierra fértil y la variedad de pisos climáticos son el medio propicio para el desarrollo de diversos tipos de plantaciones y cultivos. Hasta hace poco tiempo dichos productos eran comercializados solo en el mercado local. En la actualidad, el crecimiento de las agroindustrias y la implementación de estándares de calidad han permitido procesarlos y darles un valor agregado, convirtiéndolos en productos de exportación. Sin embargo, estos nuevos procesos han traído consigo un incremento en la generación de residuos. Hoy en día, los desechos son eliminados a través de los sistemas comunes de recolección, causando problemas tanto para las agroempresas como para los gobiernos locales por el elevado volumen y las deficientes condiciones sanitarias. Es por ello que en los últimos años, una creciente preocupación de autoridades y productores ha impulsado la búsqueda de alternativas para su disposición final o para un posterior tratamiento, que origine una regalía extra tanto en el aspecto económico como ambiental.

Introducción

Los excedentes agrícolas pueden ser utilizados como materia prima en procesos de digestión anaerobia, durante los cuales la biomasa es convertida a biogás por acción de un conglomerado de comunidades bacterianas, que trabajan de manera conjunta y coordinada, en ausencia de oxígeno, en la degradación de los residuos [2]. Este proceso presenta ventajas particulares. La generación de metano, principal componente del biogás, puede llegar a satisfacer las necesidades energéticas de las agroempresas sustituyendo a los combustibles tradicionales. Con ello se reducen también los costos de producción, haciéndolas más competitivas a nivel nacional e internacional. La disminución en la explotación de los recursos fósiles no renovables tiene además un impacto positivo en el ambiente pues se impulsa la conservación del estado natural de los ecosistemas y se reducen las emisiones nocivas y contaminantes. Así también el biof, subproducto de la digestión anaerobia, posee propiedades atractivas a los consumidores debido a su procedencia natural; siendo un fertilizante rico en nutrientes y de progresiva captación por parte de suelos y sembríos.

1.2 Justificación del proyecto

Dada la proliferación de agroindustrias en el país, el estudio del proceso de digestión anaerobia para el tratamiento de los desechos orgánicos es primordial. Aunque la degradación anaerobia ha sido ampliamente aplicada en el campo de aguas residuales, la utilización de residuos agrícolas como sustratos presenta características específicas, que deben ser estudiadas en cada caso. Dentro del Laboratorio de Desarrollo de Energías Alternativas, LaDEA, se ha prestado especial atención a este tema. La búsqueda de las relaciones óptimas de alimentación así como de las condiciones idóneas de operación son aspectos fundamentales para favorecer el crecimiento de los diferentes microorganismos participantes y alcanzar la máxima producción de biogás. La investigación se complementa con la determinación de la cinética de reacción, factor imprescindible para el dimensionamiento y diseño de reactores a escala piloto e industrial.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivos generales

El objetivo principal de este proyecto es la búsqueda de las condiciones óptimas de operación para el proceso de biodigestión anaerobia de desechos orgánicos agroindustriales y la determinación de su cinética de reacción.

1.3.2 Objetivos específicos

El proyecto se divide en varias etapas en las que se estudian distintos parámetros y condiciones para cumplir con los objetivos específicos que se detallan a continuación:

- Búsqueda de la relación óptima de la mezcla de alimentación y las condiciones operacionales que maximicen la producción de biogás en régimen discontinuo.
- Investigación en régimen semi-continuo de la ley de velocidad de la producción de biogás.
- Determinación de las constantes cinéticas a distintas temperaturas y de la energía de activación del proceso de biodegradación anaerobia.

2 Marco Teórico

2.1 Determinación de la cinética de reacción

La ley de velocidad describe la relación entre la velocidad específica de reacción, k , y las concentraciones de las distintas especies presentes en la reacción, C_i . Aunque la forma de la ecuación cinética puede postularse a partir de consideraciones teóricas, en la mayoría de los casos, se determina de manera experimental. Para ello el proceso se divide en dos etapas. En la primera, se determina la variación de la velocidad de reacción con la variación de la concentración a temperatura constante para obtener el orden de reacción. En la segunda, se obtienen los coeficientes cinéticos, k , a distintas temperaturas manteniendo constante la concentración [3]. A continuación se presentarán los modelos matemáticos más utilizados para determinar la cinética de reacción y los métodos experimentales de análisis de datos.

2.1.1 Modelos cinéticos de reacción

2.1.1.1 Ley de potencia

Para muchas reacciones de la forma:



Ecuación 2.1

la relación de velocidad de reacción se ajusta a una expresión matemática del tipo:

$$r_i = kC_A^\alpha C_B^\beta \dots C_D^\delta$$

Ecuación 2.2

donde:

r_i :	Velocidad de reacción	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}} \right]$
C_i :	Concentración de la especie i	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]$
k :	Constante cinética de reacción	$\left[\left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right)^{1-n} \cdot \text{d}^{-1} \right]$
A, B, D:	Diferentes especies	$[-]$
α, β, δ :	Órdenes de reacción para especie A, B, D	$[-]$

En este caso, la velocidad de reacción es el producto de las concentraciones de las especies individuales reaccionantes, cada una de ellas elevada a un exponente. De ahí el nombre de modelo de ley de potencia [4]. Cabe recalcar que dichos exponentes no están relacionados con los coeficientes estequiométricos, y se determinan de manera experimental.

Cada exponente en la Ecuación 2.2 indica el orden de reacción respecto a ese componente en particular. Por tanto, el orden global de la reacción, n , es la suma de todos los exponentes de las distintas concentraciones:

$$n = \alpha + \beta + \dots + \delta$$

Ecuación 2.3

2.1.1.2 Ley hiperbólica

En algunas ocasiones las reacciones no siguen las leyes de velocidad simples expresadas por la ley de potencia. En su lugar, las ecuaciones cinéticas son complejas y la velocidad de reacción global toma formas hiperbólicas, sin que se pueda establecer el orden global de reacción ya que ésta cambia con la concentración del reactivo [4]. Algunos ejemplos son las velocidades de reacción para los procesos enzimáticos o de crecimiento celular, así como los modelos de catálisis heterogénea descritos por Eley Rideal o Langmuir Hinshelwood, entre otros.

Una ecuación cinética que sigue la ley hiperbólica es la descrita por el modelo matemático sustrato-enzima desarrollado por Michaelis y Menten:



Ecuación 2.4

donde:

E:	Enzima	[-]
S:	Sustrato	[-]
ES:	Complejo enzima-sustrato	[-]
P:	Producto	[-]

Este modelo asume que el complejo enzima-sustrato, EA, se establece rápidamente y que la velocidad de la reacción inversa del segundo paso es despreciable [5]. Con dichas consideraciones la velocidad de reacción se expresa como:

$$-R_S = \frac{k_S C_{E_0} C_S}{k_M + C_S}$$

Ecuación 2.5

donde:

R_S :	Velocidad de consumo de sustrato	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}} \right]$
C_S :	Concentración del sustrato	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]$
C_{E_0} :	Concentración de la enzima total	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]$
k_S :	Constante cinética de reacción enzimática	$[\text{d}^{-1}]$
k_M :	Constante de Michaelis y Menten	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]$

Este modelo cinético explica la relación de la velocidad de reacción con la concentración de sustrato siempre que ésta sea mayor a la concentración de la enzima en condiciones de estado estacionario.

En la Figura 2.1 se muestra el diagrama de velocidad de desaparición de sustrato para una concentración dada de enzima.

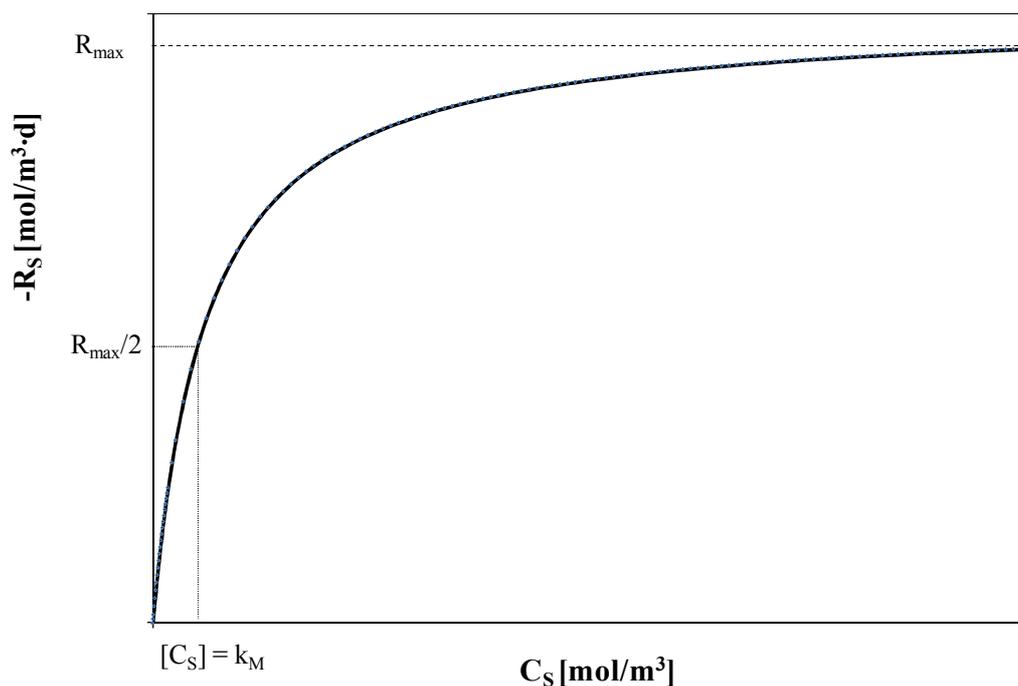


Figura 2.1: Transcurso de velocidad de reacción según la ley hiperbólica

En esta figura se observa que a bajas concentraciones de sustrato, la velocidad de reacción varía linealmente, es decir tiene una dependencia de primer orden. A concentraciones elevadas, en cambio, la velocidad se vuelve independiente del sustrato tomando la forma de una cinética de orden cero.

2.1.2 Métodos de análisis experimental

Puesto que la ley de velocidad de reacción se determina a través de observaciones experimentales, los datos obtenidos deben ser procesados y analizados para establecer la cinética del proceso. Varios métodos sistemáticos han sido desarrollados; los más comunes se describen a continuación.

2.1.2.1 Método integral

El método integral es un método de prueba y error que se basa en el ensayo de una ecuación cinética particular en forma de ley de potencia. Para ello, se asume un orden de reacción específico y se integra la ecuación diferencial empleada para modelar el sistema de acuerdo al tipo de reactor que se esté utilizando. La integración determina la forma linealizada de la ecuación propuesta y establece la manera en que se deben procesar los datos para generar la gráfica correspondiente. Al representar los datos experimentales de concentración vs. tiempo, la gráfica deber ser lineal si el orden de reacción supuesto es el correcto. En caso contrario, otra ecuación cinética debe ser evaluada.

La integración de la Ecuación 2.6 para el caso general $R_i = -kC_i^n$ con $n > 1$, indica la forma linealizada descrita en la Ecuación 2.7, que permite comprobar el orden de reacción propuesto.

$$\frac{dC_i}{dt} = -kC_i^n$$

Ecuación 2.6

$$C_i^{1-n} = k(n-1)t + C_{i_0}^{1-n}$$

Ecuación 2.7

donde:

R_i :	Velocidad de cambio de la especie i	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}} \right]$
C_i :	Concentración de la especie i	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]$
C_{i_0} :	Concentración inicial de la especie i	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]$
k :	Constante cinética de reacción	$\left[\left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right)^{1-n} \cdot \text{d}^{-1} \right]$
n :	Orden global de reacción	$[-]$
t :	Tiempo	$[\text{d}]$

Al graficar la Ecuación 2.7 se debe obtener una recta con pendiente positiva tal como se muestra en la Figura 2.2 si el orden de reacción escogido es el adecuado.

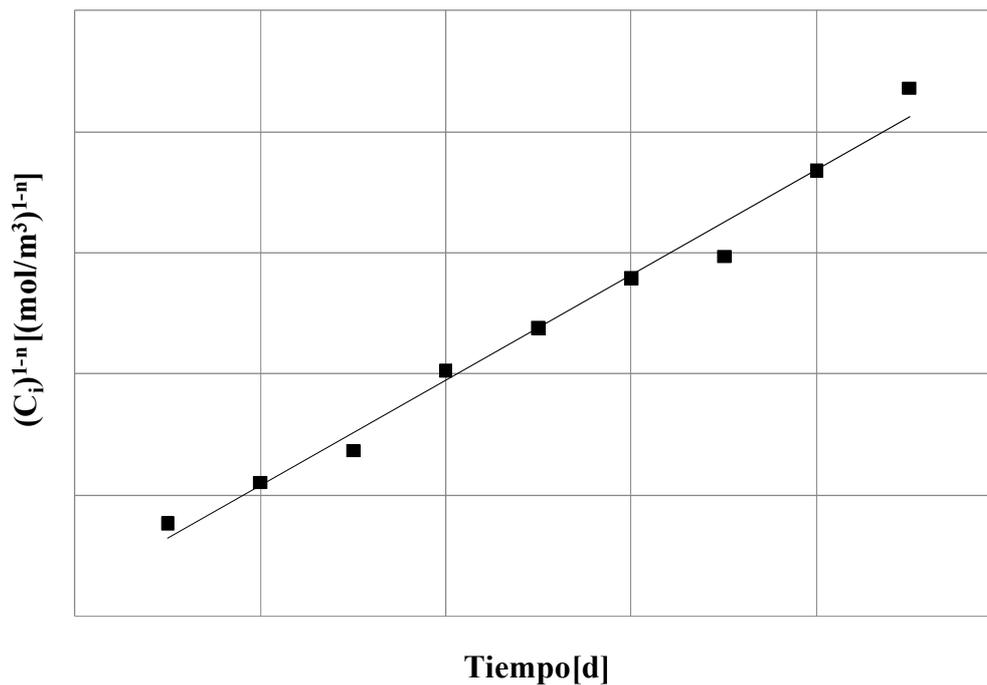


Figura 2.2: Ecuación linealizada para el caso general $R_i = -kC_i^n$ con $n > 1$

2.1.2.2 Método diferencial

El método diferencial se utiliza para evaluar cinéticas más complejas; por ello se necesita de una mayor cantidad de datos para la construcción de la ecuación cinética.

La combinación del balance molar en un reactor batch con la ley de velocidad de una reacción genera la Ecuación 2.8:

$$R_i = \frac{dC_i}{dt} = -kC_i^n$$

Ecuación 2.8

donde:

R_i :	Velocidad de cambio de la especie i	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}} \right]$
C_i :	Concentración de la especie i	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]$
k :	Constante cinética de reacción	$\left[\left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right)^{1-n} \cdot \text{d}^{-1} \right]$
n :	Orden global de reacción	$[-]$

Esta ecuación es linealizada tomando el logaritmo a ambos lados de la expresión, con lo que se obtiene:

$$\log\left(-\frac{dC_i}{dt}\right) = \log(k) + n \cdot \log(C_i)$$

Ecuación 2.9

El método diferencial emplea directamente la Ecuación 2.9, evaluando todos sus términos y ensayando el ajuste de la ecuación con los datos experimentales [3].

Si se gráfica los valores $\log\left(-\frac{dC_i}{dt}\right)$ en función de $\log(C_i)$, su pendiente corresponde al orden de reacción n . La constante cinética puede ser calculada utilizando el logaritmo inverso de la ordenada en el origen.

2.1.3 Obtención de datos cinéticos

La determinación de la cinética de reacción depende de la correcta selección de los reactores a emplearse y del diseño de los experimentos que se van a realizar. El conjunto de datos obtenidos debe establecer parámetros confiables que puedan ser utilizados para el escalamiento del proceso desde el laboratorio hasta la industria.

Los reactores deben cumplir con ciertos criterios, entre ellos la facilidad de muestreo y análisis de los componentes, el grado de isothermicidad, la eficiencia en la agitación, el costo y la facilidad de su construcción, entre otros.

A continuación se presentan los reactores con los que se trabajarán en esta investigación.

2.1.3.1 Reactor discontinuo

El reactor discontinuo es un dispositivo sencillo utilizado preferiblemente para el estudio de la cinética de reacciones homogéneas. Es un recipiente, sin flujo de entrada de reactivos ni flujo de salida de productos mientras se efectúa la reacción. El reactor se carga antes de iniciar la reacción y se descarga una vez que la operación ha finalizado. En la Figura 2.3 se presenta el esquema del reactor discontinuo.

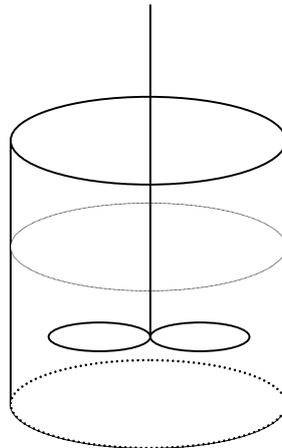


Figura 2.3: Esquema de un reactor discontinuo

En este tipo de reactores el avance de la reacción se determina en función del tiempo. La concentración de un determinado componente se puede medir a través de la presión o el volumen del sistema, así como por cambios en alguna propiedad física del fluido como conductividad, pH, entre otros, y se registran en determinados intervalos durante el transcurso de la reacción [4]. Realizando el balance de masa del sistema se obtiene la Ecuación 2.10 y despejando e integrando se obtiene la Ecuación 2.11, que es la ecuación de diseño de un reactor batch, la cual presenta el tiempo de reacción necesario para alcanzar una conversión deseada en función de la cinética de la reacción, el volumen del reactor, V_R , y la concentración inicial.

$$\left(\frac{dC_i}{dt}\right) V_R = 0 - 0 + (R_i)V_R$$

Ecuación 2.10

$$t = \int_{C_{i0}}^{C_i} \frac{dC_i}{R_i}$$

Ecuación 2.11

Integrando la Ecuación 2.11 para el caso general $R_i = -kC_i^n$ con $n \neq 1$ se obtiene:

$$t = \frac{1}{k(n-1)} (C_i^{1-n} - C_{i_0}^{1-n})$$

Ecuación 2.12

En el caso de la ley hiperbólica, los datos cinéticos se determinan a través de experimentos llevados a cabo en reactores batch, los cuales se cargan con una cantidad conocida de sustrato C_{S_0} y de enzima C_{E_0} o catalizador. El avance de la reacción compleja se sigue midiendo la concentración de sustrato C_S . La integración de la Ecuación 2.13 genera la expresión de la Ecuación 2.14.

$$-\frac{dC_S}{dt} = \frac{k_S C_{E_0} C_S}{k_M + C_S}$$

Ecuación 2.13

$$k_M \ln \left(\frac{C_{S_0}}{C_S} \right) - C_{S_0} + C_S = k_S C_{E_0} t$$

Ecuación 2.14

La cinética de las reacciones complejas o enzimáticas se estudia usualmente observando las velocidades iniciales de reacción para evitar los problemas relacionados con la inhibición por producto y con cualquier cambio en el pH como resultado de la reacción. Para el estudio de los datos de velocidades iniciales son necesarios varios experimentos a diversas concentraciones de sustrato iniciales que cubran el intervalo entre primer orden y orden cero [6].

2.1.3.2 Reactor semi-continuo de mezcla perfecta

El reactor semi-continuo de mezcla perfecta es un reactor que opera en estado estacionario y cuya mezcla es homogénea. Por lo tanto, las distintas variables como son la temperatura, la concentración o la velocidad de reacción, son iguales en cualquier punto dentro del reactor, incluido el punto de salida [4]. En este tipo de reactores, la alimentación y extracción se realizan de manera periódica en igual flujo volumétrico. En la Figura 2.4 se

presenta el esquema del reactor semi-continuo.

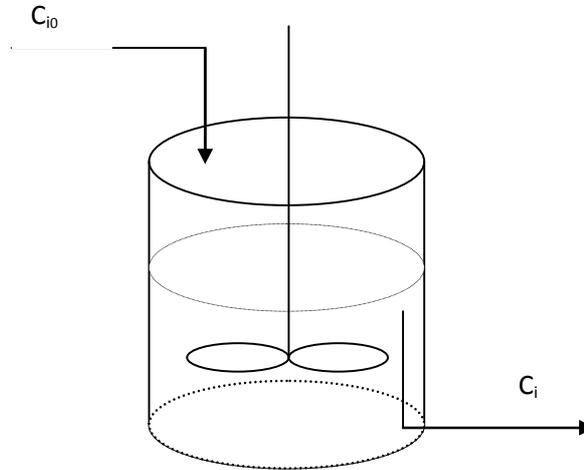


Figura 2.4: Esquema de un reactor semi-continuo de mezcla perfecta

Cuando se trabaja con reactores semi-continuos, la concentración de productos suele monitorearse para diferentes conjuntos de condiciones de alimentación y tiempos de residencia. El balance de masa en estado estacionario se presenta en la Ecuación 2.15.

Ecuación 2.15

donde:

: Volumen del reactor

: Flujo volumétrico

—

Definiendo el tiempo de residencia, τ , como $\frac{V}{Q}$ y resolviendo para τ se obtiene la Ecuación 2.16, que es la ecuación de diseño del reactor y en la cual se determina el tiempo de residencia necesario para alcanzar una conversión deseada en función de la cinética y la concentración inicial.

$$\tau = \frac{-R_i}{(C_{i_0} - C_i)}$$

Ecuación 2.16

2.1.4 Temperatura y cinética de reacción

Para obtener la ecuación cinética, a más del efecto de la concentración en la velocidad de reacción, se debe establecer la influencia de la temperatura en el proceso. La teoría química predice que la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura está determinada por la ecuación de Arrhenius [7]:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

Ecuación 2.17

Donde k_0 es el factor pre-exponencial, y sus unidades dependen del orden global de reacción, E_A es la energía de activación en unidades de energía por mol, R es la constante universal de los gases, y T la temperatura absoluta a la que ocurre la reacción en Kelvin.

Una regla práctica señala que la velocidad de reacción se duplica por cada aumento de 10K en la temperatura en las inmediaciones de los 300K. Esta condición se cumple debido a que un gran número de reacciones posee valores de energía de activación comprendidos entre 63 y 105 kJ/mol [8]. Para procesos a altas temperaturas, es necesario determinar el rango en el cual se puede trabajar sin que la energía de activación sufra variaciones significativas [9].

Aunque k_0 y E_A tienen ciertos fundamentos teóricos, para fines prácticos, ambos son parámetros de ajuste basados en datos experimentales a distintas temperaturas. Si se toma el logaritmo natural a ambos lados de la Ecuación 2.17, se obtiene:

$$\ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Ecuación 2.18

Se puede observar que la Ecuación 2.18 es una ecuación linealizada, donde la energía de activación puede encontrarse a partir de una gráfica de $\ln(k)$ en función de $\frac{1}{T}$. La pendiente de dicha recta es igual a $-\frac{E_A}{R}$ y el factor de frecuencia es el inverso del logaritmo natural de la ordenada en el origen, tal como se muestra en la Figura 2.5 [3].

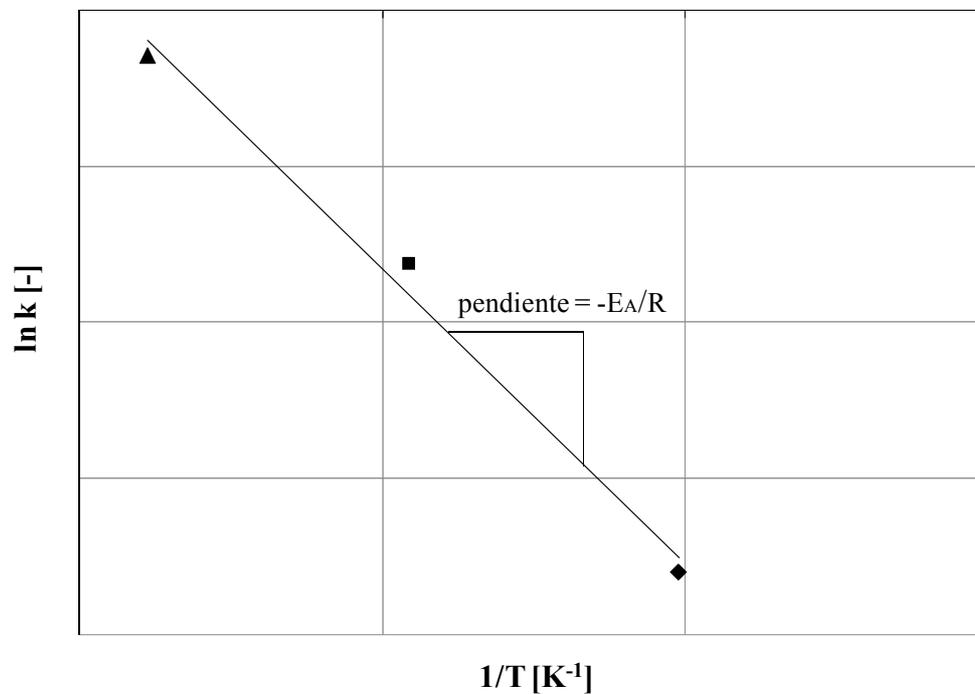
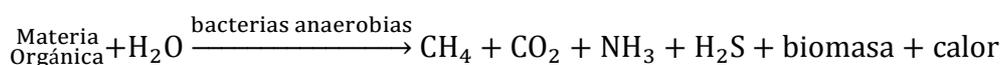


Figura 2.5: Obtención de la energía de activación a partir de la pendiente de la ecuación de Arrhenius linealizada

2.2 Digestión anaerobia

La digestión anaerobia es un proceso biológico en el cual un consorcio de diversos microorganismos interactúa entre sí, en ausencia de oxígeno, para estabilizar la materia orgánica por conversión a metano y otros productos inorgánicos incluyendo agua y dióxido de carbono, tal como se muestra en la Ecuación 2.19. El proceso microbial es sumamente complejo y está integrado por múltiples reacciones paralelas y en serie interdependientes [10]. Cada una de las fases que transcurren en la digestión anaerobia se detalla en el apartado siguiente.

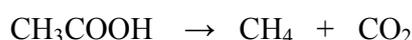


Ecuación 2.19

2.2.1 Microbiología del proceso

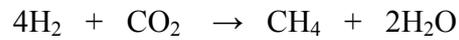
Tchobanoglous [11] señala que el metabolismo bioquímico sucede en tres etapas: hidrólisis, acidogénesis y metanogénesis, en las cuales distintos microorganismos trabajan de manera conjunta y coordinada para llevar a cabo la digestión de los desechos orgánicos. En el primer paso, los carbohidratos, proteínas y lípidos, constituyentes básicos de los desechos orgánicos, se hidrolizan por acción de enzimas extracelulares en elementos estructurales más sencillos tales como aminoácidos, azúcares, ácidos grasos y alcoholes. Estos productos son capaces de atravesar la membrana celular de los microorganismos para servirles como fuente de energía y carbono celular [12]. En la fase de acidogénesis, los productos de la hidrólisis se utilizan como electrones donadores y aceptores para formar amoníaco, hidrógeno, dióxido de carbono y ácidos grasos de cadena corta, principalmente ácido acético. La producción de metano en la última etapa es función de la cantidad de materia orgánica estabilizada. Durante la metanogénesis se utilizan los productos de la fase anterior como sustratos a través de dos vías:

- 1) A partir de ácido acético, sustrato del metabolismo de los metanógenos acetoclásticos.



Ecuación 2.20

- 2) A partir del hidrógeno y dióxido de carbono, sustrato para el metabolismo de los metanógenos hidrogenofílicos.



Ecuación 2.21

La estabilidad del proceso de biodigestión anaerobia depende del balance entre las distintas fases, las mismas que se presentan en la Figura 2.6. Un estricto control de las condiciones de operación, especialmente de pH y temperatura, permiten el normal desarrollo de los procesos metabólicos de las distintas poblaciones bacterianas.

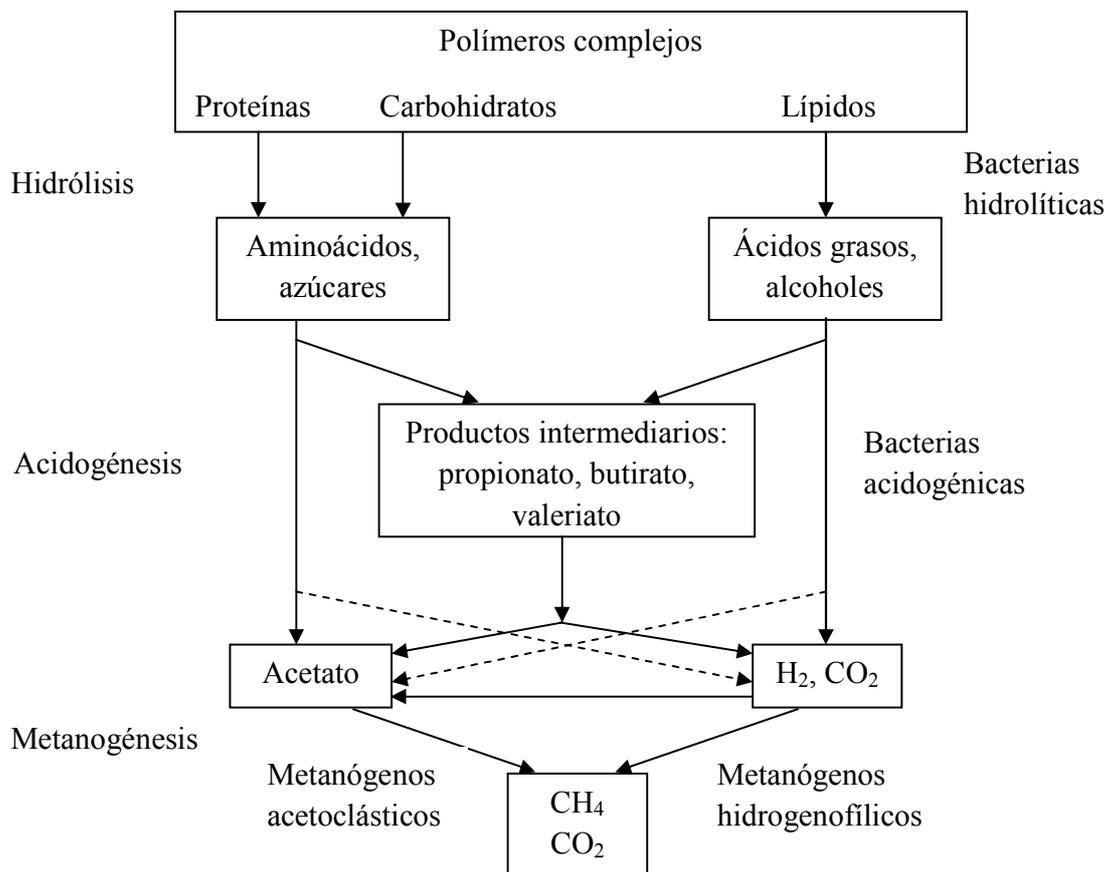


Figura 2.6: Etapas en el proceso de biodigestión anaerobia [12]

2.2.2 Factores operacionales que influyen en el proceso de degradación

Como todo proceso biológico, la digestión anaerobia se lleva a cabo cuando las condiciones ambientales favorecen las distintas interacciones bióticas. De acuerdo a Droste [13], el control de la temperatura, el pH, la agitación, así como los requerimientos nutricionales, el tiempo de retención hidráulico y la carga orgánica alimentada, permite el adecuado funcionamiento del sistema. A continuación se detalla cada uno de estos parámetros.

2.2.2.1 Temperatura

La temperatura es uno de los parámetros que mayor influencia ejerce en la digestión anaerobia pues es la variable que controla la actividad de los microorganismos. De manera general, un aumento en la temperatura conlleva un incremento en las reacciones bioquímicas y enzimáticas de las células, acelerando su crecimiento. En el caso de un biodigestor, el incremento en la población bacteriana se traduce en una mayor velocidad de degradación de la materia orgánica y, por ende, mayor producción de biogás [14].

Existen dos rangos óptimos para la formación de metano: 1) mesofílico, de 25 a 40°C y 2) termofílico, de 50 a 60°C [15]. A pesar de que al trabajar en la zona termofílica se acelera el proceso de digestión y se disminuye el tiempo de residencia del afluente, los costos energéticos son mayores, por lo que se prefiere operar en el rango mesofílico [16].

Aunque la generación de metano es biológicamente posible a temperaturas tan altas como 100°C, para cada especie existe una determinada temperatura a la cual se produce la desnaturalización de proteínas y otros componentes celulares, lo cual inhibe las reacciones y provocan la muerte bacteriana [14]. Es importante evitar cambios bruscos y prolongados en la temperatura pues la velocidad de crecimiento de las bacterias metanogénicas es mucho menor a la de los otros microorganismos de un biodigestor. El tiempo de reposición de esta comunidad es por ende más largo, con lo que el sistema puede sufrir descensos en el pH y reducción en la generación de biogás.

2.2.2.2 pH

Las bacterias anaerobias, especialmente las metanogénicas son extremadamente sensibles a pH extremos. Por lo tanto, mantener el valor de pH estable en el digestor debe ser una prioridad para asegurar la adecuada digestión [14]. Autores como Metcalf & Eddy [16] y

Droste [13] reportan que el rango de pH requerido para procesos anaerobios debe ser cercano a la neutralidad, entre 6.5 y 7.5.

Cuando un digestor opera de manera óptima, el pH se mantiene constante debido al uso de soluciones amortiguadoras y al consumo de los ácidos grasos volátiles (AGV) por las bacterias metanogénicas. Los procesos anaerobios pueden operar en un amplio rango de concentración de ácidos grasos volátiles (AGV), desde 100 hasta 5000 mg/L, si hay un adecuado control en el pH [13]. Sin embargo, el consumo de los ácidos depende del equilibrio entre el proceso de acidogénesis y el de metanogénesis, el cual puede cambiar drásticamente debido a alteraciones en las condiciones ambientales, provocando la caída en el valor del pH [14]. Altas concentraciones de ácidos pueden inhibir a las bacterias productoras del metano, deteniendo la generación de biogás. El equilibrio puede ser restablecido: 1) al incrementar la capacidad amortiguadora del sistema agregando algún álcali; 2) al detener o disminuir la alimentación del sustrato hasta que los metanógenos tengan el tiempo suficiente para consumir el exceso de ácidos volátiles, o 3) al utilizar de manera simultánea las dos rutas.

2.2.2.3 Nutrientes

La lenta velocidad de crecimiento de las bacterias metanogénicas se traduce en menores requerimientos nutricionales comparados con los microorganismos aerobios [16]. Sin embargo, todas las comunidades bacterianas necesitan de macro-micronutrientes para su desarrollo.

La composición de los microorganismos se asume usualmente como $C_5H_7NO_2$, siendo el carbono y el nitrógeno la base estructural de las células, las cuales permiten la síntesis de enzimas y otros cofactores para llevar a cabo reacciones bioquímicas y metabólicas. En esta fórmula no se contempla el fósforo pero se ha demostrado que su contenido debe ser de alrededor de un quinto del contenido de nitrógeno [13]. La cantidad de carbono se expresa en base a la demanda química de oxígeno; la relación másica DQO:N:P para un proceso de lodos activados es comúnmente 100:5:1 [5].

Elementos trazas tales como sodio, potasio, calcio, magnesio, hierro, zinc, cobalto, entre otros, son necesarios para una digestión anaerobia exitosa. Los residuos animales y

vegetales, sustratos utilizados en el proceso, contienen normalmente estos nutrientes en cantidades adecuadas [14].

2.2.2.4 Agitación

Aunque la digestión anaerobia conlleva un cierto grado de mezclado por el continuo burbujeo de metano a la superficie, esta mezcla natural puede ser insuficiente para la adecuada transferencia de masa en el reactor. El mezclado es un factor importante para el control del pH y el mantenimiento de ambientes favorables para el desarrollo bacteriano. Además permite la homogenización de la mezcla y la distribución uniforme de los agentes amortiguadores y del sustrato disponible [13]. Sistemas de agitación mecánica, hidráulicos o recirculación pueden ser utilizados para incrementar el contacto entre microorganismos y materia orgánica, mejorando de esta manera la eficiencia del proceso [14].

2.2.2.5 Carga orgánica diaria

La carga orgánica es la cantidad de materia orgánica, expresada como cantidad de demanda química de oxígeno (DQO), alimentada diariamente con respecto al volumen del reactor, y sus unidades son $\left[\frac{\text{kgDQO}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}}\right]$. La carga máxima que puede soportar un reactor se encuentra determinada por el diseño del mismo y la actividad de los microorganismos implicados en la digestión. La velocidad de crecimiento de las bacterias metanogénicas puede llegar a ser de 10 a 60 veces menor que la velocidad de crecimiento de las otras comunidades bacterianas, por lo que la estabilidad del proceso depende de la presencia de este grupo en particular. Si la carga orgánica diaria de la alimentación es superior a la carga óptima, las bacterias acidogénicas producirán un exceso de ácidos volátiles que los metanógenos no serán capaces de degradar, al igual que sucede cuando los tiempos de residencia son demasiado cortos. La acumulación de los ácidos provoca cambios en el medio al disminuir el pH, inhibiendo de esta manera la producción de metano [17].

2.2.2.6 Tiempo de residencia hidráulico y tiempo de retención de sólidos

Un factor de gran influencia en el proceso de digestión anaerobia es el tiempo de residencia hidráulico, definido como el tiempo requerido para tratar un volumen de alimentación igual al volumen del reactor medido en determinadas condiciones. El tiempo de residencia hidráulico está definido de acuerdo a la Ecuación 2.22.

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

Ecuación 2.22

donde:

τ :	Tiempo de residencia hidráulico	[d]
V_R :	Volumen del reactor	[m ³]
\dot{V}_{feed} :	Caudal de alimentación	[$\frac{m^3}{d}$]

El tiempo de retención de sólidos es el tiempo que los sólidos permanecen en el reactor respecto a la cantidad de sólidos que son retirados diariamente [18]. Es decir, indica el tiempo promedio que permanecen los sólidos en el reactor. En el caso de reactores de mezcla continua sin recirculación y en procesos de crecimiento suspendido, el tiempo de residencia hidráulico (TRH) es igual al tiempo de retención de sólidos (TRS) [12]. Sin embargo, un mínimo TRS es necesario para que los microorganismos se reproduzcan antes de ser extraídos del reactor [13]. Por lo tanto, en este tipo de reactores es necesario determinar el tiempo de residencia hidráulico óptimo para evitar problemas de inestabilidad en el proceso. TRHs demasiado cortos disminuyen la tasa de degradación de la materia orgánica debido a la limitada velocidad de crecimiento de los metanógenos, quienes no pueden procesar por completo los ácidos orgánicos volátiles producidos por las bacterias acidogénicas.

3 Métodos Experimentales

El estudio cinético de la degradación anaerobia de desechos agroindustriales se lleva a cabo en diferentes etapas. A continuación se presenta la caracterización de la materia prima, los reactores utilizados en el desarrollo de esta investigación, así como el diseño de los distintos experimentos para la obtención de la mezcla óptima, de la cinética de reacción y de la energía de activación del proceso de biodigestión anaerobia.

3.1 Definición de la materia prima

La materia prima utilizada en el desarrollo de esta tesis proviene de los desechos orgánicos generados en un proceso agroindustrial ecuatoriano. En esta empresa se procesan productos agrícolas para consumo interno así como para exportación. Este proceso genera una gran cantidad de desechos, los cuales poseen un alto contenido de materia orgánica que aporta el sustrato necesario para el proceso de digestión anaerobia. Los desechos orgánicos vegetales se mezclan con estiércol vacuno e inóculo proveniente del reactor piloto del LaDEA para asegurar la población bacteriana que lleva a cabo la degradación. Además se añade agua para homogenizar la muestra y mantener la concentración de sólidos en los niveles óptimos que favorecen la operación del reactor.

3.2 Investigación de la mezcla óptima en reactores discontinuos

Los reactores discontinuos o batch a escala laboratorio se utilizan para obtener la mezcla óptima de las diferentes materias primas: estiércol y desechos orgánicos vegetales y su dilución con agua.

3.2.1 Diseño y construcción de los reactores discontinuos

Los experimentos para determinar la mezcla óptima del material animal y vegetal, así como la relación material orgánico-agua que mayor volumen de biogás genera, se efectuaron en régimen discontinuo. El digestor utilizado durante estos ensayos es un Kitasato de 1000 cm³ de capacidad, dispuesto sobre una plancha de calentamiento (Thermolyne Nuova S18425), que permite mantener la temperatura de operación constante. La manta cuenta además con un sistema de agitación magnético que induce la homogenización de la mezcla a digerir.

El reactor se encuentra cerrado en la parte superior con un tapón de goma con un orificio central en el que se introduce un termómetro para el monitoreo de la temperatura. Una manguera plástica conecta la tubuladura lateral del digestor con la de un Kitasato de igual capacidad, el cual funciona como dispositivo de almacenamiento del biogás. Este Kitasato está conectado a su vez a una probeta graduada de 1000 cm³. El sistema de recolección del biogás contiene una solución ácida, (H₂SO₄ 0.05 M), que evita la absorción de dióxido de carbono (CO₂). El biogás generado durante el proceso se mide por desplazamiento de la solución desde el Kitasato a la probeta. Para la extracción del biogás se conecta una manguera con una aguja hipodérmica y una válvula de estrangulamiento a la manguera que une los dos Kitasatos. El gas se evacúa utilizando un pistón neumático.

Puesto que el proceso tiene que desarrollarse en un medio completamente anaerobio, todos los posibles puntos de fuga son sellados con silicona caliente y recubiertos con parafina.

En la Figura 3.1 se presenta una foto de un reactor discontinuo con la descripción de sus principales componentes.



Figura 3.1: Descripción de los diferentes componentes en un reactor discontinuo

3.2.2 Operación

Para la determinación de la mezcla óptima, se efectuaron distintos experimentos utilizando los reactores discontinuos. Se preparó 800 cm^3 de la mezcla a digerir, la cual contenía agua, inóculo y el material orgánico animal y vegetal. La variación en la proporción entre estos dos últimos y posteriormente la variación de la relación material orgánico-agua permitió establecer cuál mezcla es la más adecuada tomando en cuenta el volumen de biogás generado durante un cierto intervalo de tiempo (21 días) con una mínima cantidad de estiércol. Los 100 cm^3 de inóculo se mantuvieron constantes en todos los ensayos, así como la agitación y la temperatura de operación elegida de $35\pm 2^\circ\text{C}$.

3.3 Optimización del proceso de biodegradación anaerobia e investigación de la cinética en reactores semi-continuos

3.3.1 Descripción del biorreactor

Para la determinación de la cinética de degradación se efectuaron varios experimentos en un reactor de mezcla continua con control automático (Cole Parmer Fermentation Systems KH-29207-00 110VAC) de 3000 cm³ de capacidad. El reactor cuenta con sistemas de alimentación y muestreo, de agitación continua y de almacenamiento y medición de biogás, así como con controladores de temperatura y pH.

El sistema de alimentación y muestreo consiste en un tubo que ingresa al interior de la mezcla reactiva, una válvula de regulación de flujo y un pistón neumático. El sistema de agitación consta de un agitador de aspas, un motor eléctrico con su respectivo controlador de revoluciones. Para el almacenamiento y medición de biogás se utiliza un sistema de desplazamiento de una solución ácida, análogo al de los reactores discontinuos.

El reactor permite además controlar distintos parámetros de operación como pH, temperatura y espumas. El control del pH se lleva a cabo utilizando un potenciómetro OAKLON pH/ORP Controller 800 Series, previamente calibrado, el cual activa o desactiva una bomba peristáltica de tipo Masterflex modelo 772200-50, que regula el paso de una solución amortiguadora de bicarbonato de sodio (NaHCO₃) 1M, escogida por su bajo costo y fácil adquisición frente a otras bases como el hidróxido de sodio. Para la regulación de la temperatura, el digestor se coloca en un baño de agua, que se calienta a través de una estufa eléctrica activada por un controlador de temperatura tipo ON/OFF.

En la Figura 3.2 se presenta una foto del reactor semi-continuo con la descripción de sus principales componentes.



Figura 3.2: Descripción de los diferentes componentes del reactor semi-continuo

3.3.2 Puesta en marcha y operación

El reactor automático se llena con la mezcla a digerir hasta 2400 cm^3 de su capacidad. Ésta contiene 650 cm^3 de inóculo, proveniente del reactor piloto de LaDEA. La proporción de los demás componentes en el volumen restante es determinada de acuerdo a los resultados de los experimentos en régimen discontinuo. El porcentaje de agua es del 55%, y la mezcla de desechos orgánicos y estiércol del 45%. De esta mezcla el 90% es material orgánico vegetal y el 10% restante es estiércol.

La mezcla reactiva con la cual se inicia la operación del reactor se deja reposar un par de días para crear las condiciones apropiadas que permitan el desarrollo de las bacterias anaerobias. Luego del periodo de estabilización de 8 días, el reactor es alimentado con una carga inicial de 0.5 — , la cual se va incrementando paulatinamente hasta alcanzar la carga orgánica máxima del reactor. Durante el transcurso de los experimentos se realizan análisis diarios de demanda química de oxígeno (DQO), sólidos totales (TS), sólidos totales

orgánicos (oTS), sólidos suspendidos (TSS), sólidos suspendidos volátiles (VSS) y análisis frecuentes de ácidos volátiles y alcalinidad. Estos parámetros son indicadores del estado del reactor y de la evolución del proceso de degradación. La temperatura y el pH cercano a la neutralidad se mantienen constantes en cada serie de experimentos gracias a los sistemas de control mencionados anteriormente.

3.4 Diseño de los experimentos

3.4.1 Determinación de la mezcla óptima

El diseño de los experimentos se realiza de manera secuencial. La primera fase consiste en encontrar la mezcla óptima para maximizar la producción de biogás. Para ello se utilizan los reactores discontinuos y se varía la mezcla de desechos orgánicos vegetales y estiércol para obtener la mezcla que mayor cantidad de biogás genera tras 21 días de digestión, de acuerdo al método GB₂₁ siguiendo la norma DIN 38414 [19]. Posteriormente, se establece la relación mezcla-agua que maximiza la producción de biogás. En ambas etapas la temperatura se mantiene constante y se induce la homogeneidad en la mezcla por medio del sistema de agitación magnética.

En la Tabla 3.1 se detallan los experimentos que se realizan en régimen discontinuo para la determinación de la mezcla óptima de desechos orgánicos vegetales y estiércol. La nomenclatura lleva las siglas RD y RDVE para expresar reactor discontinuo y relación desecho vegetal-estiércol, respectivamente.

Tabla 3.1: Experimentos en régimen discontinuo para la determinación de mezcla óptima

Experimento	Porcentaje [%]		Cantidades agregadas [g]			Agua
	Desecho Vegetal	Estiércol	Desecho Vegetal	Estiércol	Inóculo	
RD-RDVE 1	0	100	0	300	100	400
RD-RDVE 2	50	50	150	150	100	400
RD-RDVE 3	70	30	210	90	100	400
RD-RDVE 4	90	10	270	30	100	400
RD-RDVE 5	100	0	300	0	100	400

En la Tabla 3.2 se enumeran los ensayos para la obtención de la mejor relación mezcla-agua una vez determinada la relación óptima entre desecho vegetal y animal. Las siglas RD y RMA representan reactor discontinuo y relación mezcla-agua, respectivamente.

Tabla 3.2: Experimentos en régimen discontinuo para la determinación de la mejor relación mezcla-agua

Experimento	Porcentaje [%]		Cantidades agregadas [g]			
	Mezcla	Agua	Desecho Vegetal	Estiércol	Inóculo	Agua
RD-RMA 1	20	80	126	14	100	560
RD-RMA 2	30	70	189	21	100	490
RD-RMA 3	35	65	220.5	24.5	100	455
RD-RMA 4	40	60	252	28	100	420
RD-RMA 5	45	55	283.5	31.5	100	385
RD-RMA 6	50	50	315	35	100	350

3.4.2 Optimización del proceso de biodigestión anaerobia y determinación de la ecuación cinética de la degradación de materia orgánica

La segunda fase tiene como objetivo la búsqueda de la ecuación cinética. Estos experimentos se realizan en el reactor de régimen semi-continuo. En un inicio se determina la relación entre la velocidad de reacción, expresada como la producción específica de biogás $\left[\frac{\text{m}^3_{\text{biogás}}}{\text{m}^3_{\text{R}} \cdot \text{d}} \right]$ o transformada en cantidad de DQO degradada por volumen de reactor y día $\left[\frac{\text{kgDQO degradado}}{\text{m}^3_{\text{R}} \cdot \text{d}} \right]$, y la variación de la concentración. Durante estos experimentos se disminuye el tiempo de residencia hidráulico sistemáticamente, mientras se aumenta la carga orgánica diaria alimentada, por lo que los ensayos se desarrollan en régimen semi-continuo. En la última instancia se establece la constante cinética a diferentes temperaturas, y con ello la energía de activación.

En la Tabla 3.3 se especifican los experimentos para la determinación de la cinética de reacción en el reactor semi-continuo a 35°C. Las siglas RSC corresponden a reactor semi-continuo; los τ y CO representan distintos tiempos de residencia hidráulicos y variaciones de carga orgánica diaria, respectivamente.

Tabla 3.3: Experimentos en régimen semi-continuo para la determinación de la cinética de reacción

Experimento	TRH [d]	T [°C]	Carga Orgánica [kg _{DQO} /m ³ · d]	Desecho Vegetal [g/d]	Estiércol [g/d]	Agua [g/d]
RSC-τ1-CO1	30	35	0.5	12.6	1.4	66
RSC-τ1-CO2	30	35	1.0	25.2	2.8	52
RSC-τ1-CO3	30	35	1.5	37.8	4.2	38
RSC-τ2-CO1	25	35	1.5	37.8	4.2	54
RSC-τ2-CO2	25	35	2.0	50.4	5.6	40
RSC-τ2-CO3	25	35	2.5	63	7	26
RSC-τ3-CO1	20	35	2.5	63	7	50
RSC-τ3-CO2	20	35	3.0	75.6	8.4	36
RSC-τ3-CO3	20	35	3.5	88.2	9.8	22
RSC-τ4-CO1	15	35	3.5	88.2	9.8	62
RSC-τ4-CO2	15	35	4.0	100.8	11.2	48
RSC-τ4-CO3	15	35	4.5	113.4	12.6	34
RSC-τ5-CO1	10	35	4.5	113.4	12.6	114
RSC-τ5-CO2	10	35	5.0	126	14	100
RSC-τ5-CO3	10	35	5.5	138.6	15.4	86
RSC-τ6-CO1	7.5	35	5.5	138.6	15.4	166
RSC-τ6-CO2	7.5	35	6	151.2	16.8	152
RSC-τ6-CO3	7.5	35	6.5	163.8	18.2	138
RSC-τ7-CO1	5	35	6.5	163.8	18.2	298
RSC-τ7-CO2	5	35	7	176.4	19.6	284
RSC-τ7-CO3	5	35	7.5	189	21	270

En la Tabla 3.4 se señalan los experimentos para la determinación de la energía de activación en el reactor semi-continuo llevados a cabo a 30°C y 40°C. Las siglas RSC corresponden a reactor semi-continuo; los τ y CO representan distintos tiempos de residencia hidráulicos y variaciones de carga orgánica diarias, respectivamente; y T1 y T2 son las temperaturas de 30 y 40°C, respectivamente.

Tabla 3.4: Experimentos en régimen semi-continuo para la determinación de la energía de activación

Experimento	TRH [d]	T [°C]	Carga Orgánica [kg _{DQO} /m ³ · d]	Desecho Vegetal [g/d]	Estiércol [g/d]	Agua [g/d]
RSC-τ1-CO1-T1	20	30	1.0	25.2	2.8	92
RSC-τ1-CO2-T1	20	30	1.5	37.8	4.2	78
RSC-τ1-CO3-T1	20	30	2	50.4	5.6	64
RSC-τ2-CO1-T1	15	30	2.5	63	7	90
RSC-τ2-CO2-T1	15	30	3.0	75.6	8.4	76
RSC-τ2-CO3-T1	15	30	3.5	88.2	9.8	62
RSC-τ3-CO1-T1	10	30	4.0	100.8	11.2	128
RSC-τ3-CO2-T1	10	30	4.5	113.4	12.6	114
RSC-τ3-CO3-T1	10	30	5	126	14	100
RSC-τ1-CO1-T2	20	40	1.0	25.2	2.8	92
RSC-τ1-CO2-T2	20	40	1.5	37.8	4.2	78
RSC-τ1-CO3-T2	20	40	2	50.4	5.6	64
RSC-τ2-CO1-T2	15	40	2.5	63	7	90
RSC-τ2-CO2-T2	15	40	3.0	75.6	8.4	76
RSC-τ2-CO3-T2	15	40	3.5	88.2	9.8	62
RSC-τ3-CO1-T2	10	40	4.0	100.8	11.2	128
RSC-τ3-CO2-T2	10	40	4.5	113.4	12.6	114
RSC-τ3-CO3-T2	10	40	5	126	14	100

Los resultados obtenidos de esta serie de experimentos se presentan en el capítulo 4.

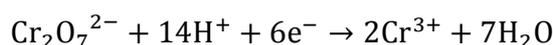
3.5 Análisis físico-químicos

El estado de las reacciones durante las fases de experimentación anteriormente detalladas se evalúa realizando distintos análisis físico-químicos tanto a la materia prima como a la mezcla reactiva. Estas pruebas permiten dar seguimiento al proceso de degradación anaerobia a través de la cuantificación de la DQO, TS, oTS, sólidos suspendidos TSS, VSS, la medición del pH y la determinación de la alcalinidad y acidez del sistema. A continuación se presentan los métodos de cada uno de los análisis realizados.

3.5.1 Demanda química de oxígeno

La demanda química de oxígeno es una medida indirecta de la concentración de la materia susceptible a ser oxidada. La DQO permite cuantificar la cantidad total de oxígeno requerida para la oxidación a dióxido de carbono y agua de la materia presente en una muestra, sea ésta biodegradable o no [20].

El análisis de DQO se lleva a cabo calentando durante dos horas un volumen determinado de una muestra, bajo condiciones de reflujo total, con un exceso conocido de un agente oxidante, en presencia de un medio ácido (H_2SO_4). El agente oxidante más utilizado es el dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). En el transcurso de la digestión, el $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oxida la materia orgánica y el cromo se reduce. La Ecuación 3.1 describe la reacción de reducción del ion dicromato a Cr^{3+} :



Ecuación 3.1

La medición de la DQO se efectúa por valoración del dicromato excedente o por determinación colorimétrica del ion cromo reducido. El método colorimétrico es mucho más rápido y suficientemente exacto para análisis de control diario. La DQO se expresa usualmente en mg de oxígeno consumido para la oxidación de las sustancias reductoras presentes en un litro de muestra $\left[\frac{\text{mg O}_2}{\text{L}}\right]$ [21].

Las muestras de los distintos reactores son digeridas en un equipo tipo HACH DRB 200 y la medición de la DQO se lleva a cabo utilizando un colorímetro HACH DR 890, a una longitud de onda de 610 nm [22]. Previo a cualquier análisis de DQO es necesario construir una curva de calibración; para ello se utilizan soluciones estándar de ácido acético de 250, 500, 750 y 1000 mg DQO/L. Una vez construida la curva de calibración se procede al análisis de las muestras, de acuerdo al procedimiento descrito en el Anexo 1.

3.5.2 Sólidos totales

Los sólidos totales o TS, por sus siglas en inglés, se refiere a toda la materia que queda como residuo después de la evaporación y el secado de una muestra de volumen y peso conocida a una determinada temperatura [21]. El análisis se lleva a cabo por el método gravimétrico. Para ello se pesa un crisol vacío, previamente secado a 103-105°C, se añade un volumen conocido de la muestra y se pesa nuevamente. Se coloca el crisol en una estufa a la temperatura referida hasta alcanzar un peso constante. El crisol se retira de la estufa y se lo deja enfriar en un desecador para luego proceder a pesarlo. Los TS se obtienen mediante la Ecuación 3.2.

$$TS = \frac{m_1 - m_0}{V_m} \quad \left[\frac{\text{mg sólidos totales}}{\text{L}} \right]$$

Ecuación 3.2

donde:

TS:	Sólidos totales	$\left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]$
m_0 :	Peso crisol	[mg]
m_1 :	Peso residuo seco + crisol	[mg]
V_m :	Volumen de la muestra original	[L]

3.5.3 Sólidos totales orgánicos o sólidos volátiles

Los sólidos totales orgánicos u oTS, por sus siglas en inglés, constituyen la materia orgánica (suspendida y disuelta) que se convierte en dióxido de carbono gaseoso y agua tras el proceso de combustión, al tiempo que se controla la temperatura para evitar la descomposición y volatilización de las sustancias inorgánicas [21].

El procedimiento estándar para la determinación de los oTS consiste en la incineración de los sólidos totales (TS) a 550°C. Una vez que el crisol con la muestra seca se ha pesado, se lo coloca en una mufla a la temperatura señalada hasta obtener una muestra de peso constante. El crisol es retirado de la mufla y enfriado a temperatura ambiente para luego ser pesado [21]. La determinación de los sólidos volátiles es sumamente útil pues es un

indicador de la cantidad de materia orgánica presente en una muestra; siendo una prueba compatible con la oxidación completa de la materia orgánica (DQO). El cálculo de los oTS se realiza utilizando la Ecuación 3.3.

$$\text{oTS} = \frac{m_1 - m_2}{V_m} \quad \left[\frac{\text{mg sólidos orgánicos totales}}{\text{L}} \right]$$

Ecuación 3.3

donde:

oTS:	Sólidos totales orgánicos	$\left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]$
m_1 :	Peso residuo seco + crisol	[mg]
m_2 :	Peso residuo calcinado + crisol	[mg]
V_m :	Volumen de la muestra original	[L]

3.5.4 Sólidos suspendidos totales

Los sólidos suspendidos totales o TSS representan la fracción de los sólidos totales retenidos en un filtro de determinada porosidad o después de ser sometidos a centrifugación, tras ser secados a una temperatura de 105°C. El volumen conocido de una muestra se filtra o se centrifuga y el residuo en el papel o en el tubo se seca en una estufa hasta alcanzar un peso constante [21]. Los TSS se calculan a través de la Ecuación 3.4.

$$\text{TSS} = \frac{m_4 - m_3}{V_m} \quad \left[\frac{\text{mg sólidos suspendidos totales}}{\text{L}} \right]$$

Ecuación 3.4

donde:

TSS:	Sólidos suspendidos totales	$\left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]$
m_3 :	Peso filtro	[mg]
m_4 :	Peso residuo seco + filtro	[mg]
V_m :	Volumen de la muestra original	[L]

3.5.5 Sólidos suspendidos volátiles

Los sólidos suspendidos volátiles o VSS es la fracción de los sólidos suspendidos totales (TSS) que puede ser volatilizada al someterla a oxidación a 550°C. Una vez que el filtro con la muestra seca se ha pesado, se lo coloca en una mufla a la temperatura señalada hasta obtener una muestra de peso constante [21]. El valor de los VSS se obtiene con la Ecuación 3.5.

$$VSS = \frac{m_4 - m_5}{V_m} \quad \left[\frac{\text{mg sólidos suspendidos volátiles}}{\text{L}} \right]$$

Ecuación 3.5

donde:

VSS: Sólidos suspendidos totales $\left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]$

m_4 : Peso residuo seco + filtro [mg]

m_5 : Peso residuo calcinado + filtro [mg]

V_m : Volumen de la muestra original [L]

El procedimiento para realizar los análisis de TS, oTS, TSS y VSS se detallan en el Anexo 2.

3.5.6 pH

El pH es una forma de expresar la concentración de iones hidronio H_3O^+ presentes en una solución. El químico danés Sorensen propuso representar los valores de concentración molar de iones hidronio en términos de sus logaritmos negativos en base 10, a los cuales los designó con el término pH [20].

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+]$$

Ecuación 3.6

Con la utilización de este término se evita el manejo de cifras muy largas cuando las concentraciones de hidrógeno son muy pequeñas. La escala del pH oscila entre 0 y 14, en la

que el pH de 7 representa la neutralidad; la acidez y la alcalinidad aumentan con la disminución e incremento del pH, respectivamente.

Cuando se requieren mediciones aproximadas de pH, se utilizan indicadores ácidos-base. Los indicadores son sustancias que cambian su color en rangos específicos de pH. Para mediciones más precisas se usan potenciómetros. Estos instrumentos poseen dos electrodos, uno de referencia y otro de vidrio, sensible a los iones hidronio. En este caso, la diferencia de potencial entre los dos electrodos determina el valor de la actividad de los iones hidronio.

Durante los experimentos en régimen discontinuo, la medición del pH se efectúa con un potenciómetro marca OAKLON pH/mV/C Meter pH 100 Series. Para los ensayos en régimen semi-continuo, el control del pH se lleva a cabo utilizando un potenciómetro OAKLON pH/ORP Controller 800 Series.

3.5.7 Ácidos grasos volátiles

Los ácidos grasos volátiles producidos durante las etapas de hidrólisis y acidogénesis se miden por cromatografía gaseosa o por destilación. Al ser solubles en agua pueden ser separados de la solución por destilación a presión atmosférica. Este método es empírico y puede ser utilizado para controles de rutina, mas no para análisis precisos. La muestra se centrifuga y el sobrenadante (100 mL), o una dilución de éste, se coloca en un balón junto con igual volumen de agua destilada y algunos bulbos de ebullición. Se adiciona 5 mL de ácido sulfúrico concentrado y la mezcla se destila hasta recolectar 150 mL. El destilado se valora con una solución estándar de hidróxido de sodio 0.1 M utilizando un indicador, usualmente fenolftaleína, o un medidor de pH titulando hasta un pH igual a 8.3 aproximadamente [21]. El valor de los AGV se obtiene mediante la Ecuación 3.7.

$$AGV = \frac{V_B \times C_B \times 60000}{V_d} \quad \left[\frac{\text{mg equivalente CH}_3\text{COOH}}{\text{L}} \right]$$

Ecuación 3.7

donde:

AGV:	Ácidos grasos volátiles equivalente a ácido acético	$\left[\frac{\text{mg CH}_3\text{COOH}}{\text{L}} \right]$
V _{Ba} :	Volumen de la solución de NaOH utilizado para la titulación	[ml]
C _{Ba} :	Concentración de la solución de NaOH	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right]$
V _d :	Volumen del destilado	[ml]
60000	Factor de conversión	[–]

El procedimiento utilizado para la determinación de los ácidos grasos volátiles se detalla en el Anexo 3.

3.5.8 Alcalinidad

La alcalinidad mide la respuesta del sistema a cambios bruscos en la concentración de iones hidronio, es decir representa su capacidad amortiguadora. Se la mide por valoración con una solución de concentración conocida de ácido sulfúrico 0.05 M. El punto final de la titulación de 5.75 [23] se determina utilizando un potenciómetro y se expresa como equivalentes de carbonato de calcio, CaCO₃ [21]. La alcalinidad se calcula de acuerdo a la Ecuación 3.8.

$$ALC = \frac{V_{Ac} \times C_{Ac} \times 100000}{V_c} \quad \left[\frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L}} \right]$$

Ecuación 3.8

donde:

ALC:	Alcalinidad equivalente a carbonato de calcio	$\left[\frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L}}\right]$
V_{Ac} :	Volumen de la solución de H_2SO_4 utilizado para la titulación	[ml]
C_{Ac} :	Concentración de la solución de H_2SO_4	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right]$
V_c :	Volumen del centrifugado	[ml]
100000	Factor de conversión	[-]

Para el análisis de alcalinidad se sigue el procedimiento detallado en el Anexo 4.

4 Resultados y Discusión

4.1 Selección y caracterización de la materia prima

La mezcla con la que se arranca la operación de los distintos reactores está constituida por desechos orgánicos vegetales (tallos y hojas en su mayoría), estiércol, agua e inóculo. Los desechos vegetales al ser residuos sólidos y de un tamaño considerable no pueden ser utilizados de manera directa para la puesta en marcha de los reactores. Es por ello que se los somete a un proceso de trituración previo para reducir su volumen y obtener una mezcla homogénea que permita el análisis de las propiedades físico-químicas y la preparación de la mezcla reactiva así como de la alimentación. El estiércol no sufre ningún tratamiento pero es aconsejable garantizar su frescura pues éste aporta con parte de la población bacteriana metanogénica que permite el desarrollo del proceso, al igual que lo hace el inóculo. El inóculo proviene del reactor piloto de LaDEA. Para garantizar la colonia bacteriana la muestra de inóculo debe ser tomada y sellada inmediatamente para después ser transferida al digestor con el menor contacto posible con oxígeno. Dichos componentes se mezclan con agua para asegurar la homogenización de la mezcla, de acuerdo al procedimiento señalado en el capítulo 3.

A continuación se presenta las características de las diferentes materias primas utilizadas en el desarrollo de esta investigación.

Tabla 4.1: Características de la materia prima

Propiedad	Unidad	Desecho Orgánico Vegetal	Estiércol
TS	[%]	7.72	9.5 – 11.1
oTS	[%]	88.76	82
DQO	$\left[\frac{\text{kgDQO}}{\text{m}^3}\right]$	60.08	54.63
pH	[-]	5.0 - 7.0	6.9 – 7.5

4.2 Investigación de la mezcla óptima en reactores discontinuos

Los experimentos efectuados en los reactores discontinuos tienen como objetivo determinar la mezcla óptima para el proceso de biodigestión anaerobia. Los ensayos efectuados se basaron en la variación de dos parámetros. En la primera serie se varía la proporción entre el desecho vegetal y el desecho animal. En la segunda serie se varía el porcentaje de agua. Los demás parámetros como temperatura, pH y agitación se mantienen constantes a lo largo de los experimentos. Los reactores se operaron durante 21 días, durante los cuales se analizó el volumen normado de biogás producido. La mezcla óptima se seleccionó de acuerdo a la mezcla que produjo la mayor cantidad de biogás sin considerar su composición.

4.2.1 Variación del porcentaje de desecho orgánico vegetal y estiércol

Como se describe en la

Tabla 3.1 se efectuaron diversos experimentos en régimen discontinuo para determinar la proporción óptima entre los desechos orgánicos agrícolas vegetales y el material animal. La cantidad de inóculo así como el agua utilizada se mantienen constantes mientras se determina la influencia del desecho vegetal en la producción de biogás.

En la Figura 4.1 se observa la producción acumulada de biogás durante el periodo de digestión. Al utilizar solo el material animal, la producción de biogás es casi nula, puesto que no existe materia orgánica fácilmente digerible, ya que el estiércol es un producto final del metabolismo biológico. Al usar el material vegetal en un 100% hay una producción considerable, pues los desechos agroindustriales proporcionan una fuente importante de carga orgánica. Sin embargo, se puede observar un aumento significativo en la generación de biogás en los experimentos en los cuales se combinaron ambos sustratos. De estos ensayos se determina que la relación óptima entre el material animal y vegetal es de 1 a 9. El desecho vegetal aporta la carga orgánica necesaria para la digestión, mientras que el material animal suministra alcalinidad al sistema, indispensable para controlar el pH del proceso, uno de los parámetros de operación más influyentes. Durante los experimentos no existe regulación del pH, por lo que la contribución de ambos sustratos define la capacidad amortiguadora del sistema.

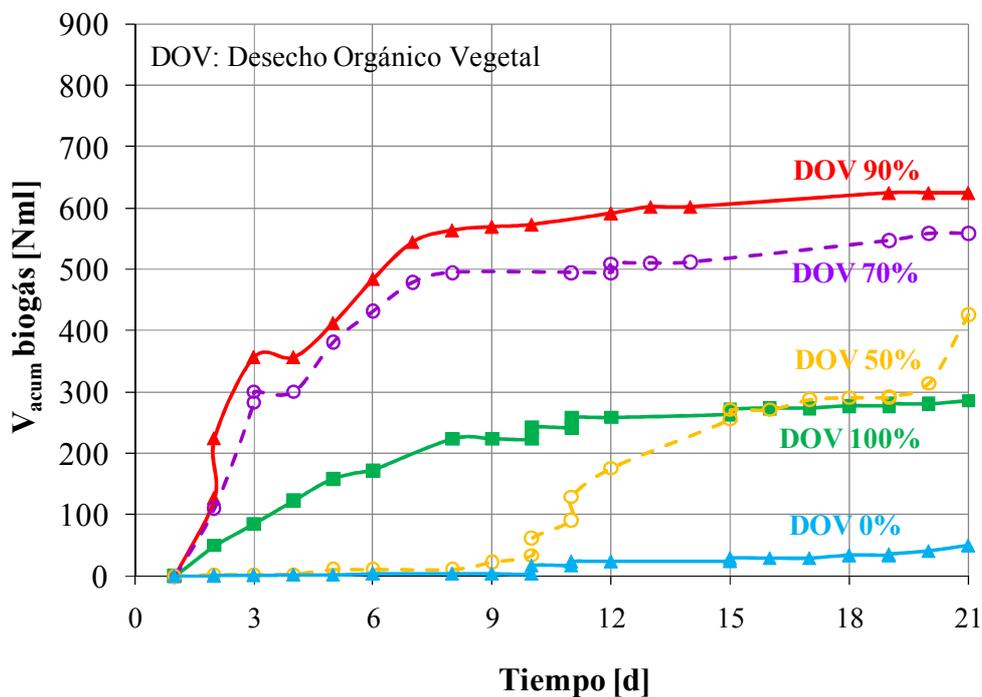


Figura 4.1: Producción de biogás acumulado para diferentes porcentajes de desecho vegetal y animal

La Figura 4.1 muestra una tendencia de gran producción de biogás al inicio de la digestión, aquello se observa en las pendientes pronunciadas de todos los experimentos. Al transcurrir los primeros días la generación de biogás decrece y con ello las pendientes. A partir del día 10 se alcanza un valor constante, sinónimo de que la producción de biogás ha cesado por completo.

Para estudiar de mejor manera el comportamiento de los reactores con el tiempo se divide su operación en tres intervalos: del día 1 al día 7, del día 8 al día 14 y del día 15 al día 21. En cada uno de ellos se mide la producción acumulada de biogás en dicho periodo, tal como se muestra en la Figura 4.2.

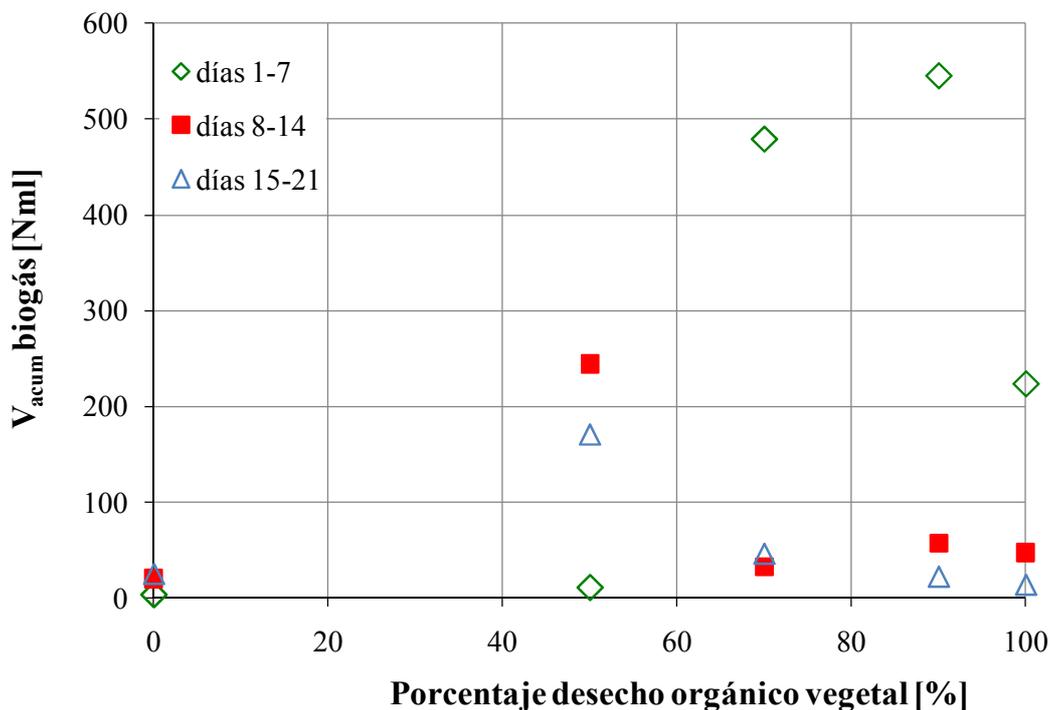


Figura 4.2: Producción de biogás en distintos intervalos de tiempo para diferentes porcentajes de desecho vegetal

En la Figura 4.2 se observa que los valores máximos en la producción de biogás se alcanzan durante el primer intervalo de la biodigestión, desde el día 1 hasta el día 7, para las mezclas que contienen 70, 90 y 100% de desecho vegetal. Para las mezclas de 50% y 0%, la producción de biogás en los primeros siete días se mantiene en niveles muy bajos ya que el aporte de los sustratos en el equilibrio del pH permite controlar la generación excesiva de CO_2 al regular el equilibrio bicarbonato- dióxido de carbono. En los intervalos posteriores hay caídas significativas en la generación de biogás. La producción cesa a partir del día 8, debido a la falta de control del pH de la mezcla reactiva lo que inhibe el metabolismo de los metanógenos con excepción del ensayo de 50% de material animal. En este experimento la producción de biogás más significativa se da entre los días 8 y 14, seguida por la producción en los días 15 y 21.

En la Tabla 4.2 se muestran las características de la mezcla óptima de alimentación entre los desechos orgánicos vegetales y estiércol con una relación 9 a 1, la misma que va a ser utilizada diluyendo en diferentes proporciones con agua para la realización de los experimentos posteriores tanto en régimen discontinuo como en régimen semi-continuo.

Tabla 4.2: Propiedades de la mezcla óptima de alimentación

Propiedad	Valor	Unidad
Desecho orgánico vegetal	90	[%]
Estiércol	10	[%]
TS	7.11	[%]
oTS	0.73	[%]
DQO	85.7	$\left[\frac{\text{kgDQO}}{\text{m}^3} \right]$

4.2.2 Variación del porcentaje entre material orgánico y agua

Una vez obtenida la composición de desecho vegetal y el estiércol vacuno que maximiza la producción de biogás, se efectuaron los experimentos descritos en la Tabla 3.2 para la determinación de la mejor relación mezcla-agua. La cantidad de inóculo se mantuvo constante así como la relación 1 a 9 entre el material animal y el vegetal establecida en los ensayos previos.

La Figura 4.3 muestra la producción acumulada de biogás para las diferentes relaciones entre material orgánico y agua. Al igual que en los ensayos anteriores, se sigue la misma tendencia de una gran generación de biogás en los primeros días de la digestión para luego ir disminuyendo paulatinamente. Las mezclas de 20 y 50% de material orgánico son las que producen menor cantidad de biogás debido a la poca materia orgánica en el primer caso y a una saturación de carga y dificultad en la homogenización en el segundo. Las mezclas restantes presentan un incremento en la generación de biogás con el aumento del material orgánico, alcanzándose el máximo para la mezcla de 45%.

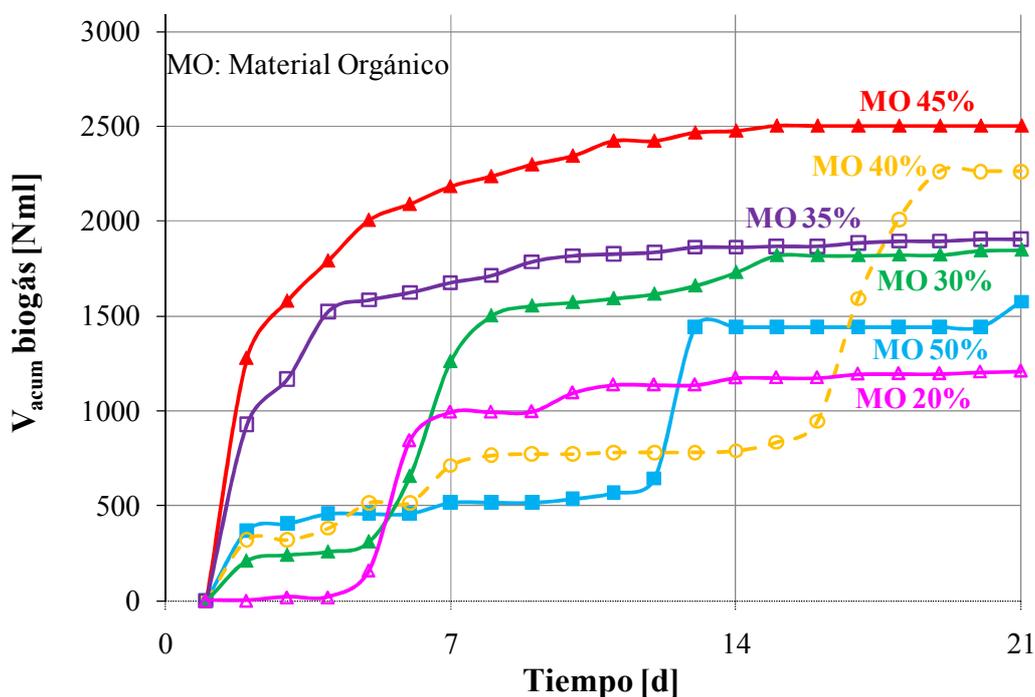


Figura 4.3: Producción acumulada de biogás para distintos porcentajes de material orgánico y agua

En la Figura 4.4 se observa la producción de biogás acumulada en cada uno de los intervalos de tiempo señalados anteriormente para diferentes porcentajes entre material orgánico y agua. La elevada generación de biogás en los primeros días de digestión es fácilmente diferenciable. El componente mayoritario en esta etapa es dióxido de carbono y ácidos orgánicos volátiles que en las fases posteriores, a partir del día 7, son utilizados como sustratos para la formación de metano. Sin embargo, debido a que las bacterias metanogénicas tienen una velocidad de crecimiento más lento que las acetogénicas, la acumulación de ácidos provoca disminuciones significativas en el pH, como se muestra en la Tabla 4.3, inhibiendo a los microorganismos encargados de la síntesis de metano. Las mezclas al 40 y 50% muestran una tendencia diferente alcanzándose el máximo en los últimos dos intervalos. Este comportamiento puede ser causado por la creación de microambientes dentro del reactor si las condiciones de agitación no fueron favorables,

Resultados y Discusión

provocando despuntes en distintos tiempos. Para determinar si los picos corresponden a generación de metano o de dióxido de carbono se requeriría el análisis cuantitativo del biogás.

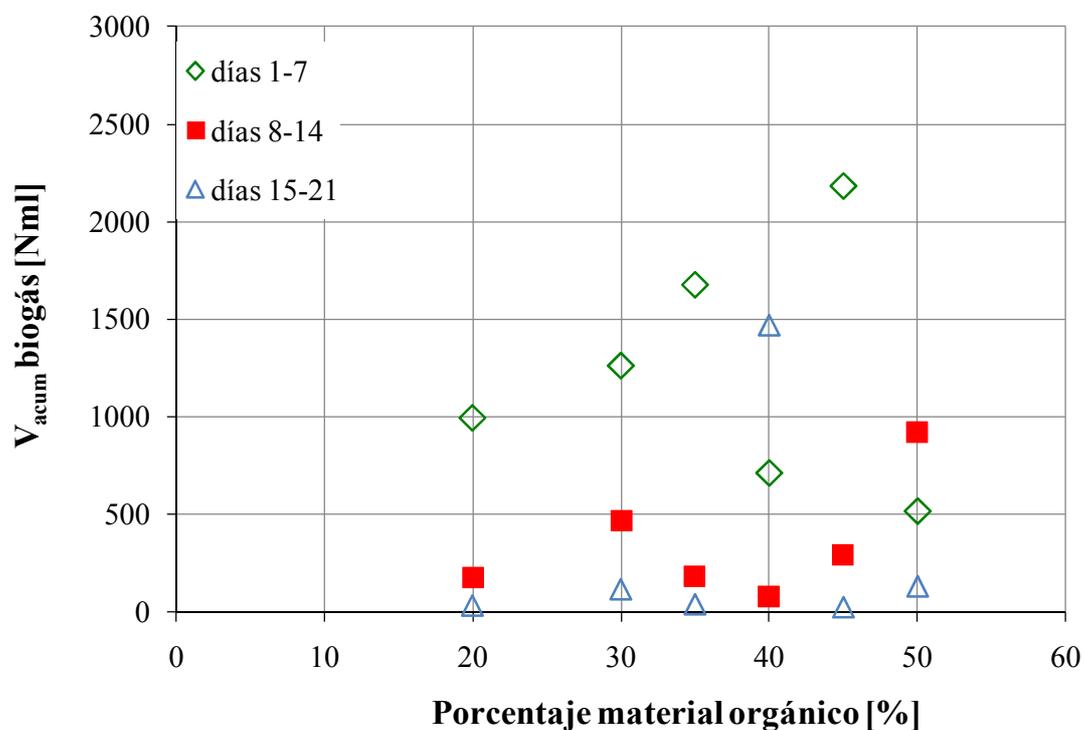


Figura 4.4: Producción de biogás en distintos intervalos de tiempo para diferentes porcentajes de material orgánico

Tabla 4.3: Características iniciales y finales de las mezclas reactivas

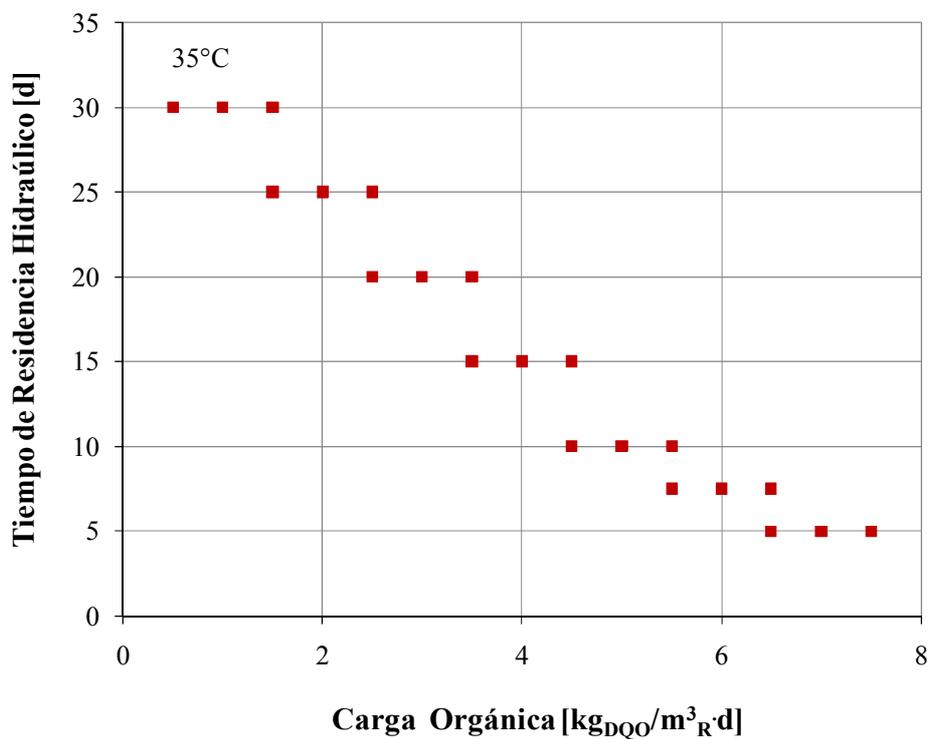
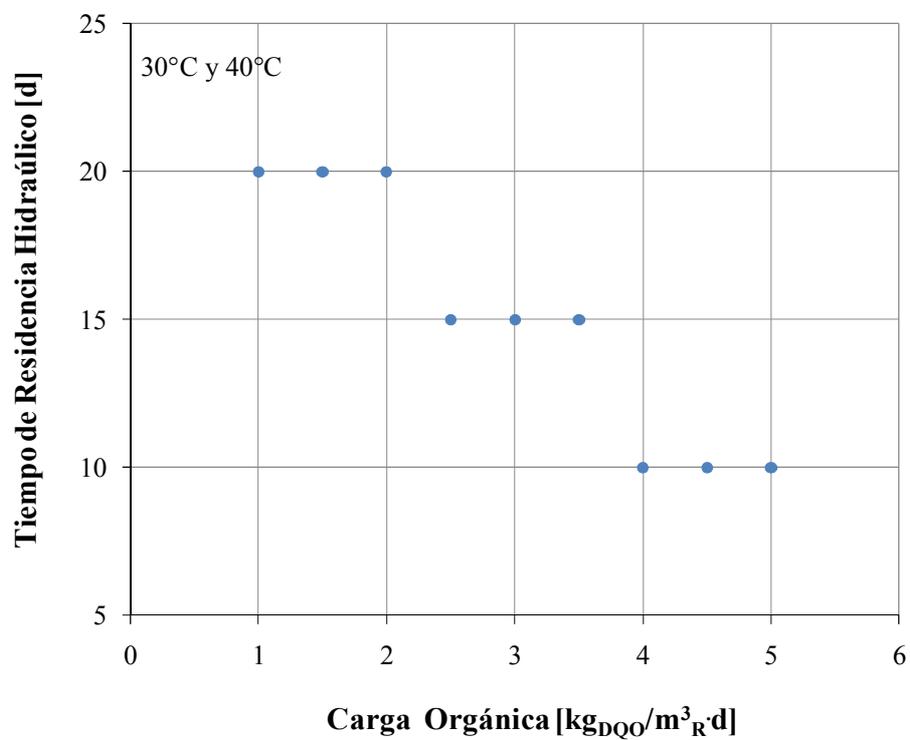
Propiedad	Unidad	20%	30%	35%	40%	45%	50%
pH inicial	[-]	6.40	6.55	6.50	6.60	6.24	6.44
pH final	[-]	4.82	4.76	4.71	4.55	4.63	4.83
DQO inicial	$\left[\frac{\text{kg}_{\text{DQO}}}{\text{m}^3}\right]$	8000	14150	15500	15300	18650	23350
DQO final	$\left[\frac{\text{kg}_{\text{DQO}}}{\text{m}^3}\right]$	6650	11150	10634	9575	10270	18000
Remoción DQO	[%]	16.88	21.20	31.39	37.41	39.57	22.91

Tras realizar los distintos experimentos en régimen discontinuo se determina que la mezcla óptima que maximiza la producción de biogás corresponde a aquella con un contenido de materia orgánica - agua del 45 y 55%, respectivamente. Además se establece que la relación óptima entre el desecho orgánico vegetal y animal debe ser de 9 a 1.

4.3 Optimización del proceso de biodigestión anaerobia e investigación de la cinética en reactor semi-continuo

Los experimentos efectuados en el reactor semi-continuo tienen como finalidad la búsqueda de la ecuación cinética. Los treinta y tres experimentos llevados a cabo se basaron en el incremento paulatino de la carga orgánica alimentada y la disminución del tiempo de residencia. Los demás parámetros pH, temperatura y agitación se mantuvieron constantes gracias a los sistemas de control detallados en el apartado 3.3.1. La duración de cada uno de los experimentos dependió de la estabilidad en la operación del reactor, medida de acuerdo a una producción diaria constante de biogás, la cual se alcanza en tres a cinco días.

Los primeros veintiún experimentos se desarrollaron a una temperatura constante de 35°C para determinar la relación entre la velocidad de reacción y la variación de la concentración, tal como se muestra en Figura 4.5. Posteriormente, se realizaron nueve ensayos a 30°C y los nueve restantes a 40°C para establecer las constantes cinéticas a distintas temperaturas y con ellas la energía de activación mediante la ecuación de Arrhenius, los cuales se muestran en la Figura 4.6.

Figura 4.5: Experimentos efectuados en régimen semi-continuo a 35°C Figura 4.6: Experimentos efectuados en régimen semi-continuo a 30°C y 40°C

4.3.1 Operación del reactor semi-continuo

Puesto que el proceso de biodigestión anaerobia es extremadamente sensible a las condiciones de operación como ya se explicó en apartados anteriores, se requiere de un estricto control, especialmente del pH y la temperatura, durante la realización de los experimentos.

En la Figura 4.7 se presenta las temperaturas promedio alcanzadas durante los distintos experimentos. Como se mencionó anteriormente, el estudio cinético se basó en la variación de la carga orgánica alimentada a distintas temperaturas, 30, 35 y 40°C. Se observa una mínima desviación en la temperatura para los ensayos efectuados, lo cual señala el correcto funcionamiento del sistema de control.

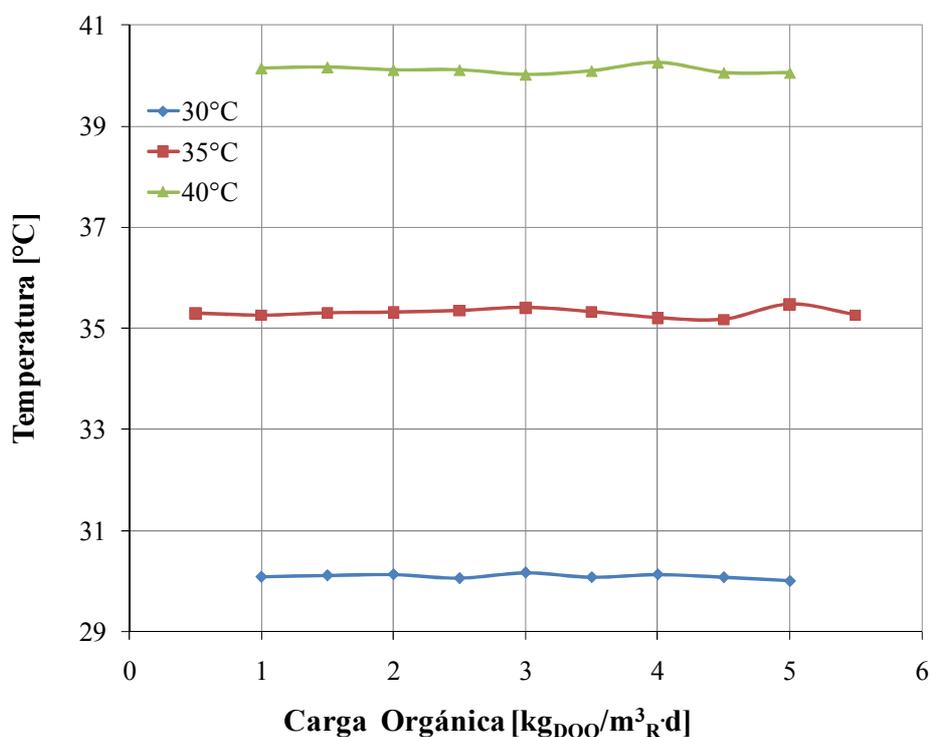


Figura 4.7: Variación de la temperatura con la carga orgánica

El cambio en los niveles de pH es consecuencia directa del tipo y la cantidad de alimentación utilizada y de la acumulación de los ácidos volátiles. Dado el carácter ácido de la mezcla, el aumento de la carga orgánica provoca la disminución en el pH. El

incremento en el consumo de la solución amortiguadora es necesario para mantener las condiciones de neutralidad que optimizan el proceso de biodigestión. En la Figura 4.8 se presenta el consumo diario promedio de la solución de NaHCO_3 y el nivel de pH dentro del reactor para los experimentos a diferentes cargas orgánicas. Los valores de pH se mantienen cercanos a 7 debido al sistema de control con el que cuenta el reactor.

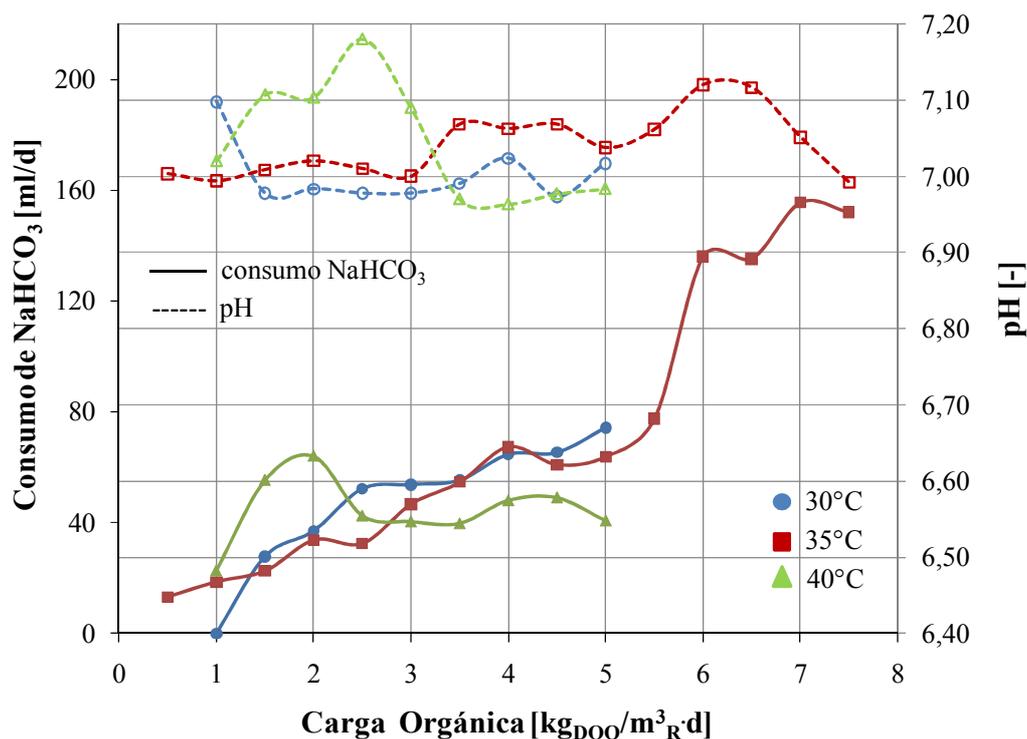


Figura 4.8: Consumo de NaHCO_3 y variación del pH dentro del reactor

El consumo creciente de la solución de NaHCO_3 con el aumento de la carga orgánica es claramente diferenciado para los experimentos a 30 y 35°C. En el caso de 40°C existe un consumo mayor a una carga menor pues al proceso le tomó algunos días estabilizarse al cambiar las condiciones de temperatura de 30 a 40°C. Una vez que los microorganismos se adaptaron a dicha temperatura, el proceso fue más eficiente en términos de degradación con lo que se evitó la acumulación de ácidos grasos volátiles, los cuales provocan disminuciones en el pH y con ello la necesidad de mayor cantidad de solución amortiguadora.

Cabe recalcar que la producción de ácidos grasos volátiles proviene de dos fuentes. La primera del mismo proceso de biodigestión en la etapa de acidogénesis. La segunda por el consumo de bicarbonato de sodio. Al utilizar NaHCO_3 como solución amortiguadora se altera el equilibrio bicarbonato-dióxido de carbono. El HCO_3^- se transforma en CO_2 , el cual influye en la cantidad de ácidos grasos volátiles presentes en la mezcla reactiva. Como se observa en la Figura 4.9, un incremento en la concentración de los ácidos grasos volátiles está relacionado con un mayor consumo de la solución amortiguadora de NaHCO_3 .

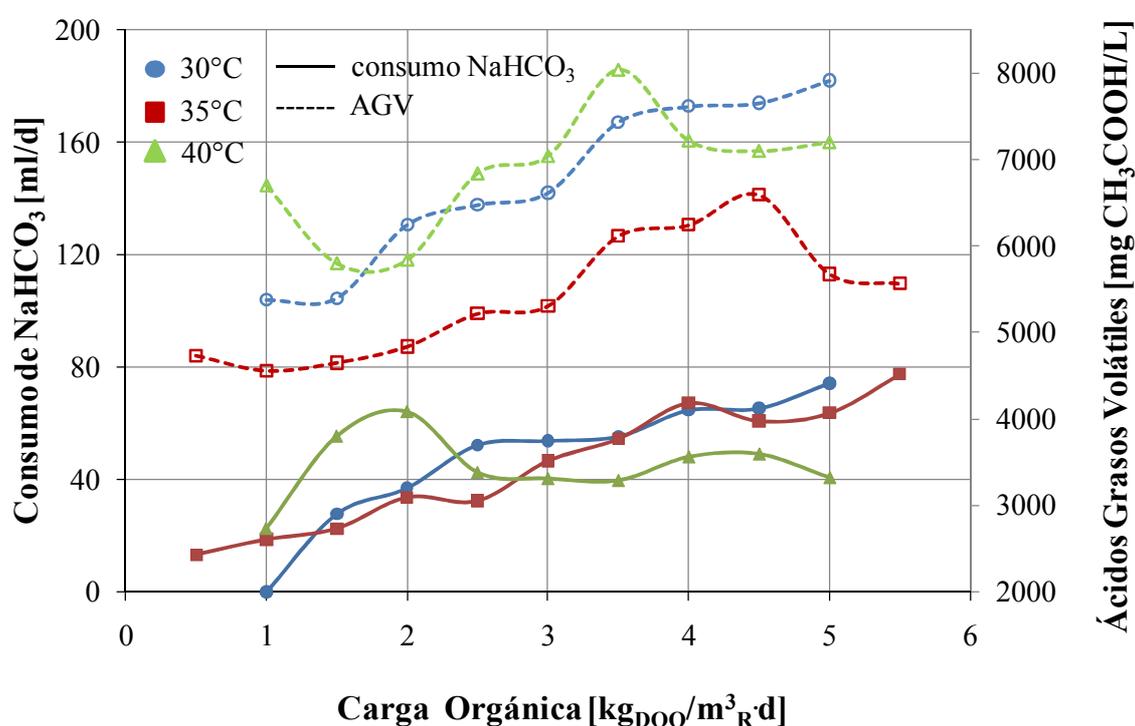


Figura 4.9: Concentración de ácidos grasos volátiles frente al consumo de la solución amortiguadora

En la Figura 4.10 se presentan los valores de alcalinidad para los experimentos a 35°C . Se observa una tendencia creciente con el aumento de la carga orgánica. En la Figura 4.11 se muestra la relación entre la alcalinidad y los ácidos grasos volátiles. Dichos valores se encuentran muy por encima del máximo recomendado de 0.4 [24]. Esto explica la inestabilidad del proceso y el bajo porcentaje de metano en el biogás como se aprecia más adelante.

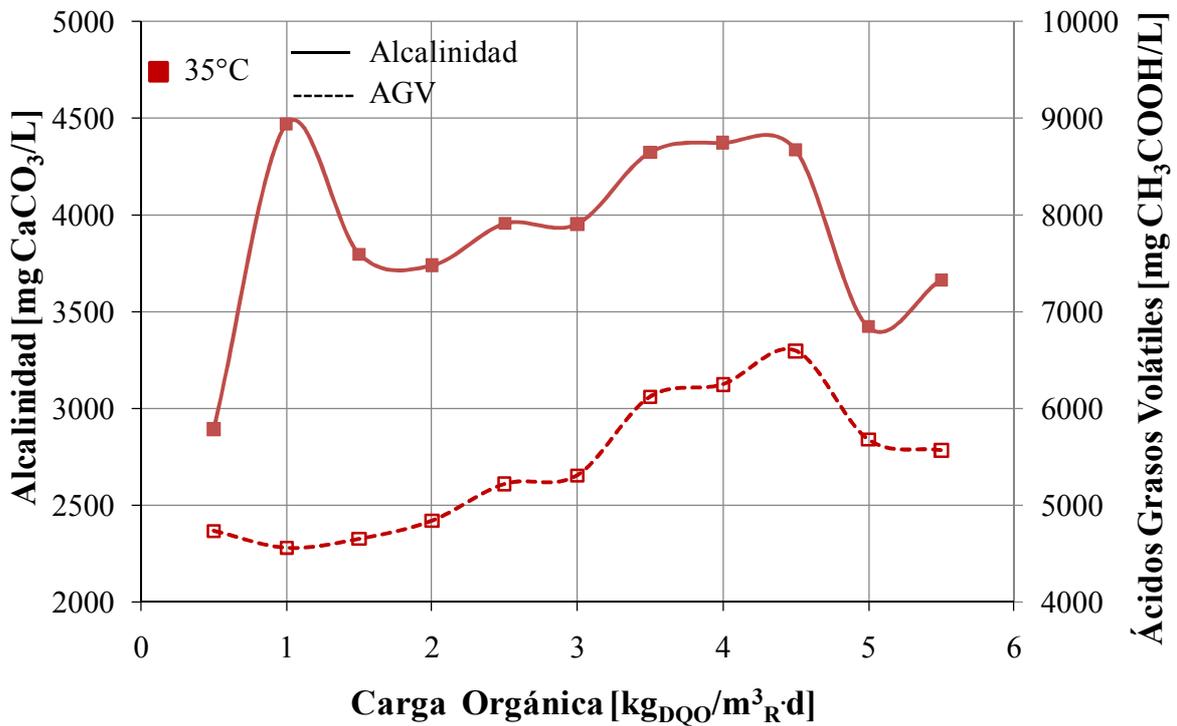


Figura 4.10: Alcalinidad frente concentración de ácidos grasos volátiles para 35°C

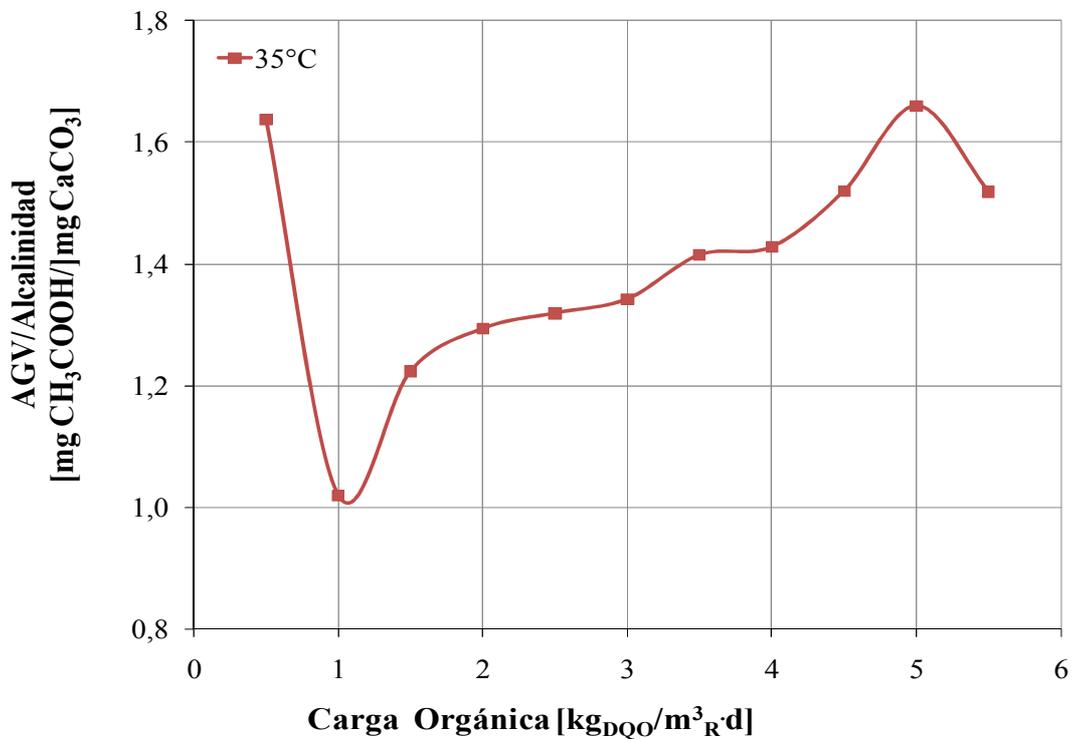


Figura 4.11: Relación ácidos grasos volátiles - alcalinidad

Resultados y Discusión

La concentración de DQO de las mezclas utilizadas para la alimentación del reactor y la concentración dentro de éste se presenta en la Figura 4.12. Se observa claramente que la cantidad de DQO alimentada diariamente al reactor fue incrementándose con el aumento de la carga orgánica. Sin embargo, la concentración dentro del reactor permanece estable lo que indica una degradación favorable. Para los experimentos a 30°C y 40°C las gráficas son similares.

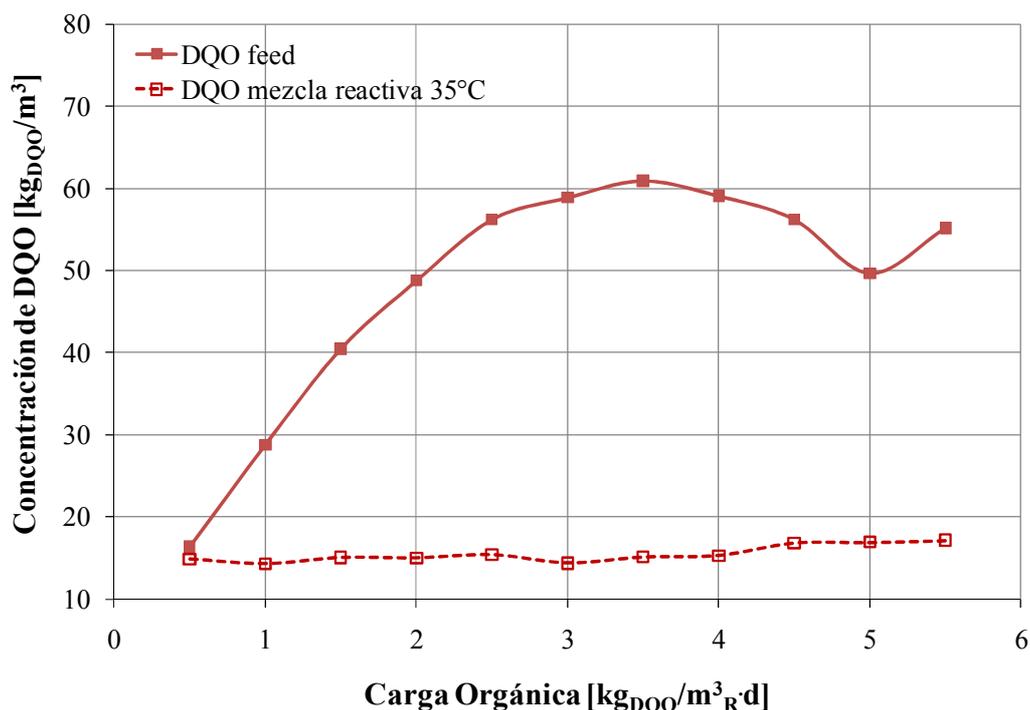


Figura 4.12: Concentración de DQO de la alimentación y concentración de la mezcla reactiva a 35°C

La generación de biogás a lo largo de los distintos experimentos fue tomada como un parámetro para determinar la estabilidad del proceso. Una misma carga orgánica se alimentó al reactor hasta alcanzar una producción constante de biogás. Para efectos de comparación, el biogás producido diariamente se expresa en volumen normado con la producción diaria mínima y máxima en las tolerancias, tal como se muestra en la Figura 4.13.

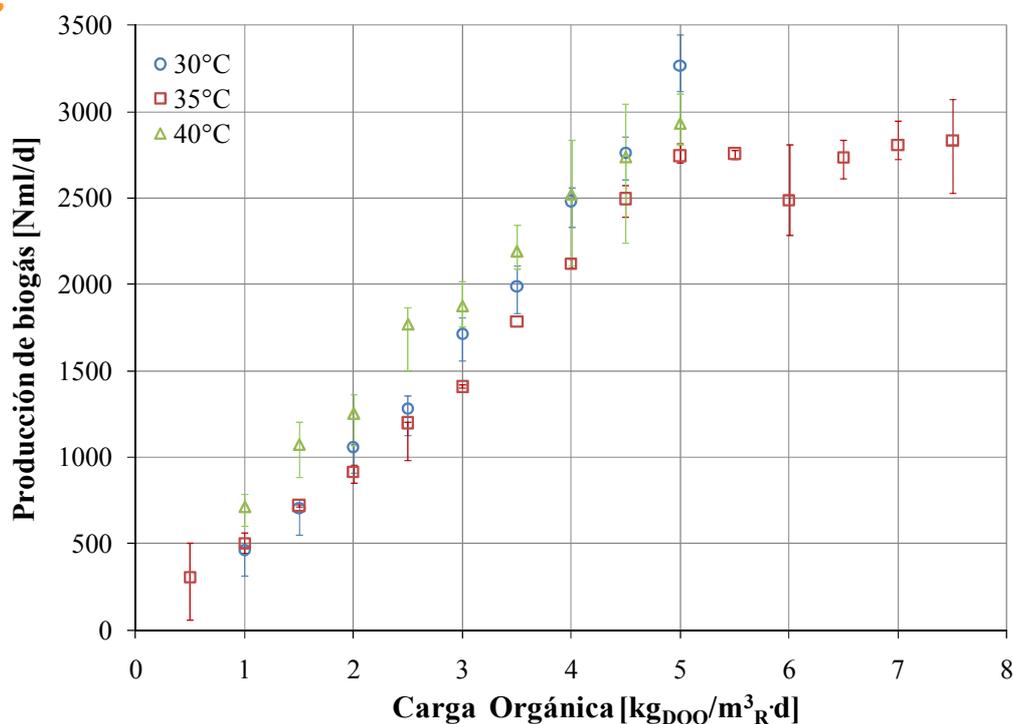


Figura 4.13: Producción de biogás a diferentes cargas orgánicas

Como se observa en Figura 4.13 la generación de biogás se incrementa paulatinamente con el aumento de la carga orgánica. Para los experimentos llevados a cabo a 35°C se estudió la carga máxima que producía la mayor cantidad de biogás. Se encontró que para cargas mayores a $5 \frac{\text{kg DQO}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}}$, la producción de biogás no crece significativamente, es decir, el proceso ha llegado al límite de degradación y producción de biogás. Esto puede ocasionar problemas en la operación del reactor debido a la acumulación de ácidos grasos volátiles y una disminución en el pH. Llama la atención que la producción de biogás es prácticamente independiente de la temperatura, ya que para las tres temperaturas no se observa una diferencia significativa.

Como se menciona en secciones previas, los componentes mayoritarios del biogás son metano y dióxido de carbono. El porcentaje de cada uno de ellos depende directamente de las condiciones de operación, por lo que el biogás producido durante el proceso de biodigestión anaerobia fue analizado cuantitativamente para determinar su calidad. Dichos

Resultados y Discusión

ensayos consistieron en la absorción del CO₂ utilizando una solución de NaOH al 4%. En la Figura 4.14 se presenta el porcentaje de metano en el biogás para los distintos experimentos.

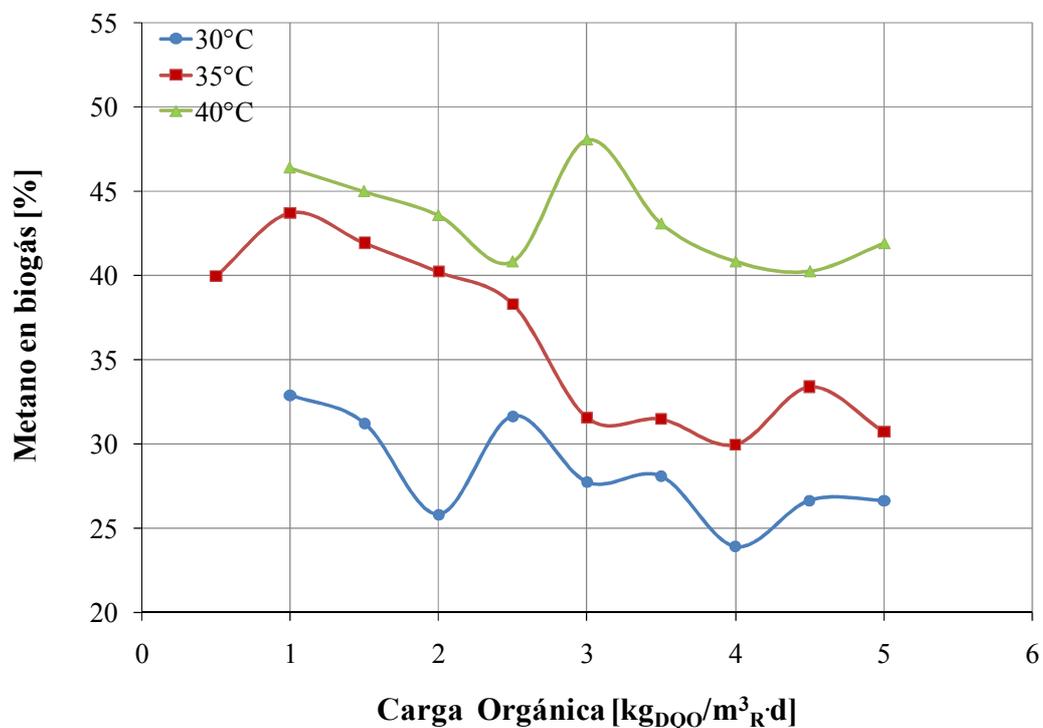


Figura 4.14: Porcentaje de metano en el biogás producido

Los rangos óptimos de concentración de metano en el biogás se encuentran entre 60 y 70% [25]. Como se observa en la Figura 4.14 el porcentaje de metano obtenido está por debajo del 50%. Esta baja concentración es producto de la gran cantidad de ácidos grasos volátiles y del alto consumo de NaHCO₃, como se muestra en la Figura 4.9. Sin embargo, se puede establecer claramente que el aumento en la temperatura tiene un efecto positivo en la composición del biogás. A temperaturas altas, hay mayor degradación de la materia orgánica y un incremento en la producción de metano como se presenta en la Figura 4.15.

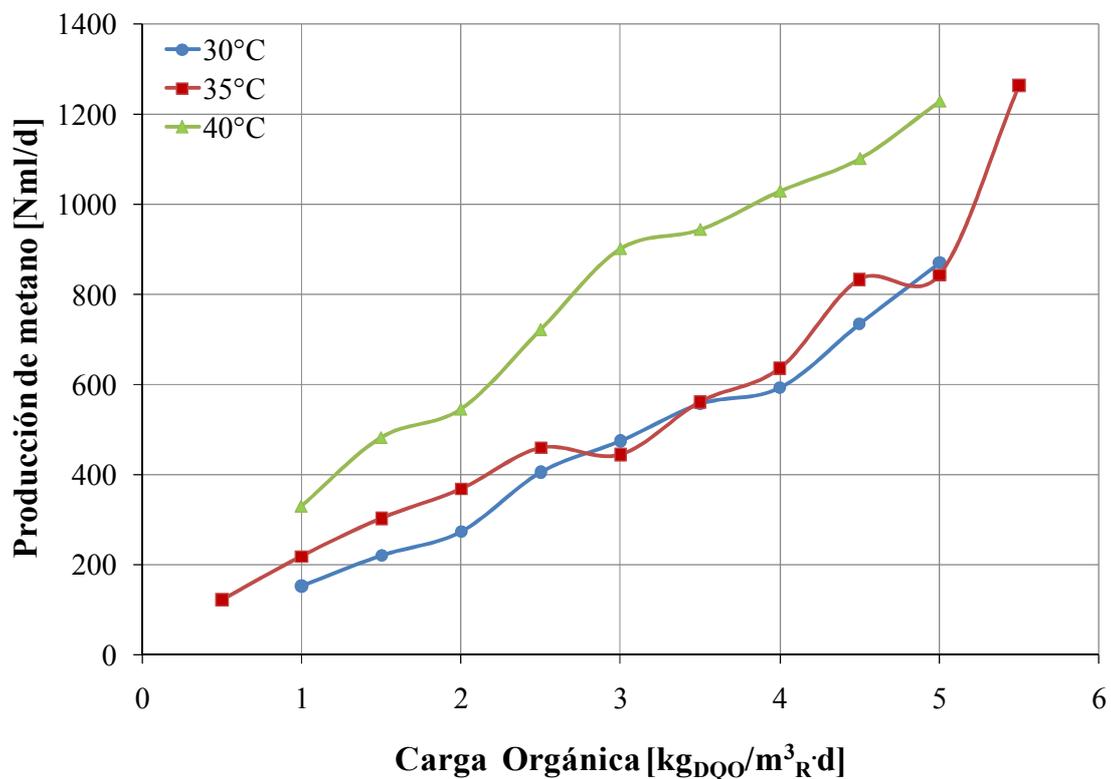


Figura 4.15: Producción de metano a diferentes cargas orgánicas

En la Figura 4.16 se observa el incremento en el porcentaje de metano al utilizar una solución amortiguadora diferente al bicarbonato de sodio. Con el hidróxido de sodio se reduce la cantidad de dióxido de carbono pues los iones OH^- al reaccionar con el CO_2 ayudan a mantener el equilibrio del sistema

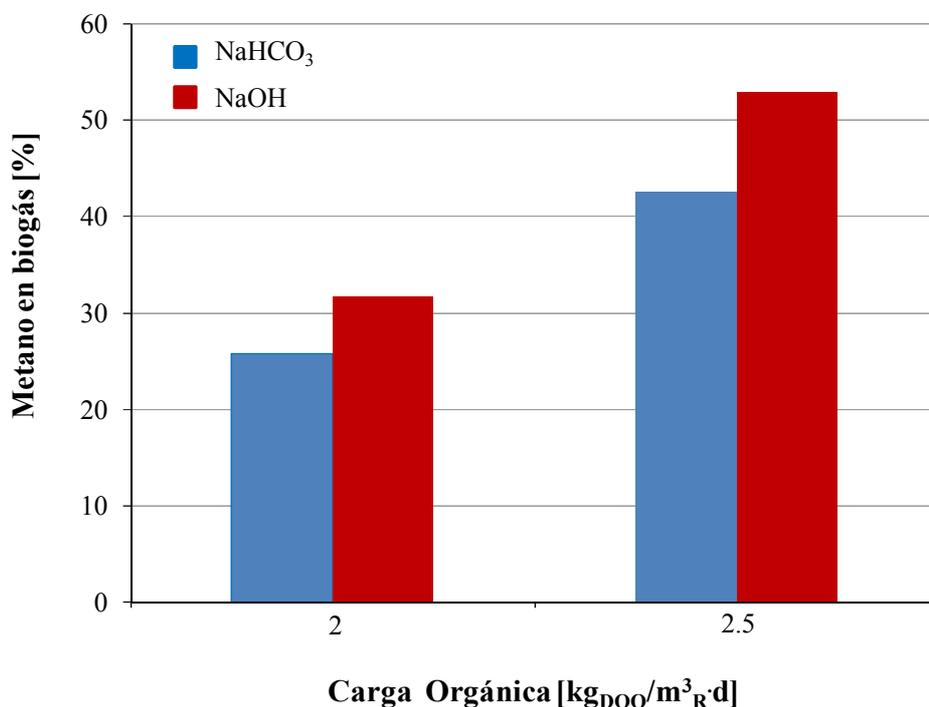


Figura 4.16: Comparación porcentaje de metano en biogás utilizando diferentes soluciones amortiguadoras

De igual manera se realizaron análisis diarios de TS, oTS, SS y VSS a la mezcla reactiva para determinar su efecto en la producción de biogás. En las Figura 4.17-4.20 se van a presentar las curvas para los experimentos a 30 y 40°C en forma demostrativa. Se observa un patrón ascendente en la concentración de los sólidos, tanto los totales como los suspendidos, con el incremento de la carga orgánica. La generación de biogás se ve estrechamente relacionada con la cantidad de sólidos presentes puesto que éstos actúan como lechos donde los distintos microorganismos pueden adherirse, formar colonias y reproducirse. Una población bacteriana más grande implica una mayor producción de biogás.

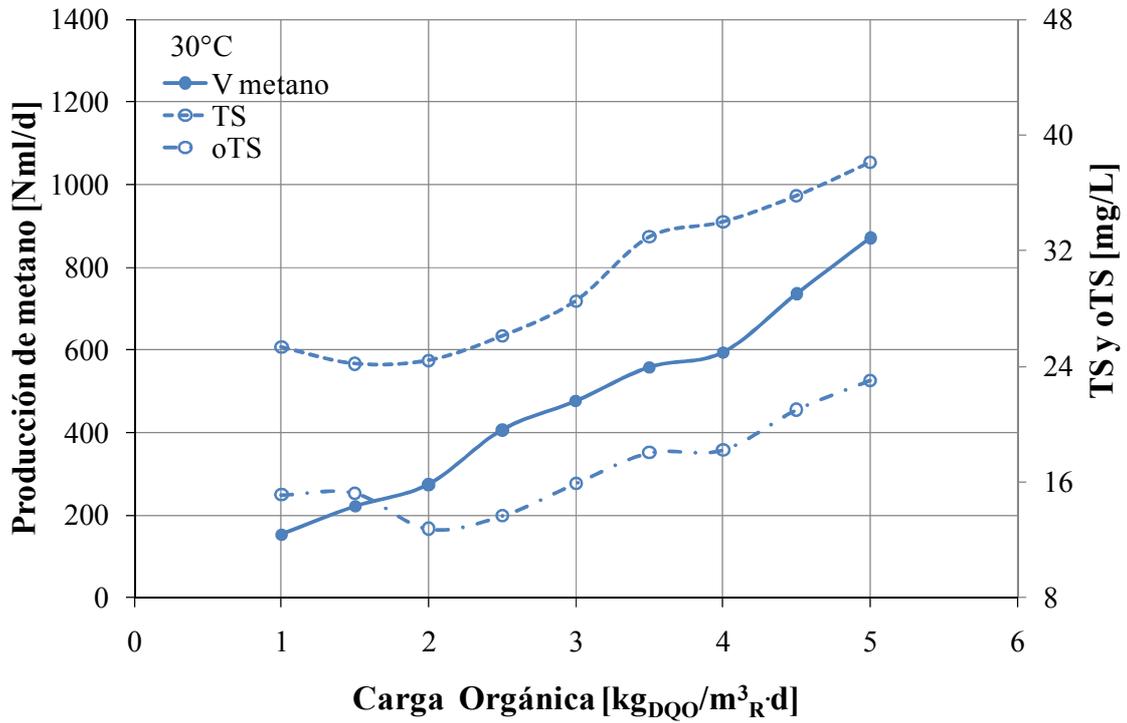


Figura 4.17: TS y oTS de la mezcla reactiva a 30°C

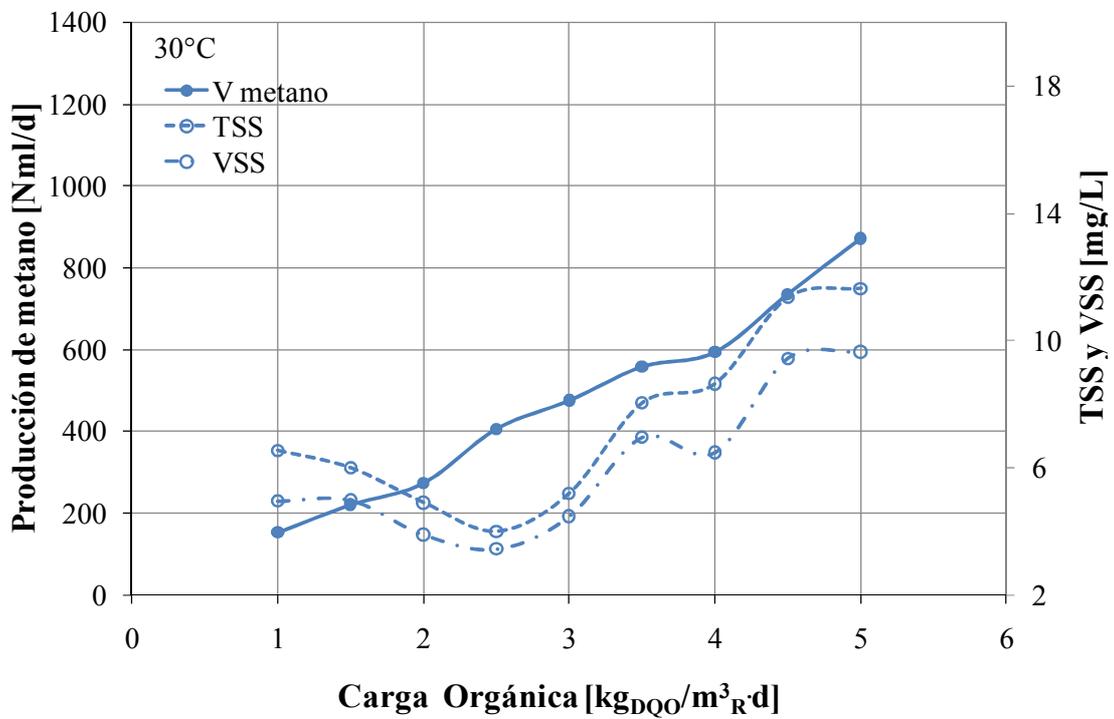


Figura 4.18: TSS y VSS de la mezcla reactiva a 30°C

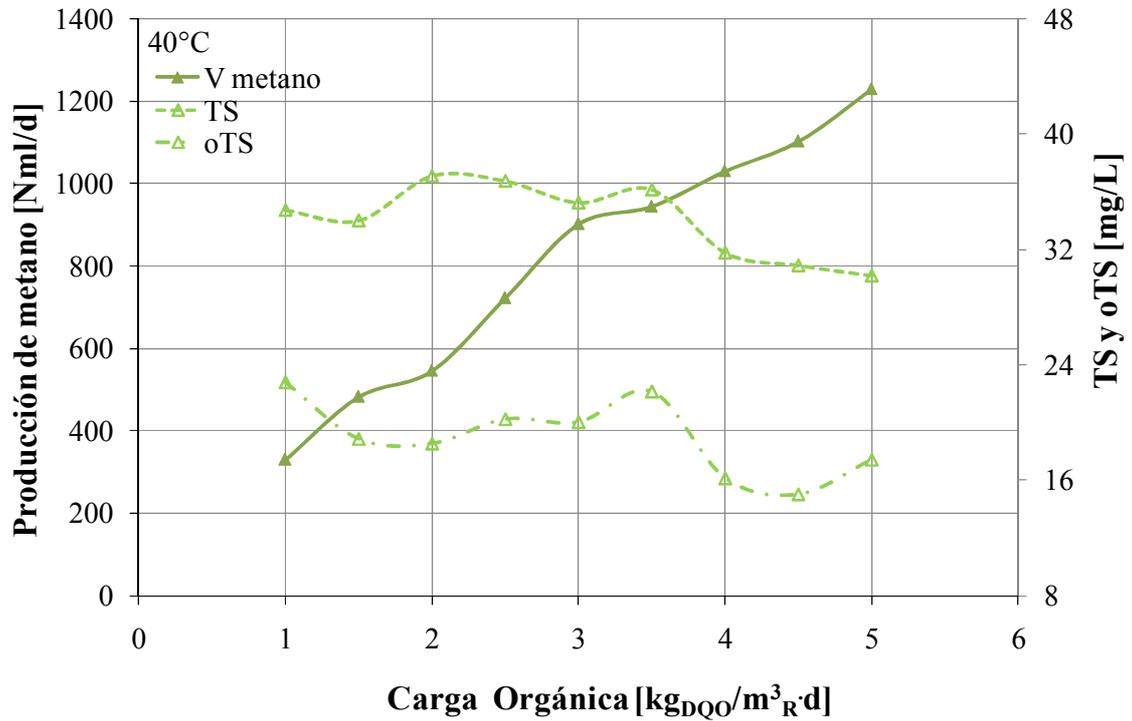


Figura 4.19: TS y oTS de la mezcla reactiva a 40°C

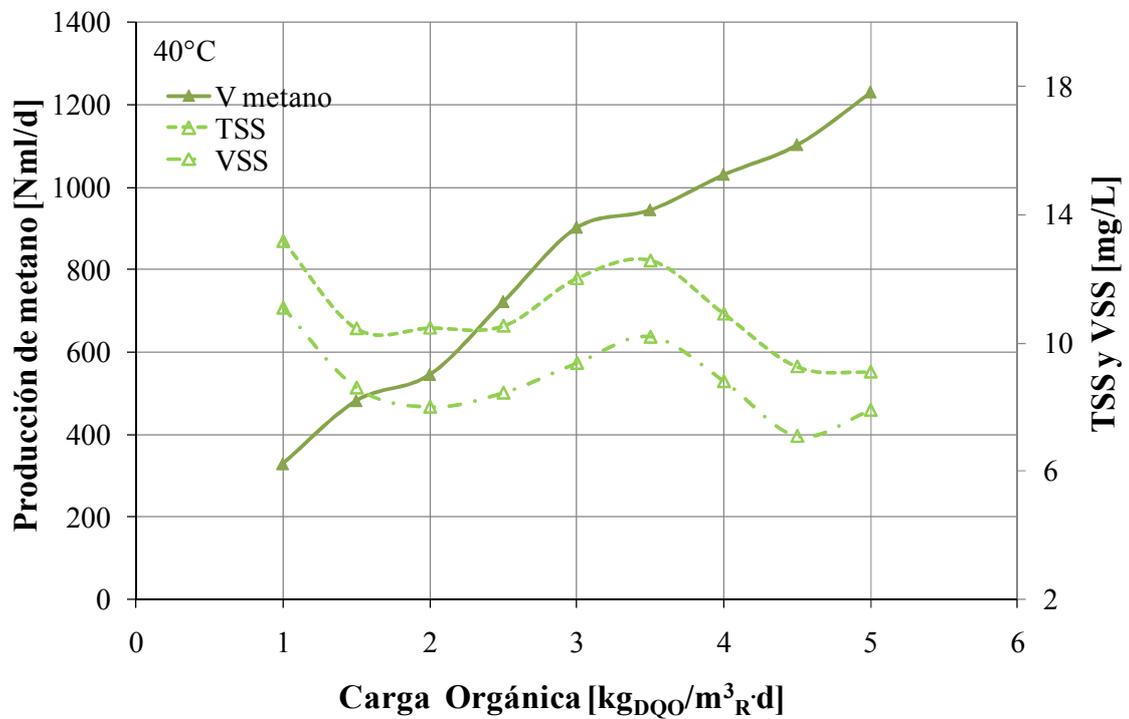


Figura 4.20: TSS y VSS de la mezcla reactiva a 40°C

4.3.2 Evaluación de resultados de la investigación del proceso de biodigestión anaerobia

La primera fase de experimentos permitió obtener la mezcla óptima para la producción de biogás a partir de desechos agroindustriales y estiércol vacuno. La mezcla al 90% de desechos orgánicos vegetales es la más eficiente en términos de generación de biogás. Una vez conocida la relación óptima entre el material orgánico vegetal y animal, se procede a la variación del porcentaje de agua. Con dichos ensayos se establece que un contenido del 55% de agua en la mezcla reactiva maximiza la producción de biogás.

Una vez conseguidos los resultados en régimen discontinuo se procede con la segunda fase del proyecto, la optimización del proceso de biodigestión anaerobia. La preparación de la mezcla reactiva inicial del reactor semi-continuo se basa en los porcentajes de desechos orgánicos vegetales, estiércol y agua determinados anteriormente. La operación del reactor implica el control de los diversos parámetros como temperatura y pH.

Los experimentos se dividieron en tres etapas, cada una de ellas a una temperatura distinta, durante las cuales se incrementa la carga orgánica diaria alimentada al reactor mientras se reduce el tiempo de residencia. Figura 4.21 se observa como la producción de metano varía linealmente con la carga suministrada al reactor. De igual manera, se establece la dependencia directamente proporcional de la generación de metano con la temperatura.

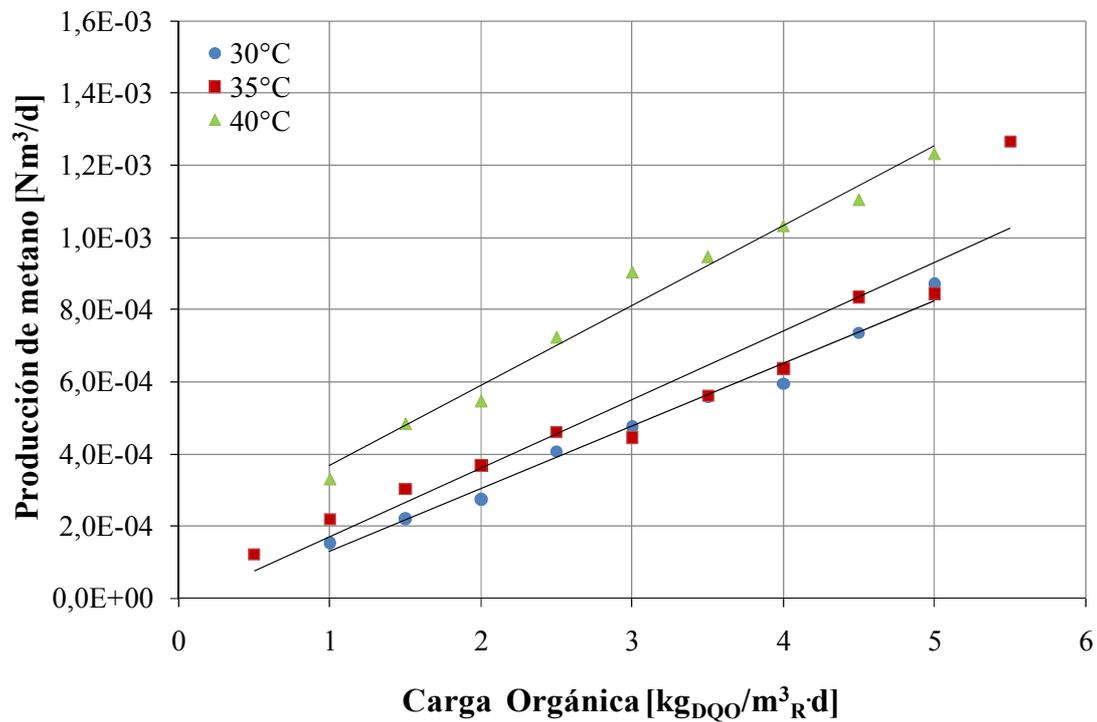


Figura 4.21: Producción de metano en función de la carga orgánica a diferentes temperaturas

En la Figura 4.22 se presenta la producción de metano relacionada con la variación de la DQO de la mezcla reactiva. Debido a que no toda la materia orgánica alimentada es degradada se genera acumulación de la DQO, por lo que la concentración de DQO dentro del reactor aumenta.

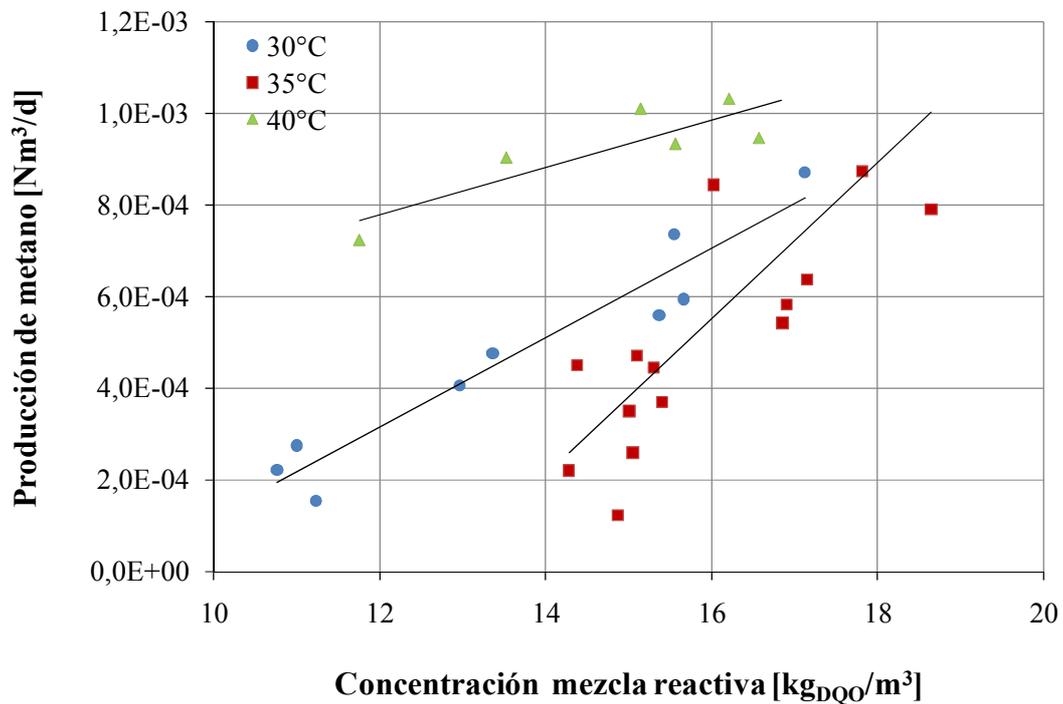


Figura 4.22: Producción de metano vs Concentración de la mezcla reactiva

En las Figura 4.23 y Figura 4.24 se presenta la producción específica de biogás y de metano, respectivamente, en base a la carga orgánica diaria alimentada al reactor y de acuerdo a la DQO removida en el proceso. En la Figura 4.25 se muestra la eficiencia del proceso y en la Figura 4.26, la remoción de DQO por volumen de reactor a distintas cargas orgánicas suministradas diariamente.

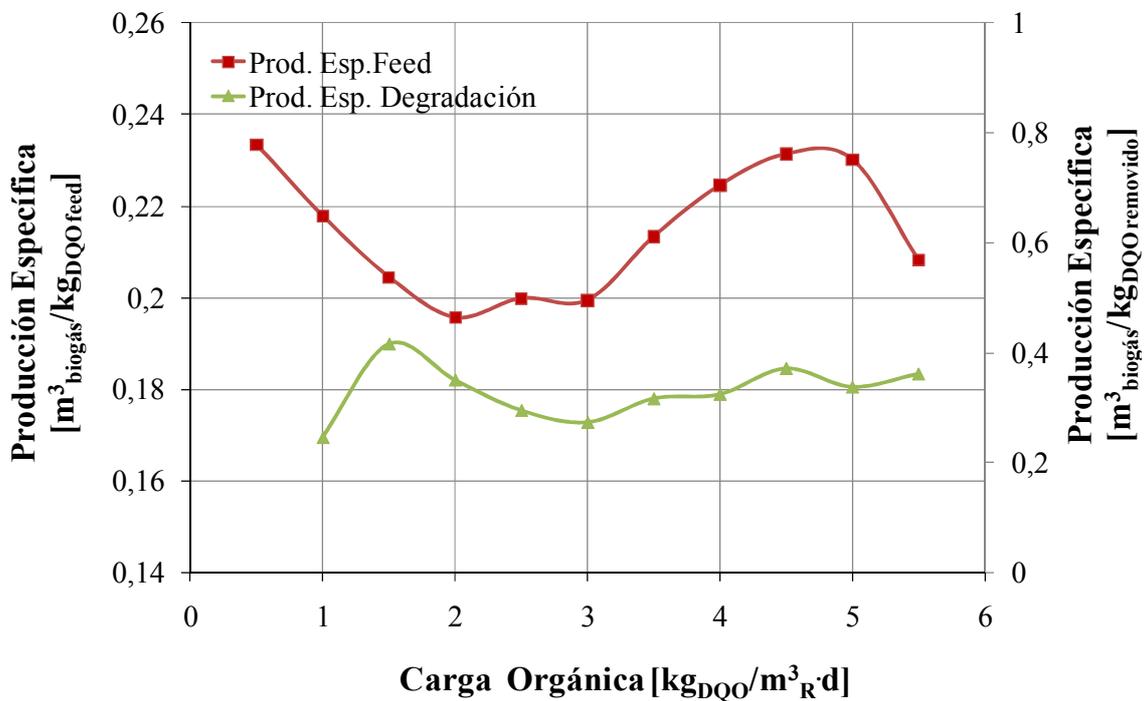


Figura 4.23: Producción específica de biogás a distintas cargas orgánicas a 35°C

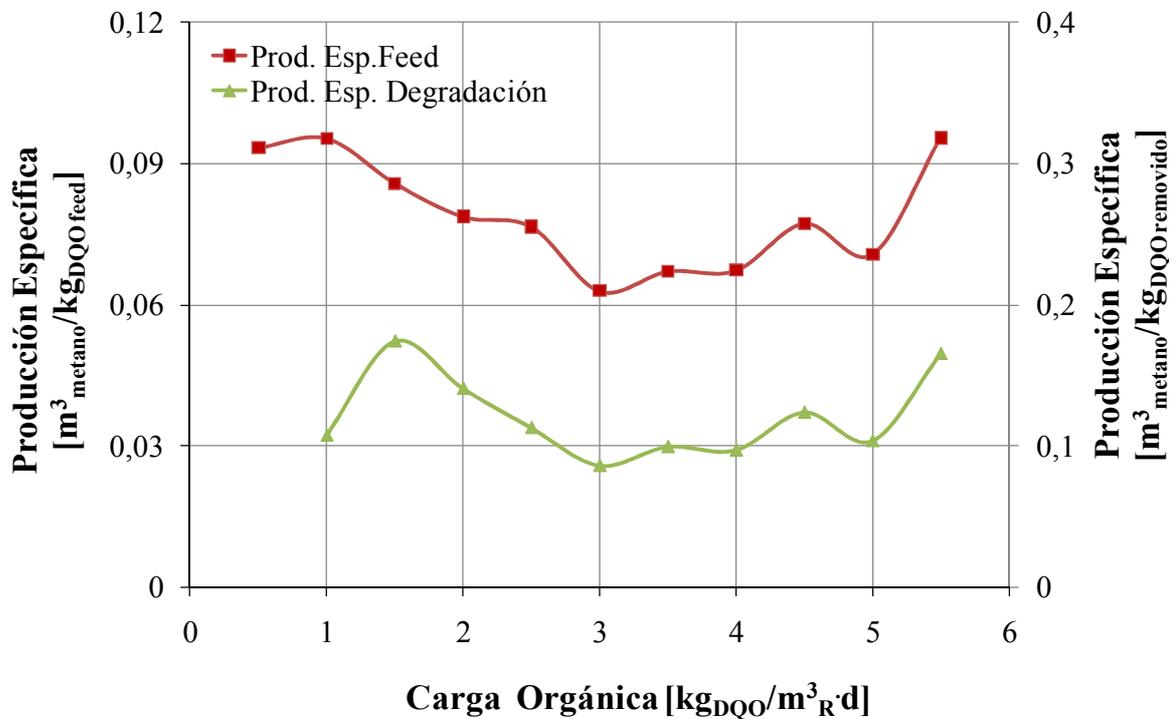


Figura 4.24: Producción específica de metano a distintas cargas orgánicas a 35°C

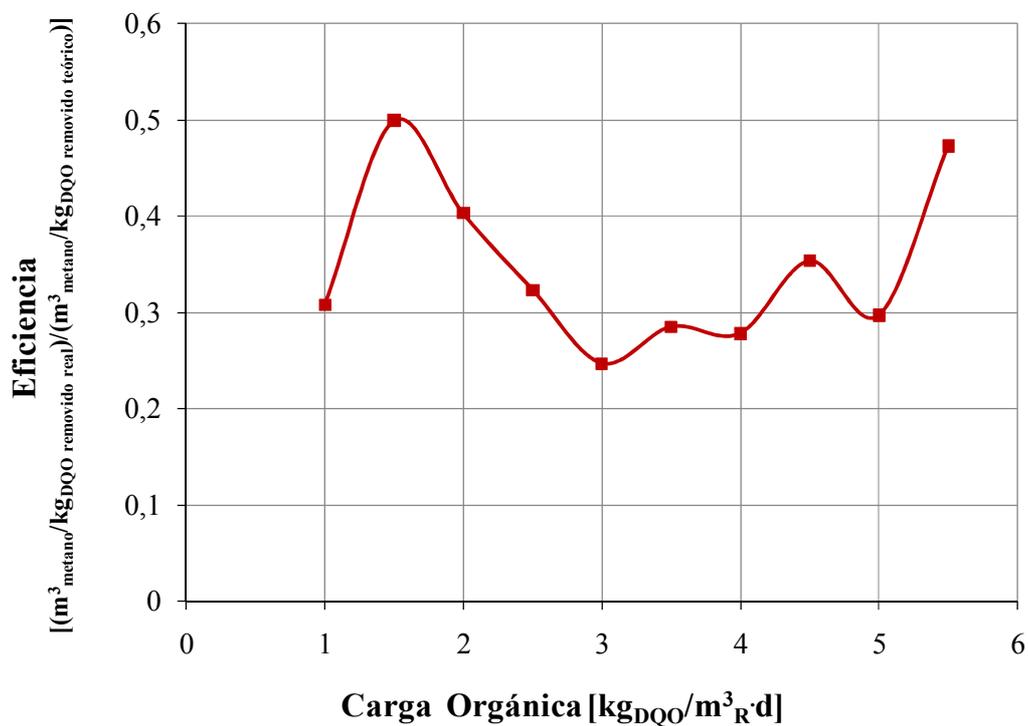


Figura 4.25: Eficiencia de remoción para distintas cargas orgánicas a 35°C

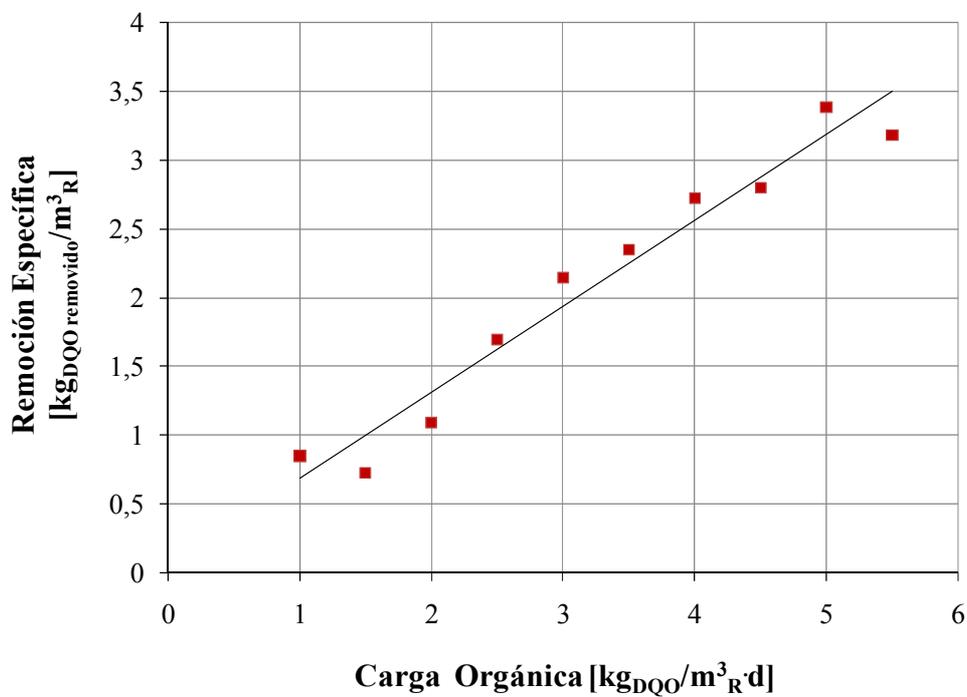


Figura 4.26: Remoción específica a distintas cargas de orgánicas a 35°C

En la Figura 4.23 se observa que la producción específica máxima de biogás por kilogramo de DQO alimentado es $0.23 \frac{\text{m}^3_{\text{biogás}}}{\text{kg}_{\text{DQO feed}}}$ cuando la carga es $4.5 \frac{\text{kg}_{\text{DQO}}}{\text{m}^3_{\text{R}} \cdot \text{d}}$ con un tiempo de residencia de 10 días, mientras que la máxima producción específica de biogás por kilogramo de DQO removido es de $0.38 \frac{\text{m}^3_{\text{biogás}}}{\text{kg}_{\text{DQO removido}}}$ para la misma carga orgánica alimentada. De la Figura 4.24 se obtiene que la máxima producción específica de metano por kilogramo de DQO removido es $0.17 \frac{\text{m}^3_{\text{CH}_4}}{\text{kg}_{\text{DQO removido}}}$ comparado con la producción teórica de metano de $0.35 \frac{\text{m}^3_{\text{CH}_4}}{\text{kg}_{\text{DQO degradado}}}$. Esto nos indica una eficiencia máxima en la remoción de la DQO para las distintas cargas orgánicas de $0.47 \frac{\text{m}^3_{\text{CH}_4}/\text{kg}_{\text{DQO removido real}}}{\text{m}^3_{\text{CH}_4}/\text{kg}_{\text{DQO removido teórico}}}$ para una carga de $5.5 \frac{\text{kg}_{\text{DQO}}}{\text{m}^3_{\text{R}} \cdot \text{d}}$ tal como se muestra en la Figura 4.25. En la Figura 4.26 se aprecia la tendencia lineal de remoción específica de DQO con el incremento de la carga orgánica. La máxima remoción de $3.4 \frac{\text{kg}_{\text{DQO removido}}}{\text{m}^3_{\text{R}}}$ se alcanza con una carga igual a $5 \frac{\text{kg}_{\text{DQO}}}{\text{m}^3_{\text{R}} \cdot \text{d}}$.

De los resultados obtenidos se establece que existe un rango óptimo para a la alimentación del reactor entre $4.5 \frac{\text{kg}_{\text{DQO}}}{\text{m}^3_{\text{R}} \cdot \text{d}}$ y $5.5 \frac{\text{kg}_{\text{DQO}}}{\text{m}^3_{\text{R}} \cdot \text{d}}$ con los cuales se alcanza un 50% de eficiencia en la remoción de la DQO.

4.4 Determinación de la cinética del proceso

El tratamiento de los datos cinéticos obtenidos en el desarrollo de los distintos experimentos se basa en el método diferencial detallado en el apartado 2.1.2 ya que se tienen datos suficientes para construir la ecuación cinética. En primer lugar se determina la relación entre la velocidad de reacción, expresada como la producción específica de biogás $\left[\frac{\text{m}^3_{\text{biogás}}}{\text{m}^3_{\text{R}} \cdot \text{d}} \right]$ o transformada en cantidad de DQO degradada por volumen de reactor y día $\left[\frac{\text{kg}_{\text{DQO degradado}}}{\text{m}^3_{\text{R}} \cdot \text{d}} \right]$ utilizando el valor teórico de producción específica de

Resultados y Discusión

$0.35 \frac{\text{m}^3 \text{CH}_4}{\text{kgDQO degradado}}$, y la variación de la concentración. Posteriormente, se establece la relación de la velocidad de reacción con la temperatura.

Los datos experimentales encontrados para cada una de las temperaturas de operación se ajustaron de acuerdo a la ecuación linealizada de la ley de potencia.

$$\log(-R_A) = \log(k_A) + n \cdot \log(C_A)$$

Ecuación 4.1

donde:

R_A :	Velocidad de producción de biogás expresada como velocidad de degradación	$\left[\frac{\text{kgDQO degradado}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}} \right]$
k_A :	Constante cinética de velocidad de degradación	$\left[\left(\frac{\text{kgDQO degradado}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}} \right)^{1-n} \cdot \text{d}^{-1} \right]$
n :	Orden global de reacción	$[-]$
C_A :	Concentración de mezcla reactiva	$\left[\frac{\text{kgDQO}}{\text{m}^3} \right]$

En la Figura 4.27 se observa el ajuste de los datos experimentales a la ecuación linealizada de la velocidad de reacción a 30, 35 y 40°C. El R^2 cercano a 1 para los experimentos a 30 y 35°C nos indica un ajuste satisfactorio a la ecuación cinética. Para los ensayos a 40°C, en cambio, existen muchas variaciones en la determinación de la DQO, por lo que los datos no se ajustan de manera eficiente a la recta. Sin embargo, el valor de las pendientes en cada una de las rectas se encuentra en el mismo rango obteniéndose consistencia en el orden de la reacción, siendo éste igual a 2.6. Los valores de las constantes cinéticas se presentan en la Tabla 4.4.

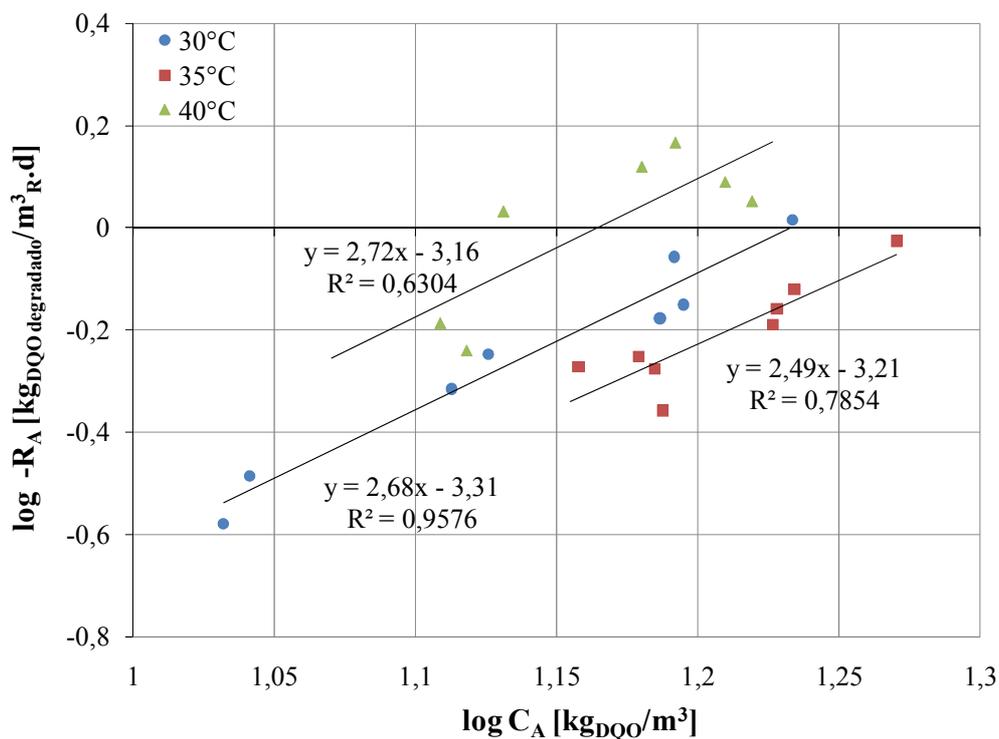


Figura 4.27: Ajuste a la ley de potencia a diferentes temperaturas

Tabla 4.4: Constantes cinéticas obtenidas a diferentes temperaturas utilizando la ley de potencia

Temperatura [°C]	k_A $\left[\left(\frac{\text{kgDQO degradado}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}} \right)^{1-n} \cdot \text{d}^{-1} \right]$
30	4.953×10^{-4}
35	6.037×10^{-4}
40	6.896×10^{-4}

La obtención de las constantes cinéticas a distintas temperaturas permite determinar la energía de activación y el factor pre-exponencial para el proceso de biodegradación anaerobia de desechos agroindustriales, de acuerdo con la ecuación de Arrhenius linealizada. En la Figura 4.28 se grafica esta ecuación.

$$\ln(k_A) = \ln(k_{0A}) - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Ecuación 4.2

En base a la ecuación presentada en la Figura 4.28 se obtiene que la energía de activación, E_A , para la digestión anaerobia de desechos agroindustriales es $25.89 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ con un factor pre-exponencial, k_{0A} , de $15.98 \left(\frac{\text{kgDQO degradado}}{\text{m}_R^3 \cdot \text{d}} \right)^{1-n} \cdot \text{d}^{-1}$. Aunque la energía de activación encontrada es un poco baja, otros estudios reportan valores similares de $23.91 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ [26].

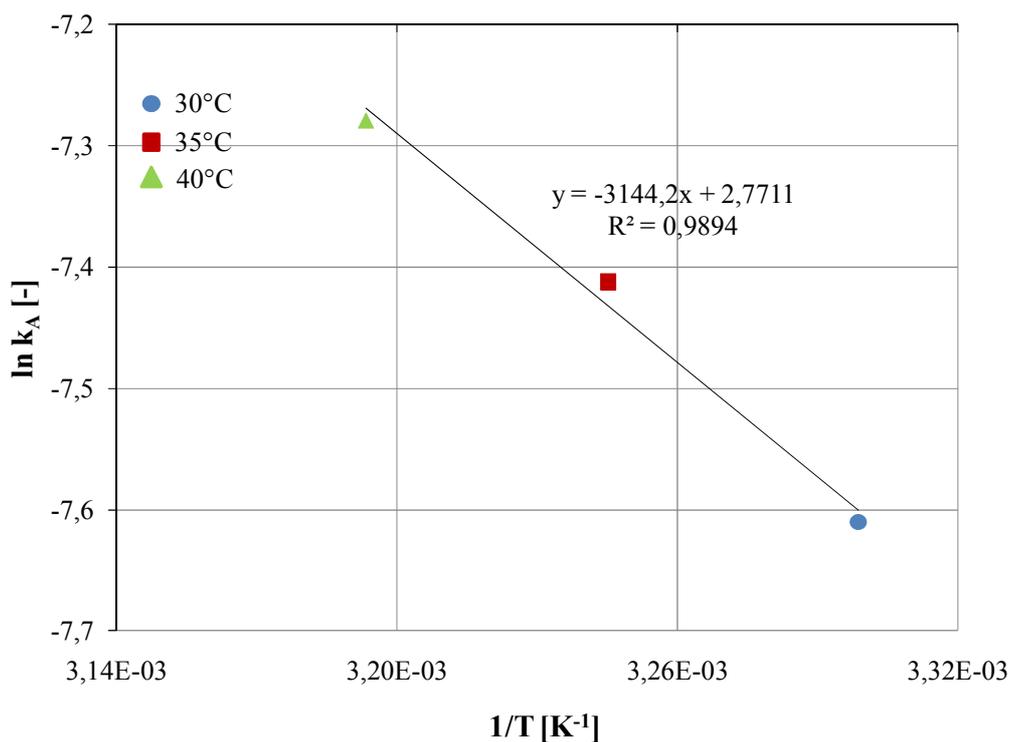


Figura 4.28: Ajuste a la ecuación de Arrhenius para encontrar la energía de activación

Resultados y Discusión

En la Figura 4.29 se observa el ajuste de los datos experimentales, obtenidos a las distintas temperaturas, a la ecuación linealizada de la cinética hiperbólica (Ecuación 4.3).

$$\frac{C_A}{-R_A} = \frac{k_h}{k'} + \frac{1}{k'} C_A$$

Ecuación 4.3

donde:

R_A :	Velocidad de producción de biogás expresada como velocidad de degradación	$\left[\frac{\text{kg}_{\text{DQO degradado}}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}} \right]$
C_A :	Concentración de mezcla reactiva	$\left[\frac{\text{kg}_{\text{DQO}}}{\text{m}^3} \right]$
k_h :	Constante cinética en reacción compleja	$\left[\frac{\text{kg}_{\text{DQO}}}{\text{m}^3} \right]$
k' :	Constante cinética en ley hiperbólica	$\left[\frac{\text{kg}_{\text{DQO}}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}} \right]$

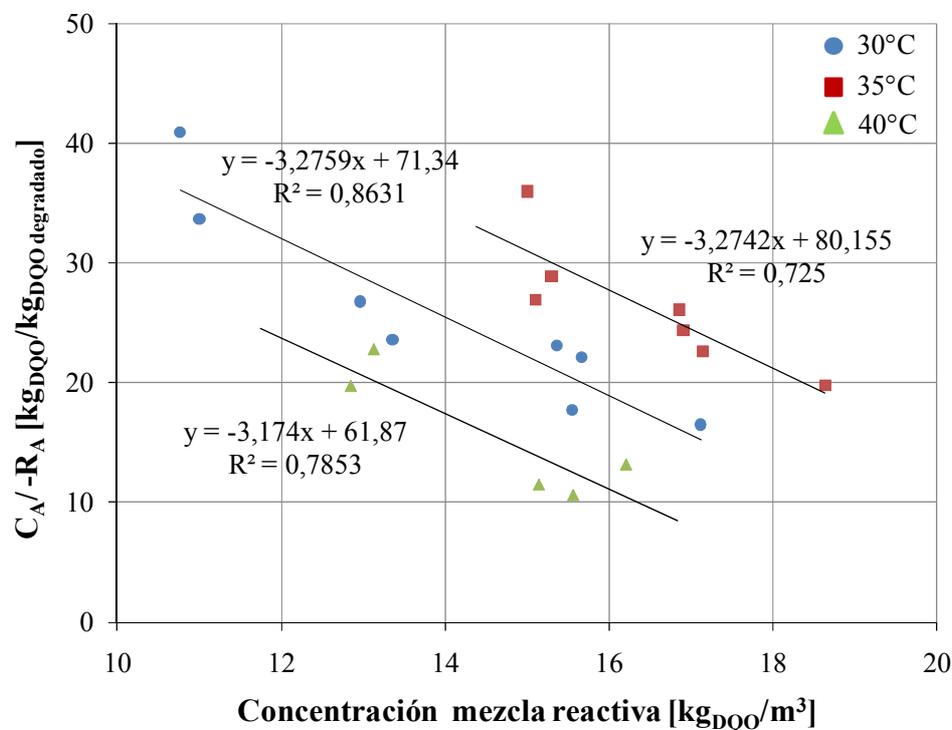


Figura 4.29: Ajuste a una cinética hiperbólica a diferentes temperaturas

El valor de R^2 indica que los datos experimentales se ajustan de manera cercana a la ley hiperbólica. En la Tabla 4.5 se detallan los valores de las constantes k_h y k' , calculadas en base a las ecuaciones presentadas en la Figura 4.29.

Tabla 4.5: Constantes cinéticas obtenidas a diferentes temperaturas utilizando la ley hiperbólica

Temperatura [°C]	k_h [$\frac{\text{kgDQO}}{\text{m}^3}$]	k' [$\frac{\text{kgDQO}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}}$]
30	-21.777	-0.3053
35	-24.481	-0.3054
40	-19.493	-0.3151

4.5 Determinación de la ecuación de la velocidad de reacción

Mediante la ley de potencia y la ecuación de Arrhenius es posible determinar el orden global de la reacción así como las distintas constantes y la energía de activación para el proceso de biodigestión anaerobia de desechos agroindustriales. La ecuación cinética teórica está definida como:

$$-R_{A,\text{teórico}} = k_{0A} e^{-\frac{E_A}{RT}} C_A^n$$

Ecuación 4.4

También es posible determinar la ecuación cinética teórica para este proceso utilizando la ley hiperbólica. Esta ecuación está definida como:

$$-R_{A,\text{teórico}} = \frac{k' C_A}{k_h + C_A}$$

Ecuación 4.5

En la Tabla 4.6 y Tabla 4.7 se describen los parámetros de la ecuación de velocidad de reacción determinada a partir de la ley de potencia y la ley hiperbólica, respectivamente.

Tabla 4.6: Parámetros de la ecuación de velocidad de reacción utilizando la ley de potencia

Abreviatura	Descripción	Valor	Unidades
R_A	Velocidad de producción de biogás expresada como velocidad de degradación	-	$\left[\frac{\text{kgDQO degradado}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}} \right]$
C_A	Concentración de mezcla reactiva	-	$\left[\frac{\text{kgDQO}}{\text{m}^3} \right]$
k_{0A}	Factor pre-exponencial para velocidad de degradación	15.98	$\left[\left(\frac{\text{kgDQO degradado}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}} \right)^{1-n} \cdot \text{d}^{-1} \right]$
E_A	Energía de activación	25.89	$\left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$
n	Orden global de reacción	2.6	$[-]$
R	Constante universal de los gases	8.314×10^{-3}	$\left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right]$
T	Temperatura	-	$[-]$

Tabla 4.7: Parámetros de la ecuación de velocidad de reacción utilizando la ley hiperbólica

Abreviatura	Descripción	30°C	35°C	40°C	Unidades
R_A	Velocidad de producción de biogás expresada como velocidad de degradación	-	-	-	$\left[\frac{\text{kgDQO degradado}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}} \right]$
C_A	Concentración de mezcla reactiva	-	-	-	$\left[\frac{\text{kgDQO}}{\text{m}^3} \right]$
k_h	Constante cinética en reacción compleja	-21.777	-24.481	-19.493	$\left[\frac{\text{kgDQO}}{\text{m}^3} \right]$
k'	Constante cinética en ley hiperbólica	-0.3053	-0.3054	-0.3151	$\left[\frac{\text{kgDQO}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}} \right]$

Resultados y Discusión

Utilizando la Ecuación 4.4 y la Ecuación 4.5 se puede calcular el $-R_{A,teórico}$ para cada uno de los ensayos efectuados con las distintas cargas y a las diferentes temperaturas utilizando la ley de potencia y la ley hiperbólica. Estos valores pueden compararse con el $-R_{A,experimental}$ tal como se presenta en la Figura 4.30.

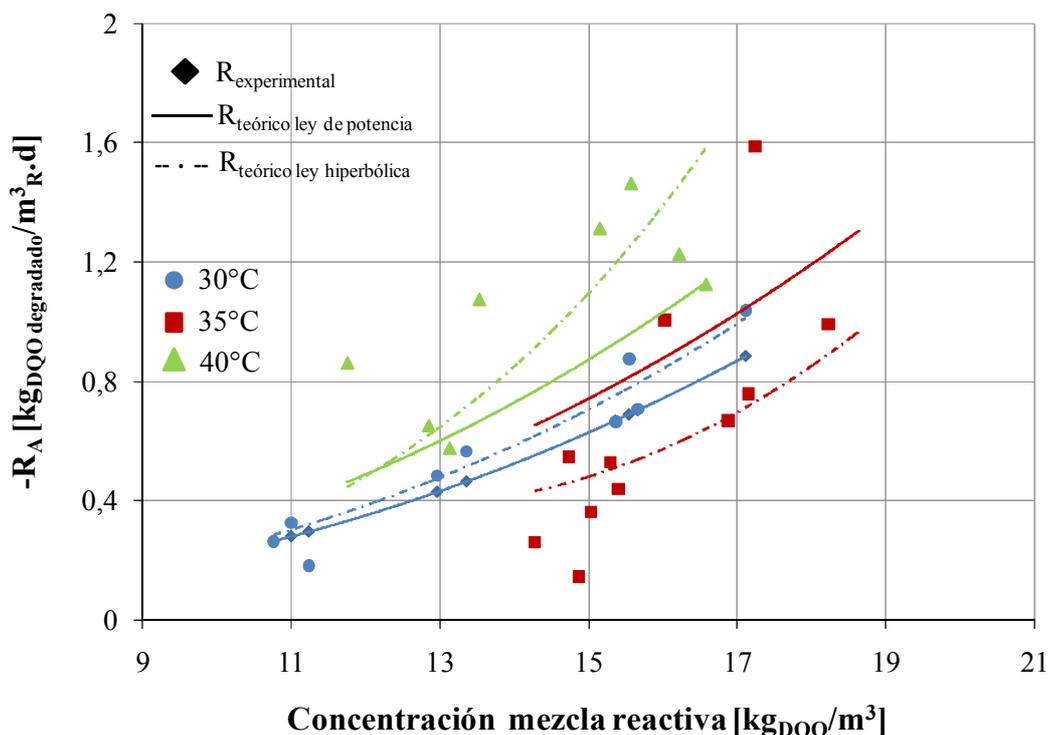


Figura 4.30: Comparación velocidad teórica con experimental

Se observa que para las distintas temperaturas los datos de $-R_{A,experimental}$ se ajustan mejor al $-R_{A,teórico}$ calculado con la ley hiperbólica que al $-R_{A,teórico}$ calculado con la ley de potencia. Los datos cinéticos a 35°C y 40°C presentan una mayor desviación debido a las variaciones significativas de la DQO dentro del reactor.

En la Figura 4.31 se comparan los datos de $-R_{A,teórico}$ con los de $-R_{A,experimental}$ con una tolerancia de $\pm 30\%$. Se puede apreciar que los datos calculados con los parámetros definidos a partir de la ley hiperbólica se ajustan de manera favorable dentro del rango establecido. En el caso de la ley de potencia hay muchas fluctuaciones.

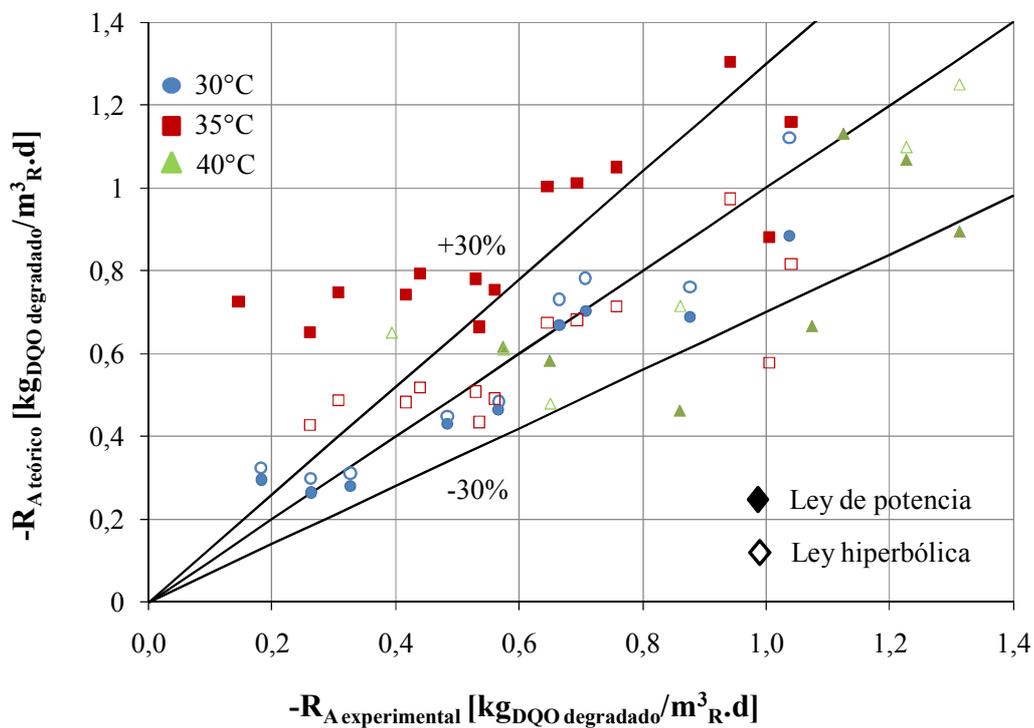


Figura 4.31: Relación velocidad experimental y teórica con tolerancia de $\pm 30\%$

El análisis de los datos experimentales establece que la velocidad para el proceso de biodegradación anaerobia de desechos agroindustriales se puede ajustar a la ley de potencia, siendo el orden global de reacción igual a 2.6. La energía de activación para el proceso es $25.89 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, lo que indica que la reacción no es sensible a la temperatura. Esto se comprueba con la variación poco significativa que existe en la producción de metano a las distintas temperaturas. Sin embargo, el análisis cinético indica un ajuste más favorable a la ley hiperbólica.

5 Conclusiones y Recomendaciones

En esta tesis se investiga el proceso de biodigestión anaerobia de desechos agroindustriales y estiércol vacuno en régimen discontinuo y semi-continuo. En la primera etapa se determina la mezcla óptima que maximiza la producción de biogás utilizando los reactores discontinuos. Durante estos experimentos se varía el porcentaje entre el desecho vegetal y animal y posteriormente la cantidad de agua. Los demás parámetros como temperatura, pH y agitación se mantuvieron constantes. Los resultados obtenidos establecieron que la mezcla reactiva óptima equivale al 45% de material orgánico, del cual el 90% corresponde a desecho orgánico vegetal y el 10% restante a estiércol vacuno.

Para la determinación de la cinética de biodegradación anaerobia de desechos agroindustriales se pone en marcha y se opera un reactor semi-continuo con control automático. Estos sistemas permiten el adecuado control de los parámetros de operación durante todo el proceso, asegurándose de esta forma las condiciones óptimas para el proceso metabólico que se lleva a cabo. Además se miden diariamente varios parámetros como pH, temperatura, consumo diario de la solución amortiguadora, DQO de la mezcla reactiva, ácidos grasos volátiles, TS, oTS, TSS, VSS, así como el biogás producido y su composición, los cuales son indicativos del avance y la estabilidad en la degradación anaerobia de los desechos orgánicos.

Los experimentos efectuados en régimen semi-continuo se basaron en el incremento paulatino de la carga orgánica alimentada y la disminución del tiempo de residencia a tres distintas temperaturas. La duración de cada uno de los experimentos depende de la estabilidad en la operación del reactor, medida de acuerdo a la producción diaria constante de biogás, la cual se alcanza entre tres a cinco días.

De los análisis a 35°C se obtienen los parámetros operacionales óptimos para llevar a cabo el proceso de biodigestión anaerobia. Se determina que la producción específica máxima de biogás por kilogramo de DQO alimentado es $0.23 \frac{\text{m}^3_{\text{biogás}}}{\text{kg}_{\text{DQO feed}}}$ cuando la carga es $4.5 \frac{\text{kg}_{\text{DQO}}}{\text{m}^3_{\text{R}} \cdot \text{d}}$ con un tiempo de residencia de 10 días, mientras que la máxima producción específica de

Conclusiones y Recomendaciones

biogás por kilogramo de DQO removido es de $0.38 \frac{\text{m}^3_{\text{biogás}}}{\text{kg}_{\text{DQO removido}}}$ para la misma carga orgánica alimentada. La máxima remoción de $3.4 \frac{\text{kg}_{\text{DQO removido}}}{\text{m}^3_{\text{R}}}$ se alcanza con una carga igual a $5 \frac{\text{kg}_{\text{DQO}}}{\text{m}^3_{\text{R}} \cdot \text{d}}$. La máxima producción específica de metano por kilogramo de DQO removido es $0.17 \frac{\text{m}^3_{\text{CH}_4}}{\text{kg}_{\text{DQO removido}}}$ comparado con la producción teórica de metano de $0.35 \frac{\text{m}^3_{\text{CH}_4}}{\text{kg}_{\text{DQO degradado}}}$. Esto nos indica una eficiencia máxima en la remoción de la DQO del 50% con una carga de $5.5 \frac{\text{kg}_{\text{DQO}}}{\text{m}^3_{\text{R}} \cdot \text{d}}$. Por lo tanto, el rango óptimo para la alimentación del reactor se encuentra entre $4.5 \frac{\text{kg}_{\text{DQO}}}{\text{m}^3_{\text{R}} \cdot \text{d}}$ y $5.5 \frac{\text{kg}_{\text{DQO}}}{\text{m}^3_{\text{R}} \cdot \text{d}}$.

Puesto que la cinética de reacción depende de la concentración y la temperatura, la fase experimental se dividió en dos etapas. En la primera, se determina la relación entre la velocidad de reacción, expresada como la producción específica de biogás $\left[\frac{\text{m}^3_{\text{biogás}}}{\text{m}^3_{\text{R}} \cdot \text{d}} \right]$ o transformada en cantidad de DQO degradada por volumen de reactor y día $\left[\frac{\text{kg}_{\text{DQO degradado}}}{\text{m}^3_{\text{R}} \cdot \text{d}} \right]$ y la variación de la concentración a una temperatura constante de 35°C. En la segunda, se realizan ensayos a 30°C y a 40°C para establecer la dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura.

Los datos cinéticos a las distintas temperaturas se ajustaron a la ley de potencia utilizando el método diferencial. De este análisis se determina que el orden global de reacción es 2.6. Mediante la ecuación de Arrhenius se establece que el factor pre-exponencial es $15.98 \left[\left(\frac{\text{kg}_{\text{DQO degradado}}}{\text{m}^3_{\text{R}} \cdot \text{d}} \right)^{1-n} \cdot \text{d}^{-1} \right]$ y la energía de activación es $25.89 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.

El ajuste de los datos cinéticos a la ley hiperbólica a las distintas temperaturas es satisfactorio. Su análisis determina que los valores de la constante k_h son $-21.78, -24.48$ y $-19.49 \frac{\text{kg}_{\text{DQO}}}{\text{m}^3}$ para 30, 35 y 40°C, respectivamente. Los valores de la constante k' son $-0.3053, -0.3054$ y $-0.3171 \frac{\text{kg}_{\text{DQO}}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}}$ para las mismas temperaturas.

Conclusiones y Recomendaciones

El estudio cinético a las distintas temperaturas permite observar tendencias en la producción de biogás. El porcentaje de metano en el biogás se incrementa levemente con el aumento en la temperatura, lo cual es un indicativo directo de la dependencia del proceso de biodegradación anaerobia con la temperatura, aunque no sea muy marcado.

Dentro de las recomendaciones más importantes se encuentra mantener los parámetros de operación constantes. Ligeros cambios en el pH así como en la temperatura provocan efectos negativos en el metabolismo bacteriano, especialmente el del consorcio metanogénico, el cual trabaja dentro de rangos muy estrechos de los parámetros mencionados.

Para los experimentos en régimen discontinuo se recomienda realizar ciertas modificaciones a los reactores, que permitan regular el pH durante los 21 días de operación, pues descensos bruscos en el pH en los primeros días provocan que el proceso de biodigestión anaerobia no culmine exitosamente.

La alimentación del reactor automático debe realizarse en lo posible de manera continua, de este modo se evitan cambios bruscos en la concentración de materia orgánica dentro del reactor y se permite que el proceso de biodigestión se lleve a cabo de manera eficiente.

Se recomienda trabajar con una solución amortiguadora distinta a la de bicarbonato de sodio, debido a su equilibrio con el dióxido de carbono. La utilización de hidróxido de sodio por ejemplo, genera un porcentaje más alto de metano en el biogás.

Los métodos analíticos utilizados deben ser más precisos. Para el análisis cuantitativo del biogás así como de los ácidos grasos volátiles se recomienda utilizar cromatografía gaseosa.

6 Bibliografía y Fuentes de Información

- 1 **Guillén García, Jacinto.** *Las Energías Renovables.* Revista Universidad-Verdad, Universidad del Azuay, 2002, No. 29. págs. 269-294.
- 2 **Wang, H., Tolvanen, K., Lehtomaki, A., Puhakka, J., Rintala, J.** *Microbial community structure in anaerobic co-digestion of grass silage and cow manure in a laboratory continuously stirred tank reactor.* Finland : s.n., July 30, 2009.
- 3 **Levenspiel, Octave.** *Ingeniería de las Reacciones Químicas.* España : Reverté, S.A., 1997.
- 4 **Fogler, Scott.** *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas.* México : Pearson Educación, 2008.
- 5 **Schuler, Michael L., Kargi, Fikret.** *Bioprocess Engineering.* 2nd. New York : Prentice Hall, 2009. págs. 57-104.
- 6 **Atkinson, B.** *Reactores Bioquímicos.* España : Reverté, S.A., 1986. págs. 195-210.
- 7 **Tiscareño Lechuga, Fernando.** *ABC para Comprender Reactores Químicos con Multireacción.* 1era Ed. México : Reverté S.A., 2008. págs. 85-134.
- 8 **Bender, Myron L., Brubacher, Lewis J.** *Catálisis y Acción Enzimática.* Barcelona : Reverté S.A., 1977. págs. 13-33.
- 9 **Harris, Gordon M.** *Cinética Química.* Barcelona : Reverté S.A., 1973. págs. 41-60.
- 10 **Romero Rojas, Jairo.** *Tratamiento de aguas residuales. Teoría y principios de diseño.* 1era Edición. Colombia : Panamericana Formas e Impresos, 2000. págs. 233-243.
- 11 **Tchobanoglous, George et al.** *Ingeniería de Aguas Residuales.* Madrid : MacGraw-Hill, 1995.
- 12 **Kiely, Gerard.** *Ingeniería Ambiental.* España : McGraw-Hill, 1999. págs. 763-842. Vol. II.
- 13 **Droste, Ronald L.** *Theory and Practice of Water an Watewater Treatments.* United States : John Wiley & Sons, Inc., 1997. págs. 622-669.
- 14 **Sewage.** *Handbook of Water and Wastewater Microbiology.* Great Britain : Elsevier, 2003. págs. 391-416.

- 15 **Donoso-Bravo, A., Retamal, C., Carballa, M., Ruiz-Filipp, F., Chamy, R.** *Influence of temperature on the hydrolysis, acidogenesis and methanogenesis in mesophilic anaerobic digestion: parameter identification and modeling application*. 60.1, s.l. : Water Science & Technology , 2009.
- 16 **Metcalf & Eddy, Inc.** *Wastewater Engineering, Treatment and Reuse*. 4th Edition. New York : McGraw-Hill, 2003.
- 17 **Ferrer, K., Seco, A.** *Tratamiento Biológico de Aguas Residuales*. México: Akfainega, 2008. págs. 41, 97 - 105.
- 18 **Dogue, R. et al.** *Solids Retention in Anaerobic Waste Treatment Systems*: Research Journal of Water Pollution Control Federation, Water Environment Federation, 1970, Vol. 42 No. 2, pp. R29-R46.
- 19 **DEV S8.**, 1985. *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser-, und Schlammuntersuchung*. Schlamm und Sedimente (Gruppe S); DIN 38414 Teil 8: Bestimmung des Faulverhaltens (S8); Beuth Verlag GmbH; Berlin. Con modificaciones AbfAbIV, Anhang 4, Nr. 2.6.4 – 2.6.11.
- 20 **Sawyer, Clair N., McCarty, Perry L. y Gene F. Parkin.** *Química para Ingeniería Ambiental*. 4ta Edición. Colombia : McGraw-Hill, 2000. págs. 589-595.
- 21 **Eaton, A., Clesceri L. and A. Greenberg.** *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 19th Edition. EEUU : APHA, AWWA, WEF, 2005.
- 22 **HACH COMPANY.** *Portable Datalogging Instrument Manual*. Loveland : HACH Company, 1999.
- 23 **Jenkins, S. Rod, Morgan, Joe, Zhang, Xiao.** *Measuring the Usable Carbonate Alkalinity of Operating Anaerobic Digesters*: Research Journal of Water Pollution Control Federation, Water Environment Federation, 1991, Vol. 62, No. 1, pp. 28-34.
- 24 **Borja, R. (1989)** *Control de reactores anaerobios: Parámetros y procedimientos*. Sevilla: Instituto de la grasa y derivados, 1989.
- 25 **Instituto de Investigaciones, Eléctricas.** *Digestores de desechos orgánicos*. Cuernavaca, México : Organización Latinoamericana de Energía, 1980. Vol. Boletín energético N°14.

26 **Ainara, Silvia et al.** *Influence of Temperature on Performance of an Anaerobic Sequencing Biofilm Batch Reactor with Circulation applied to Treatment of Low Strength Wastewater*: Humana Press Inc., 2006.